

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT
THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH**



CÔNG TRÌNH NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CẤP TRƯỜNG

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MỰC IN
CHẤM LƯỢNG TỬ ZnS:Mn NHẪM ỨNG DỤNG
TRÊN CÁC SẢN PHẨM IN BẢO MẬT**

MÃ SỐ: T2015 – 55TĐ



Tp. Hồ Chí Minh, tháng 03/2016

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT
THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH**

**BÁO CÁO TỔNG KẾT
ĐỀ TÀI KH&CN CẤP TRƯỜNG TRỌNG ĐIỂM**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MỰC IN
CHẤM LƯỢNG TỬ ZnS:Mn NHẪM ỨNG DỤNG
TRÊN CÁC SẢN PHẨM IN BẢO MẬT**

Mã số: T2015 – 55TD

Chủ nhiệm đề tài: ThS. Nguyễn Thành Phương

TP. HCM, 03 – 2016

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT
THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH
KHOA IN & TRUYỀN THÔNG**

**BÁO CÁO TỔNG KẾT
ĐỀ TÀI KH&CN CẤP TRƯỜNG TRỌNG ĐIỂM**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MỰC IN
CHẤM LƯỢNG TỬ ZnS:Mn NHẪM ỨNG DỤNG
TRÊN CÁC SẢN PHẨM IN BẢO MẬT**

Mã số: T2015 – 55TĐ

Chủ nhiệm đề tài: ThS. Nguyễn Thành Phương

TP. HCM, 03 – 2016

**DANH SÁCH NHỮNG THÀNH VIÊN THAM GIA ĐỀ TÀI
VÀ ĐƠN VỊ PHỐI HỢP CHÍNH**

STT	Họ tên	Đơn vị phối hợp
1	Nguyễn Thành Phương	Khoa In&TT

MỤC LỤC

DANH MỤC HÌNH	iv
DANH MỤC BẢNG	vii
CÁC CHỮ VIẾT TẮT	viii
THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU.....	ix
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ PHÁT SÁNG	6
1.1. Giới thiệu.....	6
1.2. Vật liệu có cấu trúc nano.....	9
1.3. Các chấm lượng tử	11
1.3.1. Mối quan hệ giữa cấu trúc và tính chất.....	12
1.3.2. Hiệu ứng giam giữ lượng tử.....	13
1.4. Quá trình hồi phục của các exciton.....	16
1.4.1. Quá trình hồi phục bức xạ.....	17
1.4.2. Quá trình hồi phục không bức xạ.....	21
1.5. Tính chất quang và các ứng dụng của vật liệu ZnS	22
1.5.1. Chấm lượng tử II-VI	22
1.5.2. Các chấm lượng tử ZnS	23
CHƯƠNG 2. TỔNG QUAN VỀ IN BẢO MẬT VÀ CÁC THÀNH PHẦN CƠ BẢN CỦA MỰC IN	26
2.1. Tổng quan về in bảo mật.....	26
2.1.1. Mực in lốm.....	27
2.1.2. Pigment dạng tinh thể lỏng có hình xoắn ốc.....	27
2.1.3. Mực phát quang, phát huỳnh quang và lân quang	28

2.1.4. Mực từ tính.....	30
2.1.5. Mực in metamerisic	30
2.1.6. Mực in có thể đọc bằng máy.....	30
2.1.7. Mực in thay đổi về quang học.....	31
2.1.8. Pigment pearlescent	32
2.1.9. Mực in đổi màu	33
2.1.10. Mực in quang tử	33
2.1.11. Mực in nhiệt sắc	35
2.1.12. Pigment huỳnh quang hồng ngoại.....	36
2.2. Cấu trúc và tính chất của mực in.....	36
2.2.1. Thành phần của mực in	36
2.2.2. Các yêu cầu và tính chất lưu biến của mực in.....	38
CHƯƠNG 3. CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP VÀ PHÂN TÍCH VẬT LIỆU CÓ CẤU TRÚC NANO	42
3.1. Các phương pháp hóa học.....	42
3.1.1. Phương pháp sol-gel.....	42
3.1.2. Phương pháp vi nhũ tương.....	43
3.1.3. Quá trình phân hủy dung dịch ở nhiệt độ cao	44
3.1.4. Phương pháp kết tủa hóa học	45
3.1.5. Một số phương pháp khác	46
3.2. Phương pháp vật lý	47
3.3. Các phương pháp phân tích vật liệu.....	47
3.3.1. Phổ nhiễu xạ tia X.....	47
3.3.2. Phổ hấp thụ UV-Vis.....	Error! Bookmark not defined.

3.3.3. Phổ quang phát quang	50
3.3.4. Phổ hồng ngoại FT-IR.....	52
3.3.5. Phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM).....	54
3.3.6. Phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)	57
3.3.7. Phổ nhiễu xạ năng lượng tia X (EDX).....	59
3.3.8. Đo độ nhớt.....	59
3.3.9. Đo sức căng bề mặt	60
CHƯƠNG 4. QUY TRÌNH THỰC NGHIỆM TỔNG HỢP CÁC CHÁM LƯỢNG TỬ ZnS PHA TẠP Mn – KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN.....	61
4.1.Hóa chất	61
4.2.Quy trình tổng hợp chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn bằng phương pháp kết tủa hóa học	61
4.3. Khảo sát theo tỷ lệ Zn/S	64
4.4. Khảo sát theo nồng độ Mn pha tạp	65
4.5. Khảo sát theo lượng chất bao PVA	70
4.6. Khảo sát phổ nhiễu xạ tia X	78
4.7. Phân tích ảnh SEM và phổ EDX.....	78
4.8. Khảo sát ảnh TEM.....	80
4.9. Quy trình tạo hệ keo ZnS:Mn ²⁺ và tiến hành in thử bằng phương pháp in lụa	81
CHƯƠNG 5. KẾT LUẬN VÀ HƯỚNG PHÁT TRIỂN ĐỀ TÀI	87
5.1. Kết luận	87
5.2. Hướng phát triển đề tài.....	88
TÀI LIỆU THAM KHẢO	89

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Sơ đồ vùng năng lượng.....	6
Hình 1.2. Sơ đồ minh họa (a) Quang phát quang, (b) Điện phát quang, (c) Phát quang cathod	8
Hình 1.3. Sơ đồ minh họa sự thay đổi mật độ trạng thái (DOS) theo sự thay đổi số lượng nguyên tử trong vật liệu.....	10
Hình 1.4. Các quá trình phát xạ và không phát xạ có thể xuất hiện trong quá trình phát quang.....	17
Hình 1.5. Sơ đồ minh họa (a) Phát huỳnh quang, (b) Phát lân quang.....	18
Hình 1.6. Phổ hấp thụ và quang phát quang mô tả dịch chuyển Stock	19
Hình 1.7. (a) Cấu trúc lập phương zince-blende và (b) Cấu trúc hexagonal wurtzite của ZnS	23
Hình 2.1. (a) Tính chất quang của tinh thể lỏng Cholesteric, (b) Pigment SecuVu được in lên lớp màng nhôm.....	28
Hình 2.2. Một số mẫu được in với mực in huỳnh quang.....	29
Hình 2.3. Hình ảnh in bằng mực in metameric	30
Hình 2.4. (a) Sự phản xạ ánh sáng của các tấm pigment thay đổi đặc tính quang học, (b) Cấu trúc của pigment thay đổi đặc tính quang học.....	32
Hình 2.5. Nguyên lý hoạt động của pigment pearlescent.....	33
Hình 2.6. Các tinh thể quang tử có đường kính khoảng 200 nm được nhúng trong các polymer hoạt động điện.....	34
Hình 2.7. Mực Elast-Ink.....	34

Hình 2.8. Các lon đồ uống được in bằng mực in nhiệt sắc bị kích thích bởi môi trường lạnh	35
Hình 2.9. Pigment huỳnh quang UV	36
Hình 3.1. Quy trình tổng hợp các chấm lượng tử CdSe ở nhiệt độ cao	45
Hình 3.2. Sơ đồ nhiễu xạ tia X bởi tinh thể.....	47
Hình 3.3. Sơ đồ nguyên lý đo phổ UV-vis	49
Hình 3.4. Cơ chế phát huỳnh quang	51
Hình 3.5. Nguyên lý đo phổ FT-IR	53
Hình 3.6. Cấu tạo của kính hiển vi điện tử quét.....	56
Hình 3.7. Cấu tạo của kính hiển vi điện tử truyền qua.....	58
Hình 4.1. Quy trình tổng hợp các chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn.....	62
Hình 4.2. Mô hình sự hình thành các mầm hạt ZnS do sự phản ứng liên tục giữa các ion Zn^{2+} và S^{2-} để hình thành hạt ZnS, (b) Sự tích tụ các ion Na^+ để hình thành lớp điện kép Stern trên bề mặt các hạt nano ZnS, lớp này tích điện dương sẽ hút các anion Ac^- để hình thành lớp khuếch tán ngăn chặn sự kết tủa	63
Hình 4.3. Phổ quang phát quang (PL) của các hạt nano ZnS với tỷ lệ Zn:S khác nhau	64
Hình 4.4. Các Qds ZnS pha tạp Mn với nồng độ khác nhau được phân tán trong môi trường nước	65
Hình 4.5. Phổ hấp thụ UV-Vis và năng lượng E_g của các hạt nano ZnS:Mn ²⁺ với nồng độ Mn pha tạp khác nhau	66
Hình 4.6. Sự phụ thuộc của E_g vào lượng Mn pha tạp	67

Hình 4.7. (a) Phổ quang phát quang (PL) của các hạt nano ZnS:Mn ²⁺ với tỷ lệ Mn ²⁺ khác nhau và (b) Sự phụ thuộc cường độ PL vào lượng Mn pha tạp	69
Hình 4.8. Cơ chế phát xạ của các hạt nano ZnS và ZnS:Mn ²⁺	70
Hình 4.9. Các Qds ZnS:Mn ²⁺ với nồng độ chất bao khác nhau được phân tán trong môi trường nước	70
Hình 4.10. Phổ hấp thụ UV-Vis và năng lượng Eg của các hạt nano ZnS:Mn ²⁺ với lượng chất bao PVA khác nhau.....	71
Hình 4.11. Sự phụ thuộc của kích thước hạt vào lượng chất bao PVA	72
Hình 4.12. (a) Phổ quang phát quang (PL) của các hạt nano ZnS:Mn ²⁺ với lượng chất bao PVA khác nhau và (b) Sự phụ thuộc cường độ PL vào lượng chất bao PVA	73
Hình 4.13. Sự phụ thuộc của cường độ PL vào thời gian phản ứng	74
Hình 4.14. Sự phụ thuộc của cường độ phổ PL vào quá trình lọc rửa mẫu	75
Hình 4.15. Phổ FT-IR của PVA, ZnS và ZnS:Mn ²⁺	77
Hình 4.16. Phổ XRD của các chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp Mn.....	78
Hình 4.17. Ảnh SEM của các chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn (4.34%) với thời gian rửa mẫu khác nhau.....	79
Hình 4.18. Phổ EDX của các mẫu Zns và ZnS:Mn ²⁺	80
Hình 4.19. (a) Ảnh TEM của các chấm lượng tử ZnS:Mn ²⁺ với thời gian tổng hợp khác nhau	80
Hình 4.20. Bột ZnS:Mn ²⁺ thu được sau quá trình rửa sạch.....	82
Hình 4.21. Bột ZnS:Mn ²⁺ phân tán trong các dung môi khác nhau	83
Hình 4.22. Quy trình tạo công thức mực in Qds ZnS:Mn ²⁺	83

Hình 4.23. (a) Phổ PL và (b) UV-Vis của công thức mực in Q.1	85
Hình 4.24. Ảnh TEM công thức mực Q.1	85
Hình 4.25. Mực in chấm lượng tử ZnS:Mn ²⁺ được in trên các loại vật liệu khác nhau bằng phương pháp in lụa.....	80

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Một số các tính chất của ZnS khi pha tạp các ion kim loại khác nhau	24
Bảng 2.1. Các đặc trưng của một số loại mực in khác nhau	40
Bảng 4.1. Chấm lượng tử ZnS được tổng hợp với các tỷ lệ Zn/S khác nhau.....	64
Bảng 4.2. Khảo sát theo nồng độ Mn pha tạp.....	65
Bảng 4.3. Kích thước hạt và năng lượng E _g của các chấm lượng tử ZnS và ZnS:Mn ²⁺	68
Bảng 4.4. Khảo sát theo lượng chất bao PVA	70
Bảng 4.5. Kích thước hạt và năng lượng E _g của các chấm lượng tử ZnS:Mn ²⁺ với lượng chất bao khác nhau	72
Bảng 4.6. Các đỉnh phổ FT-IR của PVA, PVA-ZnS và PVA-ZnS:Mn ²⁺	77
Bảng 4.7. Công thức mực in chấm lượng tử ZnS:Mn ²⁺	84

CÁC CHỮ VIẾT TẮT

PVA:	Poliviny Alcohol
QDs:	Quantum dots
TEM:	Transmission Electron Microscopy
FE-SEM:	<i>Field Emission</i> Scanning Electron Microscope
UV-Vis:	Ultraviolet - Visible
PL:	Photoluminescence
XRD:	X-ray Diffraction
EDX:	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
FT-IR:	Fourier Transform Infra-Red

Tp. HCM, ngày 05 tháng 11 năm 2015

THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

1. Thông tin chung:

- Tên đề tài:

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MỰC IN CHẤM LƯỢNG TỬ ZnS:Mn NHẪM ỨNG DỤNG TRONG CÔNG NGHỆ IN BẢO MẬT

- Mã số: T2015 – 55TD

- Chủ nhiệm: Nguyễn Thành Phương

- Cơ quan chủ trì: Đại học Sư phạm Kỹ thuật Thành phố Hồ Chí Minh

- Thời gian thực hiện: 12 tháng (từ tháng 01 năm 2015 đến tháng 12 năm 2015)

2. Mục tiêu:

- Xây dựng quy trình chế tạo chấm lượng tử ZnS pha tạp ion kim loại Mn bằng phương pháp kết tủa hóa học;
- Nghiên cứu cấu trúc, tính chất quang, hình thái học bề mặt của các chấm lượng tử ZnS:Mn.
- In thử các tem, nhãn phát quang (ở quy mô phòng thí nghiệm) trên cơ sở mực nano phát quang ZnS:Mn tổng hợp được;

3. Tính mới và sáng tạo:

- Các chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học trong môi trường nước được ứng dụng trong điều chế mực in (mực in chấm lượng tử) chống giả.
- Các chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺ có vùng phát xạ hẹp, vùng kích thích rộng và có độ bền quang hóa cao hơn so với các chất màu hữu cơ truyền thống.

4. Kết quả nghiên cứu:

- Tổng hợp thành công chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn bằng phương pháp đồng kết tủa.
- Khảo sát cấu trúc thông qua phổ nhiễu xạ tia X.
- Khảo sát tính chất quang của các chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn thông qua phương pháp đo phổ hấp thụ UV-Vis, quang huỳnh quang (PL).

- Khảo sát hình thái các chấm lượng tử thông qua phương pháp đo FESEM, TEM.
- Khảo sát thành phần các nguyên tố Zn, S, Mn thông qua phổ tán xạ năng lượng tia X.
- Khảo sát phổ FT-IR.
- Xây dựng công thức mực in chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺.

5. Sản phẩm:

- Hệ mực in chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺
- Các mẫu in thử
- Tài liệu tham khảo cho sinh viên

Trưởng Đơn vị
(ký, họ và tên, đóng dấu)

Chủ nhiệm đề tài
(ký, họ và tên)

INFORMATION ON RESEARCH RESULTS

1. General information:

Project title:

SYNTHESIS OF MANGANESE DOPED ZINC SULFIDE QUANTUM DOT INKS FOR SECURITY PRINTING

Code number: T2015– 55TD

Coordinator: Nguyen Thanh Phuong

Implementing institution: Ho Chi Minh City University of Technology and Education

Duration: from Jan/2015 to Dec/2015

2. Objectives:

- Successfully synthesized Mn doped ZnS quantum dots by chemical precipitation method.
- Structure, optical properties and morphology of the quantum dots were studied using different techniques.
- The quantum dot inks were printed on paper by screen printing.

3. Creativeness and innovativeness:

- The ZnS:Mn²⁺ semiconductor quantum dots were successfully synthesized via an aqueous method utilizing polyvinyl alcohol (PVA) as a capping agent.
- The quantum dot inks have a narrower emission band, broad excitation band and better photochemical stability in comparison to the traditional organic dyes.

4. Research results:

- The Mn doped ZnS quantum dots were successfully synthesized by chemical precipitation method.
- The quantum dots were characterized by X-Ray diffraction (XRD), Energy dispersive X-ray, Field Emission Scanning electron microscopy (FESEM), Transmission electron microscopy (TEM), UV-vis optical absorption, photoluminescence (PL), and Fourier Transform Infra-Red spectra.

5. Products:

- The ZnS:Mn²⁺ quantum dot inks
- Printed samples

6. Effects, transfer alternatives of reserach results and applicability:

- Basic research, reference for student.

MỞ ĐẦU

Các tinh thể bán dẫn hay còn gọi là các chấm lượng tử (Quantum dots) đã thu hút nhiều nhóm nghiên cứu trong những năm gần đây do các tính chất quang độc đáo và các ứng dụng tiềm năng của chúng trong các lĩnh vực như pin mặt trời, màn hình phẳng phát sáng, cảm biến, mực in bảo mật, quang xúc tác [4,6,8]. Hầu hết các chấm lượng tử được nghiên cứu là những vật liệu có chứa gốc Cd như CdS, CdSe, CdTe. Tuy nhiên, những chấm lượng tử này chứa ion kim loại nặng Cd có độc hại cao nên chúng không phù hợp với các ứng dụng liên quan đến sức khỏe con người và môi trường [4]. Vì thế, nhiều nhóm nghiên cứu đã đưa ra các phương pháp thực nghiệm để tổng hợp các chấm lượng tử không chứa các ion kim loại nặng như Cd.

Một trong số các vật liệu có tính chất quang độc đáo cũng như độ độc hại thấp so với các vật liệu trên đó là kẽm sulfide (ZnS), đây là vật liệu bán dẫn chuyển mức trực tiếp thuộc nhóm II – VI có năng lượng vùng cấm khoảng 3,6 eV tại nhiệt độ phòng [9], và bán kính Bohr exciton khoảng 2.5 nm. Vật liệu này có tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như các lớp phủ quang học, cảm biến quang học, màn hình quang điện, các vật liệu phát sáng [19], cũng như các ứng dụng trong điều chế mực in bảo mật [20, 21]. Bên cạnh đó, ZnS là chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm rộng phù hợp cho làm vật liệu chủ để pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp như Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{+} , Co^{2+} ,... cũng như các ion đất hiếm Eu^{2+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} [10] nhằm tạo ra các màu sắc khác nhau khi được kích thích dưới nguồn sáng UV, năng lượng điện; ZnS có độ bền quang học cao [22], có hệ số phản xạ và hệ số truyền qua cao trong vùng khả kiến [10, 19] nên vật liệu này rất phù hợp trong điều chế mực in nhằm ứng dụng trong lĩnh vực bảo mật, cũng như lĩnh vực in điện tử nhằm tạo ra các màn hình quang điện [23], các biển quảng cáo, các biển cảnh báo sử dụng ngoài trời.

Trong số các ion kim loại chuyển tiếp, Mn^{2+} là một trong những chất pha tạp thú vị nhất, các ion Mn^{2+} (0.67 Å) thay thế các ion Zn^{2+} (0.74 Å) trong mạng tinh thể chủ ZnS do bán kính ion của chúng gần bằng nhau, và được phối vị với các ion S^{2-} trong tứ

điện đều [7,8,10]. Ion pha tạp Mn^{2+} bị kích thích thông qua sự truyền năng lượng của vật liệu chủ ZnS và ánh sáng huỳnh quang phát ra từ dịch chuyển ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ của ion Mn^{2+} tại bước sóng khoảng 598 nm. Điểm thuận lợi thứ nhất của các chấm lượng tử (QDs) ZnS pha tạp Mn ($ZnS:Mn^{2+}$) là ít độc hại hơn so với các QDs gốc Cd khác, dịch chuyển Stokes lớn nên tránh được hiện tượng tự hấp thụ, khả năng bền nhiệt và hiệu suất phát quang cao [7,8]. Điểm thuận lợi thứ hai là các QDs $ZnS:Mn^{2+}$ có thể được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa ở nhiệt độ thấp trong môi trường nước ở nhiệt độ phòng, phương pháp tổng hợp đơn giản, tốn ít chi phí [8,11]. Chính vì vậy việc sử dụng phương pháp đồng kết tủa để tổng hợp các QDs $ZnS:Mn$ nhằm ứng dụng trong ngành in nói chung và in bảo mật nói riêng có thể mang lại nhiều kết quả thú vị.

Từ những phân tích trên, tác giả đã chọn đề tài “**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MỤC IN CHẤM LƯỢNG TỬ ZnS PHA TẠP Mn NHẪM ỨNG DỤNG TRÊN CÁC SẢN PHẨM IN BẢO MẬT**”.

Tổng quan tình hình nghiên cứu trong nước

Hiện nay, vật liệu ZnS đã và đang thu hút nhiều nhóm nghiên cứu trong nước bởi những tính chất quang độc đáo của chúng. Cụ thể như sau:

- Tác giả Nguyễn Trí Tuấn – Luận án tiến sĩ KHVL (2010) - ĐHBK HN, “*Nghiên cứu tổng hợp và khảo sát tính chất quang của tinh thể bán dẫn ZnS pha tạp Cu và Mn*”
- Nhóm nghiên cứu Nguyễn Văn Trường, Phạm Văn Bền (2012) “*Chế tạo các hạt nano ZnS:Mn bọc phủ chất hoạt hóa bề mặt và khảo sát phổ phát quang của chúng*”, Luận Văn thạc sĩ.
- Tác giả Trương Thị Luyến (2011), *Nghiên cứu, chế tạo ZnS:Mn từ axit thioglycolic, axetat Zn, Mn bằng phương pháp thủy nhiệt và khảo sát phổ phát quang của chúng*, luận văn thạc sĩ khoa học vật lý, ĐHKHTN – ĐHQGHN, Hà Nội.

- Tác giả Nguyễn Thị Hoa (2012), *Tính chất quang của ZnS pha tạp Cu, Co*, Luận văn Thạc sĩ ngành: Vật lý chất rắn, ĐHKHTN HN.

Nhìn chung, các tác giả nghiên cứu, nhóm nghiên cứu chủ yếu tập trung vào các nghiên cứu cơ bản là tổng hợp vào khảo sát cấu trúc, tính chất của vật liệu ZnS và ZnS pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp như Mn, Cu, Co. Đa số các nghiên cứu được tập trung ở các trường đại học phía Bắc.

Tổng quan tình hình nghiên cứu ngoài nước

- Nhóm tác giả Aeron C. Small, James H. Johnston và Noel Clark (2010), Khoa hóa lý, Đại học Vitoria, Australia bước đầu nghiên cứu tổng hợp mực in chấm lượng tử phát quang trên cơ sở vật liệu ZnS pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp Cu, Mn ứng dụng trong in phun. Vật liệu sau khi tổng hợp được nghiên cứu các tính chất như đo phổ hấp thụ UV-vis, đo quang phát quang (PL), chụp ảnh SEM, TEM và đo độ nhớt của dung dịch. Hệ mực in chấm lượng tử sau đó được in phun trên các loại đế khác nhau như giấy ảnh chất lượng cao dung cho in phun, vật liệu cotton, màng nhựa PET và thủy tinh. Trong công trình nghiên cứu này, tác giả đã sử dụng nhiều chất bao bề mặt để hòa tan các chấm lượng tử ZnS pha tạp để tạo công thức mực in phun. Trong số các chất bao bề mặt được chọn lựa thì axit mercaptosuccinic (MSA) là thỏa mãn nhất, và hệ mực chấm lượng tử MSA-capped ZnS:Mn²⁺ bền hơn so với các chất bao khác, riêng hệ mực MSA-capped ZnS:Cu²⁺ không bền bởi vì sodium thiosulfate được sử dụng để tạo phức với các ion Cu²⁺ trong suốt quá trình tổng hợp bị khử bởi MSA, dập tắt quá trình quang phát quang.
- Nhóm tác giả Peter D. Angelo (2013), Khoa Công nghệ hóa học & Hóa học ứng dụng, Đại học Toronto, Canada nghiên cứu thành công mực nano phát quang ZnS pha tạp Mn (ZnS:Mn) nhằm ứng dụng trong công nghệ in phun. Các hạt nano ZnS:Mn được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học. Axit Acrylic (AA) được sử dụng với vai trò là chất phân tán trong mực in phun. Hệ mực in

phun ZnS:Mn-AA được in trên đế cellulose acetate bằng thiết bị in phun Dimatix. Phổ phát quang (PL) của màng ở bước sóng khoảng 600 nm dưới kích thích UV.

Từ các công trình nghiên cứu của các nhóm tác giả trên cho thấy, các nhóm nghiên cứu hiện đang tập trung vào tính chất lưu biến của hệ mực như điều khiển hệ mực bằng các dung môi thích hợp để phù hợp với thiết bị in phun và tiến hành in thử trên những loại đế khác nhau như màng nhựa, giấy, thủy tinh.

Dựa vào những nền tảng nghiên cứu của các nhóm tác giả trong và ngoài nước, tác giả công trình nghiên cứu này sẽ tiến hành tổng hợp hệ mực in ZnS:Mn có hiệu suất phát quang cao nhằm ứng dụng trong in bảo mật.

Mục tiêu nghiên cứu

- Xây dựng quy trình chế tạo các chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺ có hiệu suất phát quang cao.
- Nghiên cứu cấu trúc và tính chất quang của vật liệu nano tổng hợp được.
- Tạo công thức mực in lụa trên cơ sở các chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺ tổng hợp được, in thử các tem, nhãn phát quang ở quy mô phòng thí nghiệm.

Phương pháp nghiên cứu

Kết hợp giữa lý thuyết và thực nghiệm. Các chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Các phương pháp đo nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử FESEM và TEM được sử dụng để phân tích cấu trúc và hình thái của các chấm lượng tử tổng hợp được. Phương pháp đo phổ hấp thụ UV-vis, phổ quang huỳnh quang, phổ FT-IR được sử dụng để khảo sát mối quan hệ giữa điều kiện chế tạo, cấu trúc và tính chất quang của vật liệu.

Bố cục đề tài nghiên cứu

Phần mở đầu: Giới thiệu chung về vật liệu ZnS, lý do chọn đề tài, tổng quan tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước, mục tiêu nghiên cứu và phương pháp nghiên cứu.

Chương 1. Tổng quan về các chấm lượng tử phát sáng

Chương 2. Tổng quan về mực in bảo mật và các thành phần cơ bản của mực in

Chương 3. Các phương pháp tổng hợp và phân tích vật liệu có cấu trúc nano

Chương 4. Quy trình thực nghiệm tổng hợp các chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn
– Kết quả và bàn luận

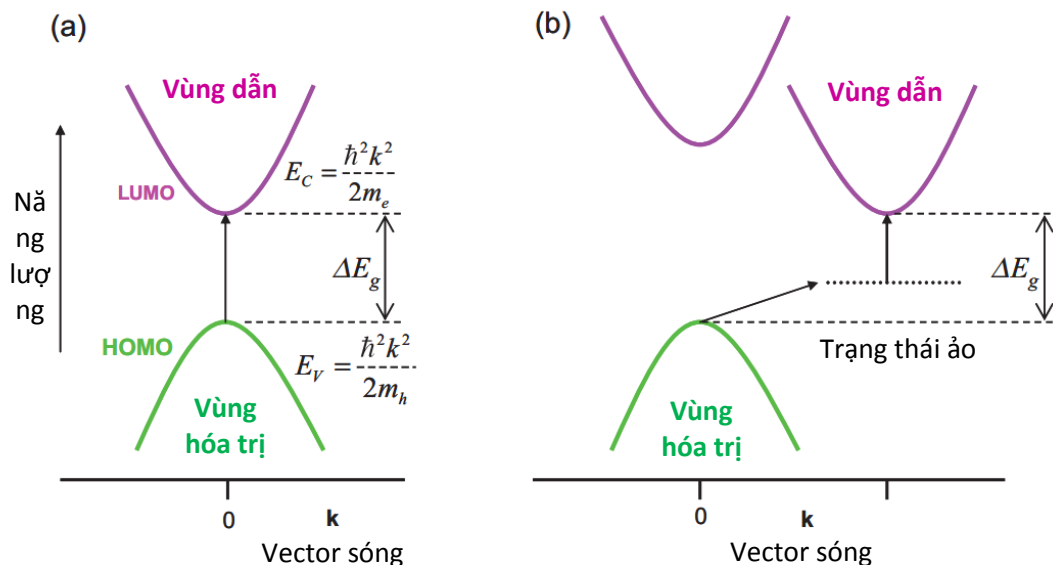
Chương 5. Kết luận – Hướng phát triển đề tài

Chương 1

TỔNG QUAN VỀ CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ PHÁT SÁNG

1.1. Giới thiệu

Từ “phosphor” có nguồn gốc từ Hy Lạp và có nghĩa là “chất mang ánh sáng”, dùng để mô tả các vật liệu phát sáng; barium sulfide là một trong những vật liệu được biết đến sớm nhất trong tự nhiên như là một vật liệu phát sáng. Một vật liệu huỳnh quang là vật liệu phát sáng, có nghĩa là phát năng lượng từ một electron bị kích thích. Sự kích thích electron được thực hiện bởi sự hấp thụ năng lượng từ một nguồn bên ngoài như từ một electron khác, từ một photon hoặc một điện trường. Một electron bị kích thích chiếm chỗ một trạng thái lượng tử sở hữu năng lượng cao hơn năng lượng trạng thái cơ bản nhỏ nhất. Trong các chất bán dẫn và cách điện, trạng thái điện tử cơ bản được biết đến như là các electron trong vùng hóa trị, vùng này được điền đầy hoàn toàn các electron. Trạng thái lượng tử kích thích nằm trong vùng dẫn, vùng này rỗng và được tách biệt với vùng hóa trị bởi một khe năng lượng gọi là năng lượng vùng cấm, ΔE_g .

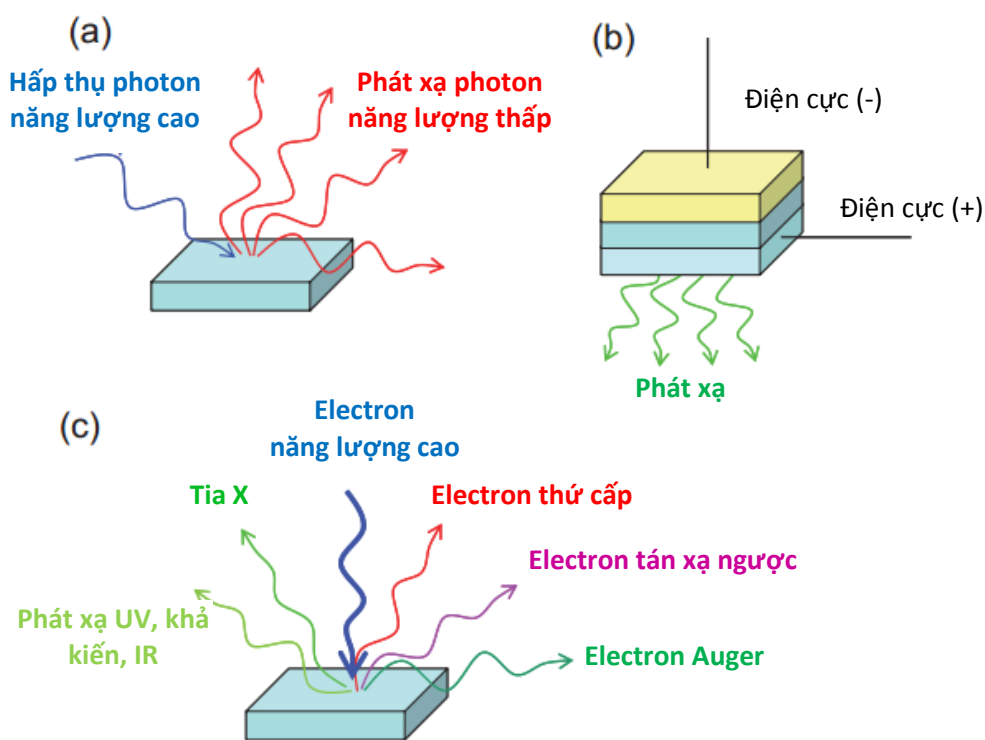


Hình 1.1. Sơ đồ vùng năng lượng: (a) Chất bán dẫn chuyển mức trực tiếp, (b) Chất bán dẫn chuyển mức gián tiếp

Hình 1.1 (a) biểu diễn sơ đồ vùng năng lượng (đồ thị năng lượng trạng thái lượng tử cho phép so với biên độ vector sóng k) của một chất bán dẫn có vùng cấm chuyển mức trực tiếp. Trong các chất bán dẫn có vùng cấm chuyển mức trực tiếp, các vị trí của trạng thái năng lượng cao nhất của vùng hóa trị bị chiếm đóng (HOMO-highest occupied molecular orbital) và trạng thái năng lượng thấp nhất của vùng dẫn không bị chiếm đóng (LUMO-lowest unoccupied molecular orbital) có giá trị k giống nhau nên cho khả năng phát sáng cao. Trong trường hợp các chất bán dẫn có vùng cấm chuyển mức gián tiếp (hình 1.1(b)) thì các giá trị k này khác nhau. Vì thế, các electron phải chịu sự thay đổi giá trị k bằng cách thay đổi năng lượng, sự dịch chuyển này yêu cầu sự thay đổi cả về năng lượng và xung lượng. Nói cách khác, sự dịch chuyển gián tiếp yêu cầu năng lượng kích thích của một electron đồng thời với tương tác electron – phonon để làm thay đổi xung lượng. Kết quả là, hiệu suất hấp thụ và tái hợp của các vật liệu có vùng cấm chuyển mức trực tiếp lớn hơn khoảng bốn bậc độ lớn so với các vật liệu có vùng dẫn chuyển mức gián tiếp. Ví dụ, kẽm sulfoselenide ($ZnS_{1-x}Se_x$) là chất bán dẫn chuyển mức trực tiếp và gallium phosphide (GaP) là chất bán dẫn chuyển mức gián tiếp.

Như đã thảo luận ở phần trên, sự phát sáng có thể được quan sát bởi sự kích thích các electron lên trạng thái năng lượng cao hơn, ví dụ, lên vùng dẫn. Có một số cách kích thích như:

- Quang phát quang (photoluminescence – PL)
- Điện phát quang (electroluminescence – EL)
- Catot phát quang (cathodoluminescence – CL)
- Cơ phát quang (mechanoluminescence)
- Hóa học phát quang (chemiluminescence)
- Nhiệt phát quang (thermoluminescence)



Hình 1.2. Sơ đồ minh họa: (a) Quang phát quang, (b) Điện phát quang, và (c) Phát quang Cathod

Hình 1.2 minh họa các quá trình quang phát quang (PL), điện phát quang (EL) và catot phát quang (CL). Khi một chất cách điện hoặc một chất bán dẫn hấp thụ bức xạ điện từ (hấp thụ một photon) một electron có thể bị kích thích lên một trạng thái lượng tử có năng lượng cao hơn. Nếu electron bị kích thích trở về (hồi phục) trạng thái lượng tử có năng lượng thấp hơn bằng cách bức xạ một photon, quá trình này được gọi là quang phát quang (PL). Một số dịch chuyển hồi phục trạng thái lượng tử trạng thái lượng tử không được phép dựa trên quy tắc lựa chọn spin và Laporte. Cường độ PL phụ thuộc vào việc đo nhiệt độ và năng lượng của ánh sáng kích thích (được biết như là sự kích thích quang phát quang hoặc phổ PLE). Nói chung, các đỉnh trong phổ PLE có năng lượng cao hơn các đỉnh trong phổ PL.

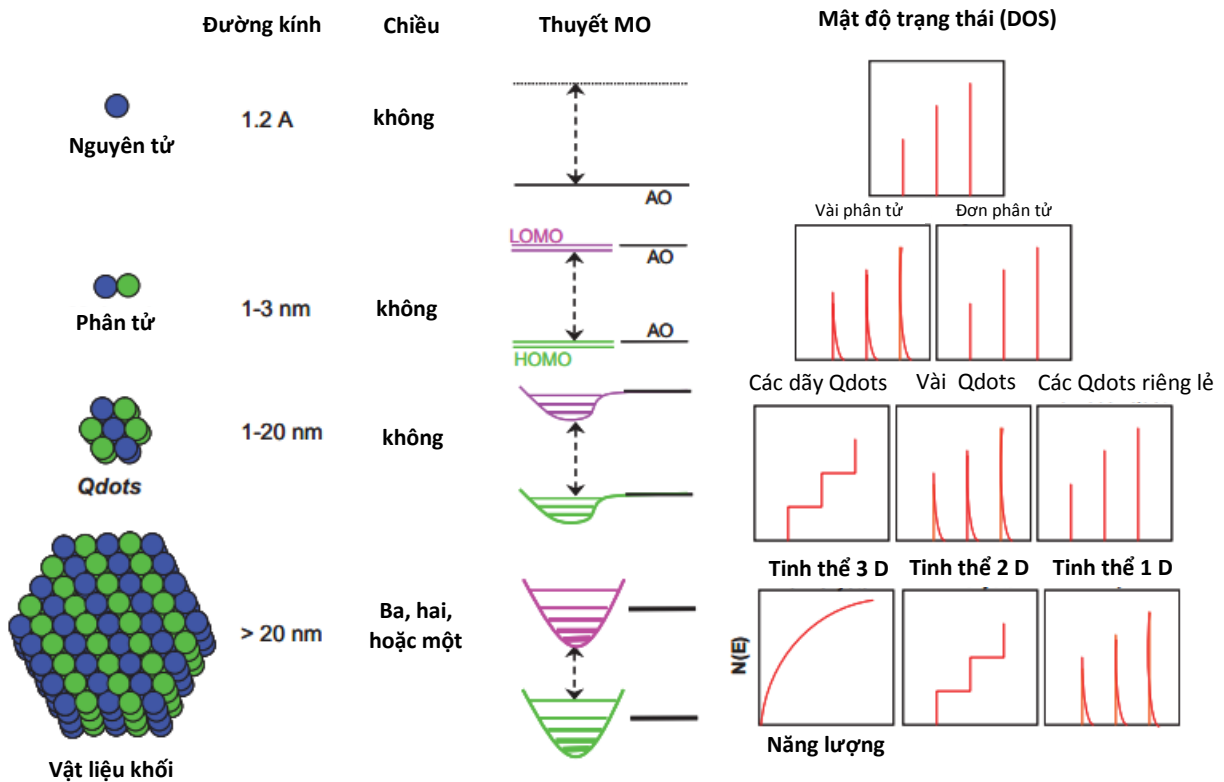
Khi một vật liệu phát ra bức xạ điện từ do được áp một điện trường vào, quá trình này được gọi là điện phát quang (EL). Photon phát ra là kết quả của việc tái hợp bức xạ của các electron và lỗ trống được tạo ra trong vật liệu phát quang bởi điện thế giữa hai điện cực (hình 1.2 b). Một trong hai điện cực là trong suốt để ánh sáng xuyên qua. Như đã thảo luận ở phần trên, sẽ có nhiều thu hút các nghiên cứu trong việc kết hợp các vật liệu vô cơ phát quang có cấu trúc nano với các vật liệu hữu cơ dẫn để chế tạo các thiết bị điện phát quang bởi vì chúng có tiềm năng ứng dụng lớn. Các thuận lợi khác của các thiết bị điện phát quang này so với các hệ thống chiếu sáng thông thường là kích thước có thể điều chỉnh từ nhỏ đến lớn, chế tạo trên các đế vật liệu dẻo, độ sáng cao, thời gian sống của thiết bị dài, nhiệt độ hoạt động thấp, và khử phản xạ ánh sáng. Phụ thuộc vào thế áp vào, các thiết bị màng mỏng điện phát quang có thể được phân loại như là các thiết bị DC hoặc AC.

Catot phát quang (CL) phát ánh sáng từ một vật liệu bị kích thích bởi các electron có năng lượng cao. Các electron sơ cấp kích thích có thể được hội tụ thành một chùm và quét xuyên qua bề mặt (như là kính hiển vi điện tử quét), kết quả là catot phát quang cho độ phân giải không gian cao. Quá trình CL được minh họa như hình 1.2c, cùng với các hiện tượng khác là kết quả của các tương tác electron sơ cấp – vật liệu, ví dụ như tia X và các phát xạ electron khác nhau.

1.2. Vật liệu có cấu trúc nano

Các vật liệu có cấu trúc nano được định nghĩa là những hạt nano có kích thước và hình dạng khác nhau tồn tại ở dạng đám hoặc các hạt riêng lẻ. Các vật liệu nano thu hút nhiều nhóm nghiên cứu bởi vì chúng có thể là cầu nối giữa vật liệu khối và cấp độ phân tử và dẫn đến những ứng dụng mới. Các vật liệu có cấu trúc nano có diện tích bề mặt lớn so với vật liệu khối. Kết quả là, một lượng lớn các nguyên tử hiện diện trên bề mặt làm cho các tính chất nhiệt động của chúng khác nhau. Trong suốt gần hai thập kỷ qua, các nhóm nghiên cứu tập trung vào các tính chất quang điện của các chất bán dẫn có cấu trúc nano với mục đích chế tạo được các hạt nano có kích thước nhỏ nhất có thể.

Các nghiên cứu cho thấy rằng nhiều tính chất cơ bản phụ thuộc vào kích thước hạt ở cấp độ nano. Cho ví dụ, mật độ trạng thái (DOS) là số lượng trạng thái lượng tử so với năng lượng của các vật liệu tuân hoàn với kích thước ba, hai, hoặc một chiều như hình 1.3. Nếu mở rộng vật liệu ở cấp độ từ 1 đến 10 nm theo tất cả ba hướng thì các vật liệu này được gọi là các chấm lượng tử (Quantum dots).



Hình 1.3. Sơ đồ minh họa sự thay đổi mật độ trạng thái (DOS) theo sự thay đổi của số lượng nguyên tử trong vật liệu

Mật độ các electron trong các tinh thể khối có kích thước ba chiều quá lớn vì thế năng lượng của các trạng thái lượng tử trở nên gần như liên tục như hình 1.3. Tuy nhiên, số lượng electron bị giới hạn là kết quả của các mức năng lượng bị lượng tử hóa gián đoạn trong mật độ trạng thái (DOS) của cấu trúc hai, một và không chiều. Khi một vật liệu rắn cho các tính chất quang điện khác nhau theo kích thước hạt khác nhau thì được gọi là các vật liệu có cấu trúc nano, và được phân loại như sau:

- Vật liệu cấu trúc nano hai chiều, ví dụ như các màng mỏng và các giếng lượng tử;
- Vật liệu cấu trúc nano một chiều, ví dụ như các sợi lượng tử;
- Vật liệu cấu trúc nano không chiều, ví dụ như các chấm lượng tử.

Mặc dù mỗi cách phân loại trên cho thấy các tính chất quang thú vị nhưng thảo luận của chúng ta sẽ tập trung vào các chấm lượng tử. Nhiều tính chất cơ bản có thể được nhận ra bằng cách thay đổi tính chất hạt tại một thành phần chất cố định. Trong phần tiếp theo, chúng ta sẽ thảo luận về mối quan hệ giữa tính chất và cấu trúc và các tính chất quang của chấm lượng tử.

1.3. Các chấm lượng tử

Các chất cách điện hoặc các chất bán dẫn cấu trúc nano có kích thước và số lượng nguyên tử nằm giữa mức độ nguyên tử - phân tử và vật liệu khối có năng lượng vùng cấm phụ thuộc vào nhiều yếu tố phức tạp như loại liên kết và độ bền với các nguyên tử gần nhất. Đối với các nguyên tử cô lập, không có sự tương tác liền kề. Vì thế, các đỉnh phát xạ quang hẹp và nhọn. Một phân tử chỉ chứa một vài nguyên tử cho thấy sự phát xạ tương tự như một nguyên tử. Tuy nhiên, một hạt nano có chứa xấp xỉ khoảng 100 – 10000 nguyên tử và có tính chất quang khác biệt so với vật liệu khối của nó. Các hạt nano có kích thước khoảng 1 – 30 nm được gọi là các chấm lượng tử (Quantum dots). Các chấm lượng tử không chiều thường được mô tả như các nguyên tử nhân tạo do các mật độ trạng thái của chúng giống như hàm δ , điều này dẫn đến các vạch quang phổ hẹp.

Các chấm lượng tử được nghiên cứu nhiều bởi vì các tính chất quang độc đáo của chúng được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như diode phát sáng (LED), pin mặt trời, các đánh dấu sinh học, mực in. Các chấm lượng tử được ứng dụng trong mực in bởi vì chúng có các đặc tính thú vị sau:

- Hiệu suất phát quang cao
- Độ bền quang học cao

- Sự hấp thụ và phát xạ có thể điều khiển thông qua kích thước hạt
- Các đỉnh phát xạ quang hẹp
- Độc tính có thể ít hơn so với các chất màu hữu cơ thông thường

1.3.1. Mối quan hệ giữa cấu trúc và các tính chất

Hầu hết sự thay đổi các tính chất thú vị trong các chấm lượng tử có kích thước hạt nhỏ hơn 30 nm là sự khác biệt lớn về hấp thụ quang, năng lượng kích thích và sự tái hợp cặp lỗ trống – điện tử. Các tính chất đặc trưng của các chấm lượng tử được xác định thông qua các yếu tố như kích thước, hình dạng, các sai hỏng, tạp chất và độ kết tinh. Sự phụ thuộc vào kích thước bắt nguồn từ:

- Sự thay đổi tỷ số bề mặt - thể tích theo kích thước
- Các hiệu ứng giam giữ lượng tử

Do tỷ số bề mặt – thể tích của các chấm lượng tử cao nên các trạng thái lượng tử điện tử liên kết với bề mặt (được gọi là các trạng thái bề mặt) có các ảnh hưởng đáng kể đến các tính chất quang của chấm lượng tử. Các trạng thái bề mặt của các chấm lượng tử ảnh hưởng đến sự hấp thụ quang, hiệu suất lượng tử, cường độ phát quang. Nói chung, các trạng thái bề mặt có nguồn gốc từ các liên kết chưa bão hòa tại bề mặt tái cấu trúc nhưng cũng có thể bị ảnh hưởng bởi sự không hợp thức và các vết nứt. Năng lượng của các trạng thái bề mặt này nói chung là nằm trong năng lượng vùng cấm của các chấm lượng tử. Vì thế, chúng có thể bẫy các hạt tải điện và dẫn đến sự tái hợp bức xạ hoặc không bức xạ của các cặp điện tử - lỗ trống. Kết quả là, các trạng thái bề mặt có ảnh hưởng đáng kể đến các tính chất quang của các chấm lượng tử.

Tính chất quan trọng nhất của các chấm lượng tử là sự giam giữ lượng tử, sự giam giữ lượng tử làm thay đổi mật độ trạng thái (DOS) gần các bờ vùng. Sơ đồ mật độ trạng thái như một hàm của năng lượng được biểu diễn trong hình 1.3 cho thấy rằng các chấm lượng tử nằm giữa nguyên tử rời rạc và vật liệu khối liên tục. Các hiệu ứng giam giữ lượng tử được quan sát khi kích thước vật liệu đủ nhỏ để khoảng năng lượng của một tinh thể nano dư ra kT (k là hằng số Boltzmann và T là nhiệt độ tuyệt đối). Sự

khác biệt về năng lượng $> kT$ hạn chế sự linh động của electron và lỗ trống trong tinh thể. Trong số các tính chất cho thấy sự phụ thuộc vào kích thước chấm lượng tử dẫn đến hai tính chất quan trọng sau:

Tính chất thứ nhất là sự dịch chuyển xanh của năng lượng vùng cấm của các hạt nano nhỏ hơn bán kính Borh (giá trị này phụ thuộc vào loại chất bán dẫn). Hiện tượng này được gọi là hiệu ứng giam giữ lượng tử. Hiệu ứng này cho phép điều chỉnh năng lượng vùng cấm (năng lượng vùng cấm phụ thuộc vào thành phần của chất bán dẫn cũng như kích thước hạt) thông qua việc thay đổi kích thước chấm lượng tử.

Tính chất quan trọng thứ hai là sự tách mức năng lượng do một lượng nhỏ các nguyên tử trong các chấm lượng tử so với vật liệu khối. Điều này đưa đến các trạng thái điện tử của mỗi mức năng lượng có các hàm sóng tương tự với các nguyên tử. Bởi vì nghiệm của phương trình sóng Schrodinger đối với các chấm lượng tử tương tự với các electron liên kết với hạt nhân, vì thế các chấm lượng tử còn được gọi là các nguyên tử nhân tạo và các đỉnh phổ phát xạ có thể sắc nhọn tương tự như của nguyên tử.

1.3.2. Hiệu ứng giam giữ lượng tử

Hiệu ứng giam giữ lượng tử là kết quả của việc mở rộng vùng cấm khi giảm kích thước các chất lượng tử. Vùng cấm trong một vật liệu là năng lượng yêu cầu để tạo ra một điện tử và một lỗ trống với năng lượng động năng bằng không tại một khoảng cách đủ xa để tương tác Coulomb của chúng là không đáng kể. Nếu một hạt tải tiến đến một hạt tải còn lại, chúng có thể hình thành một cặp electron – lỗ trống liên kết (một exciton) có năng lượng khoảng một vài eV thấp hơn năng lượng vùng cấm. Exciton này hoạt động giống như nguyên tử hydro. Rõ ràng, khối lượng hiệu dụng của một lỗ trống nhỏ hơn nhiều so với một proton, điều này ảnh hưởng đến nghiệm của phương trình sóng Schrodinger. Khoảng cách giữa electron và lỗ trống được gọi là bán kính Bohr exciton (r_B). Nếu m_e và m_h là khối lượng hiệu dụng tương ứng của các electron và lỗ trống, bán kính exciton Bohr được trình bày như sau:

$$r_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (1.1)$$

với ϵ , \hbar và e lần lượt là các hằng số điện môi, hằng số Planck thu gọn và điện tích electron.

Nếu bán kính (R) của một chấm lượng tử xấp xỉ bằng r_B , nghĩa là $R \approx r_B$, hoặc $R < r_B$, thì sự linh động của các electron và lỗ trống bị giam giữ trong các chiều không gian của chấm lượng tử, điều này làm gia tăng năng lượng dịch chuyển exciton và quan sát được sự dịch chuyển xanh trong vùng cấm và sự phát quang của chấm lượng tử. Bán kính exciton Bohr là một giá trị giới hạn, và hiệu ứng giam giữ lượng tử trở nên quan trọng khi bán kính của chấm lượng tử nhỏ hơn. Đối với các chấm lượng tử nhỏ, năng lượng liên kết exciton và năng lượng liên kết hai exciton (năng lượng tương tác exciton – exciton) lớn hơn nhiều so với các vật liệu khối.

1.3.2.1. Mô hình xấp xỉ khối lượng hiệu dụng

Mô hình xấp xỉ khối lượng hiệu dụng dựa trên “Mô hình hạt trong hộp” được sử dụng rộng rãi để dự đoán sự giam giữ lượng tử. Mô hình này được đề cử lần đầu tiên bởi Efros vào năm 1982 và được điều chỉnh sau đó bởi Brus. Mô hình này giả thiết rằng một hạt có dạng hình cầu trong một giếng thế có rào thế vô hạn tại biên hạt. Giả sử hạt tự do ở bất cứ vị trí nào trong hộp, mối quan hệ giữa năng lượng (E) và vector sóng (k) được cho bởi

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (1.2)$$

Theo mô hình xấp xỉ khối lượng hiệu dụng, phương trình (1.2) giả định cho một electron hoặc một lỗ trống trong chất bán dẫn, vì thế năng lượng vùng cấm có bờ vùng dạng gần như parabol. Sự dịch chuyển của năng lượng vùng cấm (ΔE_g) là do sự giam giữ exciton trong chấm lượng tử có đường kính R được tính như sau

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.78e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{Ry}^* \quad (1.3)$$

Với μ là khối lượng rút gọn của cặp electron – lỗ trống và E_{Ry}^* là năng lượng Rydberg. Số hạng thứ nhất trong phương trình (1.3) cho thấy mối quan hệ giữa năng lượng giam giữ lượng tử và bán kính (R) của chấm lượng tử, trong khi đó số hạng thứ hai là năng lượng tương tác Columbic phụ thuộc vào $1/R$. Năng lượng Rydberg không phụ thuộc kích thước hạt và thường không đáng kể (có thể bỏ qua), ngoại trừ các chất bán dẫn có hằng số điện môi nhỏ. Dựa vào phương trình 1.3, dịch chuyển exciton thứ nhất (nghĩa là năng lượng vùng cấm) tăng khi bán kính chấm lượng tử giảm. Tuy nhiên, mô hình xấp xỉ khối lượng hiệu dụng không còn hiệu quả khi các chấm lượng tử quá nhỏ bởi vì mối quan hệ E-k không còn xấp xỉ như parabol.

1.3.2.2. Sự kết hợp tuyến tính giữa thuyết orbital nguyên tử và thuyết orbital phân tử

Mô hình tổ hợp tuyến tính của orbital nguyên tử - orbital phân tử cung cấp nhiều chi tiết để dự đoán đánh giá cấu trúc điện tử của các đám nguyên tử hoặc phân tử đến các chấm lượng tử, vật liệu khối, và dự đoán sự phụ thuộc của năng lượng vùng cấm vào kích thước tinh thể. Trong một phân tử hai nguyên tử, các orbital nguyên tử của hai nguyên tử riêng lẻ kết hợp lại để tạo ra các orbital phân tử liên kết và phản liên kết. Trong công trình nghiên cứu này, các chấm lượng tử có kích thước nano được xem như là các phân tử lớn. Khi số nguyên tử gia tăng, cấu trúc vùng năng lượng rời rạc thay đổi từ các bậc năng lượng lớn sang các bậc năng lượng nhỏ làm cho vùng năng lượng trở nên liên tục hơn. Các trạng thái lượng tử orbital phân tử bị chiếm đóng (liên kết) (tương ứng trong vùng hóa trị) được gọi là các mức orbital phân tử bị chiếm đóng cao nhất (HOMO - highest occupied molecular orbital). Các orbital phản liên kết không bị chiếm đóng (tương ứng với vùng dẫn) được gọi là các mức orbital phân tử không bị chiếm đóng thấp nhất (LUMO - lowest unoccupied molecular orbital). Sự khác biệt về năng lượng giữa đỉnh HOMO và đáy LUMO (ngang bằng với vùng cấm ΔE_g trong

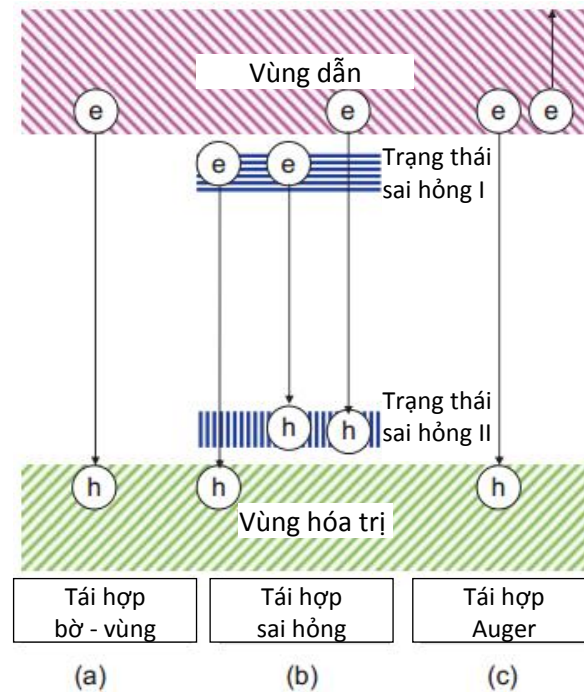
hình 1.1) tăng và các vùng tách thành các mức năng lượng rời rạc do giảm sự chồng lấp của các orbital nguyên tử (do có ít nguyên tử). Vì thế, các chấm lượng tử có kích thước nhỏ tạo ra các cấu trúc vùng điện tử bị lượng tử hóa ở mức trung gian giữa phân tử hoặc nguyên tử và tinh thể vật liệu khối.

So với mô hình xấp xỉ khối lượng hiệu dụng, mô hình orbital phân tử - nguyên tử tổ hợp tuyến tính cung cấp một phương pháp để tính toán cấu trúc điện tử của các chấm lượng tử nhỏ hơn nhiều. Ngược lại, phương pháp này không được sử dụng để tính toán các mức năng lượng của các chấm lượng tử lớn do sự phức tạp về mặt toán học và các giới hạn của các hệ thống tính toán. Do đó, mức độ giam giữ lượng tử được xác định bằng tỷ số giữa bán kính của chấm lượng tử (R) so với bán kính Bohr exciton của vật liệu khối (r_B). Tại kích thước tinh thể lớn hơn đường kính Bohr exciton ($2R_B$), các tinh thể bán dẫn cho thấy sự giam giữ chuyển động tịnh tiến của toàn bộ exciton kết cặp do sự tương tác Coulomb mạnh giữa các lỗ trống và điện tử, có nghĩa là cho thấy hoạt động giam giữ của hạt đơn (đôi khi được gọi là vùng giam giữ mạnh). Trong khoảng kích thước hạt trung bình ($R \leq R_B$), sự dịch chuyển các mức năng lượng của các hạt tải bị kích thích quang trong tinh thể được xác định bởi độ bền tương đối của năng lượng động năng giam giữ và sự tương tác điện tử - lỗ trống.

1.4. Quá trình hồi phục của các exciton

Sau quá trình kích thích bởi một nguồn năng lượng bên ngoài như (photon, điện trường, nguồn electron,...), electron và lỗ trống chiếm hữu các mức năng lượng cao do các dịch chuyển từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích. Các năng lượng liên kết với sự hấp thụ quang nói trên được xác định bởi cấu trúc điện tử của vật liệu. Electron và lỗ trống bị kích thích có thể hình thành một exciton. Electron có thể tái hợp với lỗ trống và hồi phục xuống một trạng thái năng lượng thấp hơn, cuối cùng trở về trạng thái cơ bản. Năng lượng dư ra từ sự tái hợp và hồi phục có thể bức xạ (phát photon) hoặc không bức xạ (phát phonon hoặc các điện tử Auger). Trong quang phát quang, các electron trong vật liệu chuyển đến các trạng thái lượng tử bị kích thích được

phép khi hấp thụ một photon có năng lượng cao hơn. Sự tái hợp của electron và lỗ trống sẽ phát xạ một photon (có nghĩa là tái hợp bức xạ dẫn đến quang phát quang). Một số quá trình bức xạ từ bờ vùng, các sai hỏng, và các quá trình không bức xạ được trình bày như hình 1.4.



Hình 1.4. Các quá trình phát xạ và không phát xạ có thể xuất hiện trong quá trình phát quang

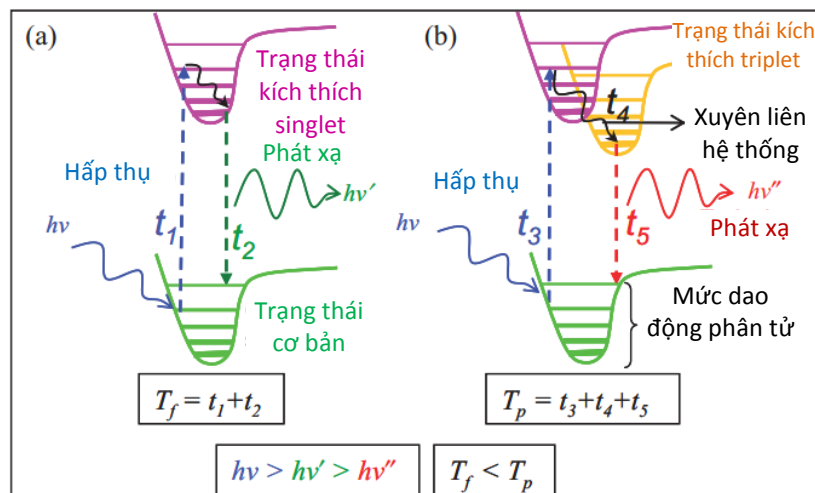
1.4.1. Quá trình hồi phục bức xạ

Hồi phục bức xạ là kết quả của sự phát quang tự phát từ chấm lượng tử. Sự phát quang có thể là kết quả của các dịch chuyển bờ vùng hoặc gần bờ vùng, hoặc từ các sai hỏng hoặc các trạng thái lượng tử hoạt động.

1.4.1.1. Sự phát xạ bờ vùng

Hầu hết các quá trình hồi phục bức xạ thường thấy trong các chất bán dẫn thuần hoặc các chất cách điện là sự phát xạ bờ vùng hoặc gần bờ vùng. Sự tái hợp của một electron bị kích thích trong vùng dẫn với một lỗ trống trong vùng hóa trị được gọi là sự

phát xạ bờ vùng (hình 1.4a). Chú ý ở phần trên, một electron và lỗ trống có thể được liên kết với nhau bởi một vài meV để hình thành một exciton. Kết quả là, sự tái hợp bức xạ của một exciton sẽ dẫn đến sự phát xạ gần bờ vùng tại các mức năng lượng thấp hơn một ít so với vùng cấm. Sự phát xạ bức xạ có thể đặc trưng cho sự phát huỳnh quang hoặc lân quang, phụ thuộc vào quãng đường yêu cầu để hồi phục. Sự phát huỳnh quang cho thấy thời gian sống hồi phục bức xạ ngắn ($10^{-9} - 10^{-5}$ giây), nhưng vẫn dài hơn so với thời gian kích thích ($10^{-15} - 10^{-13}$ giây). Quá trình hồi phục bức xạ với thời gian sống $> 10^{-5}$ giây được gọi là sự phát lân quang.

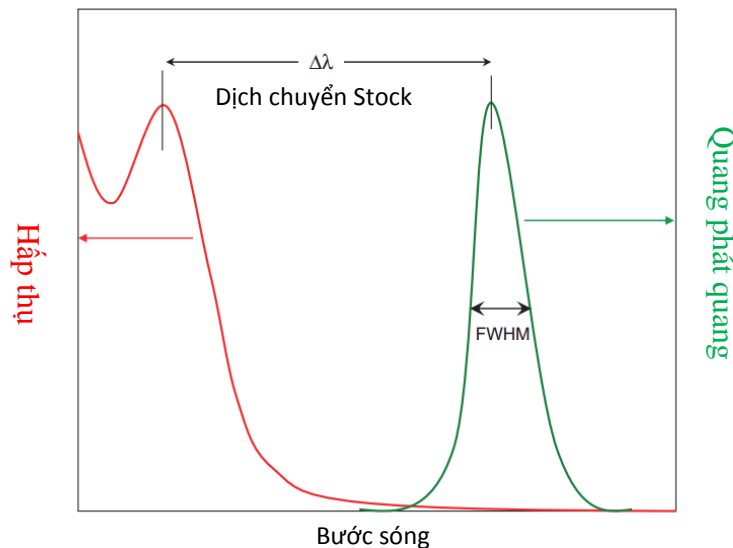


Hình 1.5. Sơ đồ minh họa: (a) Phát huỳnh quang, (b) Phát lân quang [22]

Trong quá trình quang phát quang (hình 1.5), một electron trong vật liệu phát quang bị kích thích từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích do hấp thụ một sóng điện từ có năng lượng $h\nu$. Thông qua quá trình dao động nhanh (không bức xạ), electron bị kích thích hồi phục xuống trạng thái dao động kích thích có năng lượng thấp nhất. Đối với sự hồi phục điện tử trong các phân tử, các hạt nano, hoặc vật liệu rắn khối, photon phát xạ bị dịch chuyển đỏ so với năng lượng photon kích thích (dịch chuyển Stock) bởi vì sự hiện diện của các mức dao động bên trong trạng thái kích thích cũng như các trạng thái năng lượng thấp hơn (ví dụ trạng thái cơ bản) (hình 1.5a). Các vật liệu phát quang hữu cơ và vô cơ đều có dịch chuyển Stock. Trong các vật liệu hữu

cơ, quá trình hồi phục có thể bị phức tạp hóa do di qua các trạng thái kích thích singlet đến triplet (Hình 1.5b). Khi sự xuyên qua liên hệ thống xuất hiện, thời gian sống dài ($>10^{-5}$ giây), sự phát xạ được phân loại như là sự phát lân quang. Các dịch chuyển bức xạ trong các chất rắn vô cơ bị cấm do các quy tắc lọc lựa quang học cũng có thể thấy trong sự phát lân quang.

Độ bán rộng lớn nhất (FWHM) của đỉnh phát xạ bờ vùng tại nhiệt độ phòng của các chấm lượng tử nằm trong khoảng 15 – 20nm. Bởi vì đỉnh này có nguồn gốc từ sự dịch chuyển giữa vùng dẫn và vùng hóa trị nên năng lượng photon ngang bằng với năng lượng vùng cấm của chấm lượng tử. Phổ hấp thụ quang phản ánh cấu trúc vùng của các vật liệu bởi vì mật độ trạng thái lớn. Nói cách khác, phổ quang phát quang (PL) được đóng góp bởi các sai hỏng năng lượng và các trạng thái hoạt động thấp hơn, bởi vì các hạt tải bị kích thích quang nhiệt hóa nhanh và bị “bắt” bởi các trạng thái của các mức năng lượng thấp nhất (khoảng vài kT). Vì thế, sự giảm năng lượng (tăng bước sóng) được quan sát giữa photon hấp thụ và photon phát xạ do các dao động trong phân tử hoặc nguyên tử chất rắn. Như đã nói ở trên, sự dịch chuyển đó được gọi là dịch chuyển Stokes (hình 1.6). Trong nhiều trường hợp giới hạn, năng lượng phát xạ bị dịch chuyển về vùng bước sóng ngắn hơn (năng lượng cao), và được gọi là dịch chuyển phản Stokes.



Hình 1.6. Phổ hấp thụ và quang phát quang mô tả dịch chuyển Stokes

1.4.1.2. Phát xạ do sai hỏng

Sự phát xạ bức xạ từ các hạt nano phát quang cũng có thể đến từ tạp chất định xứ hoặc/và các trạng thái lượng tử hoạt động nằm trong vùng cấm (Hình 1.4b). Các trạng thái sai hỏng được gọi là các trạng thái tối khi chúng nằm bên trong bản thân các vùng đó. Phụ thuộc vào loại sai hỏng hoặc tạp chất, các trạng thái này có thể hoạt động như tạp chất dono (dư electron) hoặc tạp chất acceptor (thiếu electron). Các electron hoặc lỗ trống bị hút bởi những vị trí thiếu electron hoặc dư electron do tương tác Coulomb. Tương tự với trường hợp của các exciton, hạt tải “bẫy” trên các vị trí sai hỏng/tạp chất có thể được mô hình hóa như hệ thống nguyên tử Hydro mà tại đó năng lượng liên kết bị khử bởi hằng số điện môi của vật liệu. Các trạng thái sai hỏng này có thể được phân loại thành các mức cạn hoặc các mức sâu, ở đó các trạng thái sai hỏng mức cạn có năng lượng gần bờ vùng dẫn hoặc vùng hóa trị. Trong hầu hết các trường hợp, một mức sai hỏng cạn cho thấy sự hồi phục bức xạ tại nhiệt độ đủ thấp bởi vì năng lượng nhiệt (kT) không kích thích các hạt tải của các trạng thái bẫy hoặc sai hỏng. Nói cách khác, các mức sai hỏng sâu sống lâu, chúng tái hợp không bức xạ.

Sự phát quang từ các mức sai hỏng này có thể được sử dụng để xác định năng lượng của chúng, và nồng độ của chúng tỷ lệ với cường độ. Cả sự phân bố phổ PL và cường độ thay đổi theo sự biến thiên của năng lượng kích thích do sự đóng góp từ các mức năng lượng sai hỏng khác nhau và cấu trúc vùng của vật liệu chủ. Năng lượng kích thích còn xác định trạng thái kích thích quang ban đầu trong mẫu, nhưng các trạng thái này sống ngắn do sự nhiệt hóa của các hạt tải bị kích thích quang thông qua phát xạ phonon. Sự hồi phục bên trong mức dao động thấp nhất khoảng vài kT của các trạng thái kích thích thường nhanh hơn sự tái hợp.

Các trạng thái sai hỏng tại bề mặt của chấm lượng tử luôn tồn tại bất chấp việc sử dụng các phương pháp thụ động khác nhau do tỷ số bề mặt – thể tích lớn như đã nói ở trên. Nồng độ các trạng thái bề mặt trên các chấm lượng tử là sự đặc trưng của các quá trình tổng hợp và thụ động hoá bề mặt. Các trạng thái bề mặt hoạt động như các

bẫy bắt hạt tải và các exciton, các trạng thái này thường làm giảm cấp các tính chất quang, điện do gia tăng tốc độ tái hợp không bức xạ.

1.4.1.3. Sự phát xạ của tạp chất

Sự phát quang từ các mức tạp đưa vào được gọi là sự phát quang ngoại lai (không thuần). Các mức tạp này được gọi là chất kích hoạt (activator) và chúng làm nhiễu loạn cấu trúc vùng bằng cách tạo ra các trạng thái lượng tử cục bộ nằm bên trong vùng cấm. Cơ chế bức xạ không chế trong phát quang ngoại lai là sự tái hợp của electron – lỗ trống, sự tái hợp này xuất hiện thông qua các dịch chuyển từ vùng dẫn đến trạng thái acceptor, trạng thái donor đến vùng hóa trị hoặc trạng thái donor đến trạng thái acceptor. Trong một số trường hợp, cơ chế này được định xứ trên tâm nguyên tử hoạt động. Tuy nhiên, các dịch chuyển định xứ chỉ được phép khi thỏa các quy tắc lọc lựa.

1.4.2. Quá trình hồi phục không bức xạ

Như đã nói ở trên, sự hấp thụ năng lượng bởi các vật liệu phát quang có thể cho kết quả không phát xạ ánh sáng. Các electron và lỗ trống ở các trạng thái kích thích có thể trở về trạng thái năng lượng thấp hơn và trạng thái cơ bản bằng các hồi phục bức xạ hoặc không bức xạ. Các mức bẫy sâu có xu hướng tái hợp không bức xạ bằng cách phát xạ phonon. Dữ liệu thực nghiệm cho thấy rằng thời gian yêu cầu để tái hợp không bức xạ là ngắn (khoảng vài chục pico giây). Sự hồi phục không bức xạ có thể được xem như là sự chuyển đổi nội, chuyển đổi ngoại hoặc tái hợp Auger.

Sự tái hợp không bức xạ thông qua các dao động phân tử hoặc dao động tinh thể là một hiện tượng thường thấy trong chuyển đổi nội. Sự khác nhau giữa năng lượng được hấp thụ bởi các chấm lượng tử, $h\nu$, và năng lượng vùng cấm, E_g , là năng lượng được chuyển thành nhiệt bởi các quá trình tán xạ electron – phonon và kết quả là cho dịch chuyển Stokes. Thậm chí đối với một quá trình bức xạ trong một chất bán dẫn gián tiếp, một phonon được tạo ra do sự thay đổi giá trị k . Hơn nữa, sự biến dạng mạng

ting thể có thể tạo ra một giếng thế cục bộ để bắt electron và lỗ trống và kết quả là tạo ra một dịch chuyển không bức xạ.

Sự tái hợp không bức xạ tại các trạng thái bề mặt đóng góp vào loại chuyển đổi ngoại. Như đã báo cáo ở trên, 15 – 30% nguyên tử trong một chấm lượng tử tại bề mặt chứa các sai hỏng do các liên kết treo chưa bão hòa. Những sai hỏng này là những kênh đóng góp chính cho việc phân hủy các hạt tải không bức xạ. Các trạng thái bề mặt điện tử được điền đầy bên dưới mức Fermi với các electron từ lõi của các chấm lượng tử. Sự tích điện tại bề mặt tạo ra một điện trường hoặc một vùng nghèo dẫn đến các bờ vùng dẫn và vùng hóa trị bị uốn cong. Các hạt tải lỗ trống và điện tử được tạo ra trong vùng này bị cuốn theo hướng ngược lại do điện trường, cản tái hợp bức xạ. Điều này dẫn đến khái niệm “lớp chết”. Bao những sai hỏng này với các phối tử (ligand) hữu cơ hoặc các lớp vỏ vô cơ sẽ cải thiện được hiệu suất phát quang.

Sự tương tác hạt tải – hạt tải mạnh sẽ dẫn đến quá trình không bức xạ Auger. Năng lượng dư ra được truyền cho một electron khác, electron này được gọi là electron Auger. Electron Auger mất năng lượng dư của nó do việc tạo các phonon. Quá trình tái hợp Auger liên quan đến hai electron và một lỗ trống tương ứng trong vùng dẫn và vùng hóa trị. Quá trình tái hợp Auger cũng có thể tạo ra một lỗ trống sâu trong vùng hóa trị hoặc có thể được quan sát thấy đối với các electron và lỗ trống trên các mức hoạt động định xứ. Trong sự dịch chuyển Auger, moment và năng lượng được quan sát, kết quả cho thấy các chất bán dẫn chuyển mức gián tiếp có tốc độ tái hợp Auger cao hơn so với các vật liệu có vùng cấm chuyển mức trực tiếp. Điều này là do sự thay đổi moment là cần thiết cho sự tái hợp Auger, mà sự thay đổi moment lại xuất hiện trong các chất bán dẫn có vùng cấm chuyển mức gián tiếp.

1.5. Tính chất quang và các ứng dụng của vật liệu ZnS

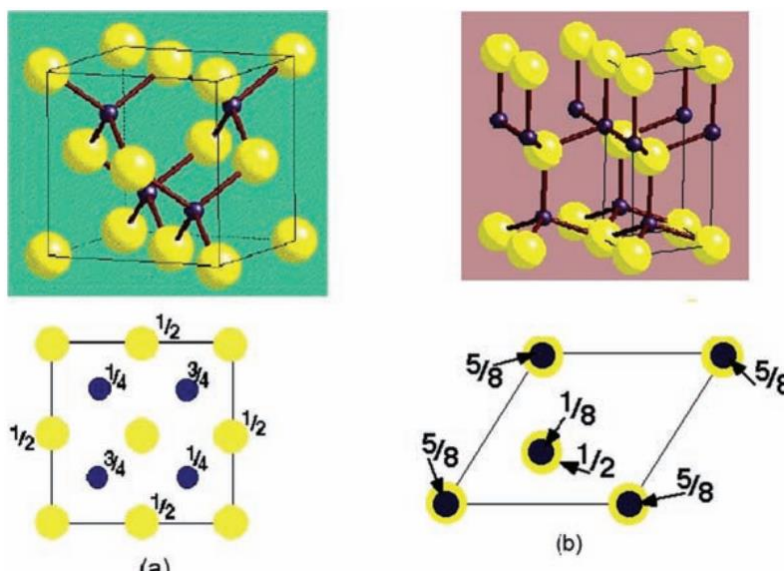
1.5.1. Các chấm lượng tử II – VI

Các hợp chất bán dẫn II – VI bao gồm các cation Zn, Cd hoặc Hg kết hợp với các anion O, S, Se hoặc Te. Các chất bán dẫn này tinh thể hóa ở cả cấu trúc tinh thể

hexagonal (wurtzite) và lập phương tâm mặt (zinc blende) (Hình 2.11). Cho ví dụ, cấu trúc tinh thể của ZnO và ZnS là hexagonal, mặc dù ZnS thường cho thấy cấu trúc lập phương nửa bèn hoặc hỗn hợp cấu trúc lập phương/hexagonal. Các hợp chất bán dẫn II – VI thường cho thấy sự phát quang tốt bởi vì chúng có vùng cấm chuyển mức trực tiếp. Hơn nữa, các chất bán dẫn II – VI thường được sử dụng như là vật liệu chủ cho các hoạt chất phát quang, cho ví dụ, ZnS pha tạp ion Mn^{2+} phát ra ánh sáng màu vàng.

1.5.2. Các chấm lượng tử ZnS

ZnS (kẽm sulfide) là một loại vật liệu bán dẫn với hai cấu trúc chính. ZnS hình thành ở nhiệt độ thấp cho cấu trúc zinc-blende có năng lượng E_g khoảng 3.6 eV, và ZnS hình thành ở nhiệt độ cao cho cấu trúc hexagonal wurtzite với năng lượng E_g khoảng 3.8 eV (Hình 1.7). Tuy nhiên, hai pha cấu trúc này đều cho tính chất quang phát quang và điện phát quang tốt. Một tính chất quan trọng khác nữa là vật liệu tương đối bền có thể lưu giữ ở điều kiện nhiệt độ phòng mà không bị phân hủy.



Hình 1.7. (a) Cấu trúc lập phương zinc-blende và (b) Cấu trúc hexagonal wurtzite của ZnS

ZnS là hợp chất bán dẫn có vùng cấm rộng ($E_g \approx 3.6\text{eV}$ hoặc $\approx 340\text{ nm}$), chuyển mức trực tiếp và dòng thất thoát (leakage current) thấp nên phù hợp làm vật liệu chủ đề pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp hoặc các ion kim loại đất hiếm (Bảng 1.1) nhằm tạo ra các tính chất hóa học, vật lý và quang điện độc đáo; chúng thường được sử dụng trong các màn hình phát sáng, cảm biến, laser và mực in chống giả. Tính chất phát quang của các chấm lượng tử ZnS có tạp chất hoạt động khác so với vật liệu ZnS khối.

Hơn nữa, do quá trình tổng hợp vật liệu ZnS pha tạp các ion kim loại đơn giản và thuận tiện cho khả năng in trên diện tích lớn với hiệu suất cao, vì thế bột ZnS pha tạp phù hợp cho nền chiếu sáng phía sau của các màn hình tinh thể lỏng hoặc các màn hình phẳng (ZnS:Cu, Al rất quan trọng và phù hợp cho các ứng dụng này), mực in phát quang, cảm biến sinh học.

Bảng 1.1. Một số các tính chất của ZnS khi pha tạp các ion kim loại khác nhau

STT	Phosphor	Màu sắc	Tọa độ CIE	Hiệu suất, l/W
1	ZnS:Mn	Vàng	0.5, 0.5	3 – 10
2	ZnS:Tb	Green	0.32, 0.6	0.5 – 2
3	ZnS:Cu, Cl (Br, I)	Blue/Green	-	-
4	ZnS:Mn, Cu, Cl	Yellow	-	-
5	ZnS:Cu, Al	Blue	-	-

Ví dụ, chấm lượng tử ZnS pha tạp ion Mn^{2+} là một trong những vật liệu phát sáng thu hút nhiều nhóm nghiên cứu. Năm 1994, Bhagrava và các cộng sự báo cáo các chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn^{2+} (ZnS:Mn^{2+}) có hiệu suất phát quang cao (khoảng 18%). Cường độ phát quang được tăng cường là đặc trưng cho việc chuyển năng lượng có hiệu quả từ mạng chủ ZnS sang các ion pha tạp Mn^{2+} (Mn là một kim loại chuyển tiếp có lớp vỏ bên trong/lớp 3d chưa được điền đầy). Sự lai hóa của các orbital của ZnS với các orbital-d của Mn^{2+} trong các hạt nano được đề nghị là do sự hồi phục theo các quy tắc lọc lựa đối với sự dịch chuyển (${}^4\text{T}_1 - {}^6\text{A}_1$) spin bị cấm của Mn^{2+} , dẫn đến thời

gian phát xạ ngắn. Các nghiên cứu gần đây cho thấy rằng trong khi hiệu suất lượng tử của các chấm lượng tử ZnS:Mn được thụ động bề mặt có thể cao nhưng thời gian sống phát quang không nhỏ hơn đáng kể so với các vật liệu khối. Tuy nhiên, các tính chất quang được phát hiện ra là chúng phụ thuộc nhiều vào nồng độ của S^{2-} và Mn^{2+} cũng như các tính chất về cấu trúc của các chấm lượng tử.

Bên cạnh việc tổng hợp các chấm lượng tử ZnS pha tạp các ion kim loại có hiệu suất phát quang cao thì việc thụ động bề mặt các chấm lượng tử đóng vai trò rất quan trọng trong việc tăng cường hiệu suất phát quang của chúng. Các chất thụ động bề mặt thường được sử dụng như poly(vinylbutyral)(PVB), poly(vinylalcohol)(PVA), methacrylic acid (MA), and sodium polyphosphate (PP). Nghiên cứu của Bol and Meijerink cho thấy, các chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺ không thụ động bề mặt có hiệu suất lượng tử từ 0.3 – 1% và khi được thụ động với PP thì hiệu suất lượng tử tăng lên khoảng 4%. Sự phát xạ của Mn²⁺ tại bước sóng 580 nm từ các chấm lượng tử lõi/vỏ ZnS:Mn/ZnS tăng gấp bảy lần so với các chấm lượng tử ZnS:Mn không được thụ động [22]. Cường độ phát xạ được tăng cường là do việc nén các dịch chuyển không bức xạ của lớp vỏ ZnS. Các chấm lượng tử ZnS:Mn được phủ lớp vỏ SiO₂ cho thấy cường độ phát quang (PL) tăng so với các chấm lượng tử không được bao phủ [22]. Ảnh hưởng của chiếu xạ UV lên các chấm lượng tử ZnS: hiệu suất của các chấm lượng tử tăng lên đáng kể khi được chiếu xạ UV. Theo Becker và Bard đặc trưng của hiện tượng này là do sự hấp thụ ô xi gây ra bởi cảm ứng bức xạ dẫn đến sự tái hợp không phát xạ ở các trạng thái bề mặt bị khóa [22].

Chương 2

TỔNG QUAN VỀ IN BẢO MẬT VÀ CÁC THÀNH PHẦN CƠ BẢN CỦA MỰC IN

2.1. Tổng quan về in bảo mật và các loại mực in bảo mật

In bảo mật có thể được định nghĩa như là một quy trình tạo ra các sản phẩm in nhờ sử dụng các loại vật liệu in chuyên dụng cùng với các kỹ thuật in mang tính chất chuyên biệt và duy nhất, có rất nhiều quy trình in để tạo ra các sản phẩm chống giả dưới những quy trình hoạt động bảo mật. Công nghệ in bảo mật không chỉ đơn thuần là một công nghệ in riêng biệt mà nó còn kết hợp một hoặc nhiều kỹ thuật in truyền thống như Offset, Óng đồng và Typo [2].

Như vậy, ngoài các công nghệ in đặc biệt sử dụng cho in bảo mật thì giấy in bảo mật và mực in bảo mật là hai thành phần không thể thiếu. Riêng về mực in bảo mật, đây là giải pháp đầu tiên được sử dụng đến nhằm bảo mật các loại tài liệu và chúng đóng vai trò qua trọng trong suốt một thời gian dài.

Mực in bảo mật là một trong những công nghệ chống giả được sử dụng rộng rãi nhất và lâu đời nhất. Chúng là một trong những công nghệ bảo vệ thương hiệu phổ biến nhất bởi vì chúng tương đối rẻ, dễ dàng ứng dụng và thích hợp với các quá trình gia công sản phẩm. Hơn nữa, các loại mực in bảo mật là đa năng và tạo ra nền tảng tốt cho các công nghệ bảo mật ẩn, ví dụ như đánh dấu DNA và thiết bị đánh dấu tích hợp với chúng.

Các loại mực in bảo mật có thể ẩn hoặc hiện; cả hai có mức độ bảo mật quan trọng ngang bằng nhau trong bảo mật sản phẩm nhưng cách thức thì khác nhau. Đối với bảo mật nhìn thấy, như các loại mực thay đổi màu, hình bóng mờ và ảnh toàn ký (hologram) cho phép khách hàng nhìn thấy chính chúng nhưng sản phẩm là chính hiệu. Tuy nhiên, những kẻ làm giả chuyên nghiệp cố gắng sao chép chúng; vì thế, nhiều nhà

sở hữu thương hiệu thường tích hợp nhiều lớp công nghệ hiện nhằm tránh việc sao chép. Thị trường mực in bảo mật được kỳ vọng phát triển khoảng 7.5% trong vòng 5 năm tới [28].

Một số loại mực in bảo mật và pigment sử dụng cho in bảo mật, bao gồm [28]:

2.1.1. Mực in lõm (Intaglio inks)

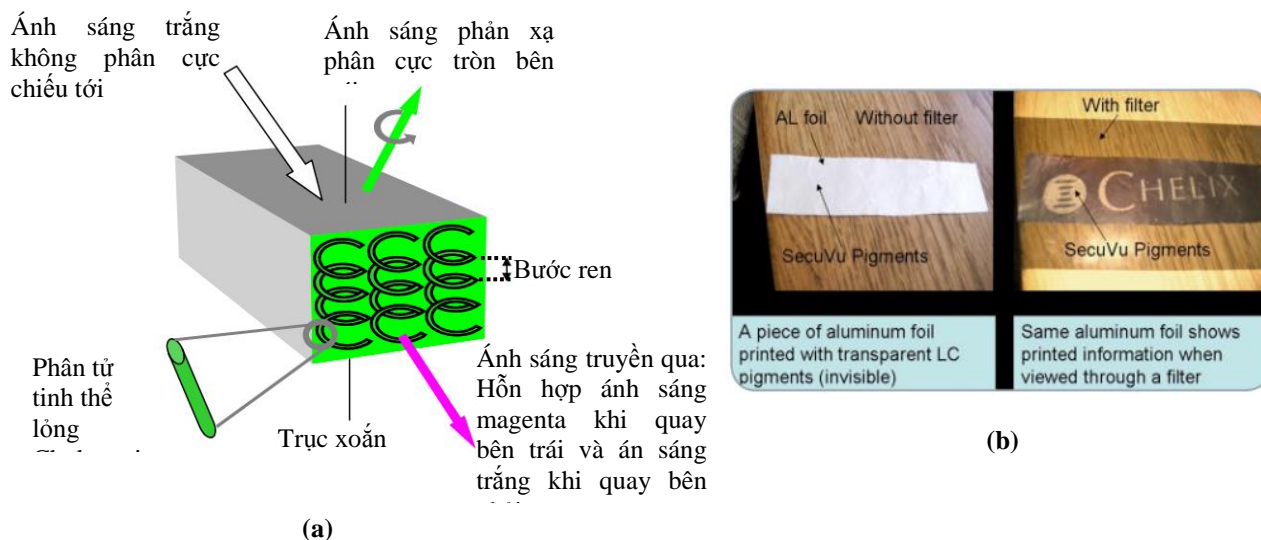
Các loại mực in bảo mật có thể được chia thành mực in lõm và các loại mực in bảo mật khác. Được sử dụng chủ yếu cho tiền, mực in lõm trở thành loại mực in hàng hóa. Bởi vì vòng đời của các yếu tố in trên tiền phải dài, vì thế mực in lõm bền màu, chống trầy xước và có khả năng chịu đựng trong lúc giặt tẩy là lau khô. Mực in lõm sử dụng cho mực đích bảo mật phải có độ nhớt rất cao – cao hơn cả mực in offset; vì thế, chúng thường được làm ấm bằng nhiệt để mực in chảy vào các khe rãnh của khuôn. Mực thừa được loại ra khỏi bản in bởi quá trình tẩy rửa. Mực in lõm tẩy rửa bằng nước khô theo cơ chế ô xi hóa. Trục tẩy rửa được làm sạch với nước có chứa NaOH và dầu đỏ Thổ Nhĩ Kỳ (dầu sunfonat hóa) như là chất nhũ hóa. Mực này được sử dụng in bằng cấp, các dấu bưu phí, cũng như in tiền. Mực in lõm tẩy rửa bằng dung môi sử dụng các dung môi như polyvinyl chloride hoặc polyvinyl alcohol để làm sạch trục. Sự loại bỏ các dung môi này có thể phát sinh các vấn đề ô nhiễm môi trường.

Mực in lõm có thành phần thể tích cao nhất trong các loại mực in bảo mật mặc dù có một lượng lớn mực thừa (30 – 40%) được loại bỏ trong quá trình tẩy rửa (liên quan đến vấn đề chi phí). Sự phục chế chỉ có thể với mực in một màu.

2.1.2. Pigment dạng tinh thể lỏng có hình xoắn ốc (Cholesteric pigments)

Các tinh thể lỏng là một lớp các phân tử hữu cơ hoạt động giống như một pha trung gian giữa rắn và lỏng, các tinh thể lỏng cholesteric là một nhóm nhỏ các tinh thể lỏng (Hình 2.1a). Một trong những tính chất quang độc đáo của cholesteric là chúng phân cực tròn ánh sáng phản xạ. Tính chất này không nhìn thấy bằng mắt thường, chúng chỉ được nhận ra khi sử dụng kính lọc hoặc kính phân cực. Chelix đã phát triển

các pigment SecuVu (Hình 2.1b) (các pigment tinh thể lỏng trong suốt), pigment này khi trộn với mực in trong suốt thì không được nhìn thấy bằng mắt thường. Các thông tin được in có thể được nhận ra khi sử dụng kính lọc. Đặc trưng này được sử dụng trong các ứng dụng in bảo mật.



Hình 2.1. (a) Tính chất quang của tinh thể lỏng Cholesteric, (b) Pigment SecuVu được in lên lớp màng nhôm[28]

2.1.3. Mực phát quang, phát huỳnh quang và phát lân quang (Luminescent, Phosphorescent and Fluorescent Inks)

Sự phát quang hoặc quang phát quang là một quá trình mà một vật chất hấp thụ năng lượng tại một bước sóng này và sau đó phát xạ năng lượng tại một bước sóng khác. Bước sóng kích thích thường nằm trong vùng phổ UV, bước sóng phát xạ nằm trong vùng phổ khả kiến. Thời gian phát xạ là khác nhau, tùy thuộc vào khoảng thời gian phát xạ khác nhau mà các quá trình được gọi là phát huỳnh quang hay phát lân quang (như đã thảo luận ở Chương 1). Các loại mực in huỳnh quang sử dụng cho in bảo mật không giống với mực in huỳnh quang chiếu sáng thông thường sử dụng cho các màn hình có độ nhìn thấy cao, các màn hình này đáp ứng với bước sóng ánh sáng nhìn thấy.

Có hai loại mực in huỳnh quang, loại mực in huỳnh quang đầu tiên là loại phát huỳnh quang khi được kích thích bởi ánh sáng UV (bước sóng 365 nm hoặc bước sóng 265 nm). Các loại mực in này không nhìn thấy trên tờ in, chúng phát huỳnh quang màu đỏ, tím, green, blue, cam hoặc vàng dưới ánh sáng UV có bước sóng dài, hoặc mực in bị đổi màu dưới ánh sáng UV (xem hình 2.2).



Hình 2.2 . Một số mẫu được in với mực in huỳnh quang [28]

Loại mực này thường được ứng dụng trong các lĩnh vực in bằng lái xe, hộ chiếu và có thể sử dụng phù hợp với tất cả các quy trình in bảo mật. Khi in các loại mực huỳnh quang không nhìn thấy cần lắp đặt một nguồn sáng UV (365nm) ở cuối máy in để đảm bảo rằng lớp màng mực in có độ dày thích hợp.

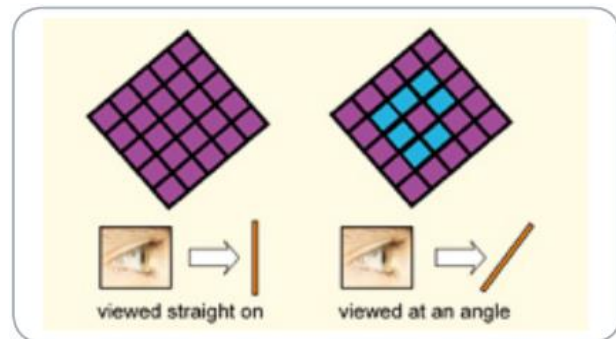
Loại mực huỳnh quang thứ hai cho thấy không phát huỳnh quang dưới ánh sáng UV 365nm khi được in sơ bộ. Tuy nhiên, nếu tài liệu được xử lý với nước, màu huỳnh quang phát ra được quan sát khi nhìn dưới bức xạ UV 365nm. Mực này hữu ích cho việc thêm vào các chi tiết ngầm cần thiết. Những loại mực này có thể được in bằng tất cả các quá trình in bảo mật tiêu chuẩn ngoại trừ in offset bởi vì dung dịch nước máng bởi vì dung dịch nước máng sẽ tác động vào đặc tính huỳnh quang.

2.1.4. Mực in từ tính (Magnetic inks)

Mực in từ tính được sử dụng cho việc kiểm tra với tốc độ cao các tài liệu bằng máy, ví dụ như máy nhận dạng tính chất mực in từ mã hóa trên các tờ ngân phiếu. Mực in từ có chứa các ion oxit sắt và vật liệu từ cứng nhằm tạo ra tính hiệu từ mạnh và được bán thương mại cho các máy in laser và các máy in ma trận điểm. Mực in từ cũng được sử dụng cho tiền giấy, ví dụ như trên các tờ dollar của Mỹ, và các đầu dò cầm tay được sử dụng để kiểm tra mực in từ.

2.1.5. Mực in metamerism (Metameric inks)

Metamerism (dị tính) là hiện tượng mà tại đó hai màu có thể xuất hiện dưới các điều kiện chiếu sáng tương tự nhau, nhưng cho thấy có hai bóng mờ riêng biệt khi quan sát dưới các điều kiện chiếu sáng khác nhau. Ban đầu, các màu được chọn là những màu



Hình 2.3. Hình ảnh in bằng mực in metamerism [28]

có vùng phổ đặc trưng xác định trong vùng khả kiến, nhưng sau đó mỗi màu có một vùng phổ đặc trưng khác trong vùng phổ hồng ngoại hoặc cực tím. Cho ví dụ, metamerism xuất hiện khi hai màu xuất hiện xác định dưới nguồn sáng trắng bình thường nhưng chúng khác biệt nhau hoàn toàn khi nhìn xuyên qua kính lọc đỏ. Công ty Luminescence (UK) phát triển một hệ thống mực in thay đổi mật độ quang học metamerism bằng cách sử dụng hai loại mực, chúng xuất hiện giống nhau khi nhìn theo hướng thẳng nhưng thay đổi khi nhìn từ một góc khác (Hình 2.3).

2.1.6. Mực in có thể đọc bằng máy (Machine-readable inks)

Mực in có khả năng đọc bằng máy dựa trên bất kỳ loại vật liệu nào có thể cho đáp ứng không đồng nhất và riêng lẻ nhằm xác định nguồn gốc (thường là các máy phát sáng). Những loại máy này đều có sẵn trên thị trường, mỗi loại có những ưu

nhược điểm khác nhau. Trong nhiều trường hợp, chúng là những loại mực in phát quang và mực in hồng ngoại, những loại mực này cho phép bảo mật ẩn. Chúng tích hợp nhiều lợi ích trong việc theo dõi và kiểm tra sản phẩm và có thể được sử dụng các tài liệu chứng thực hoặc trong việc phân loại tự động với tốc độ cao. Nhiều loại mực thường đem lại khả năng in tốt với một mã duy nhất cho mỗi ứng dụng và có tính nhất quán cao. Tuy nhiên, chúng thường rất đắt.

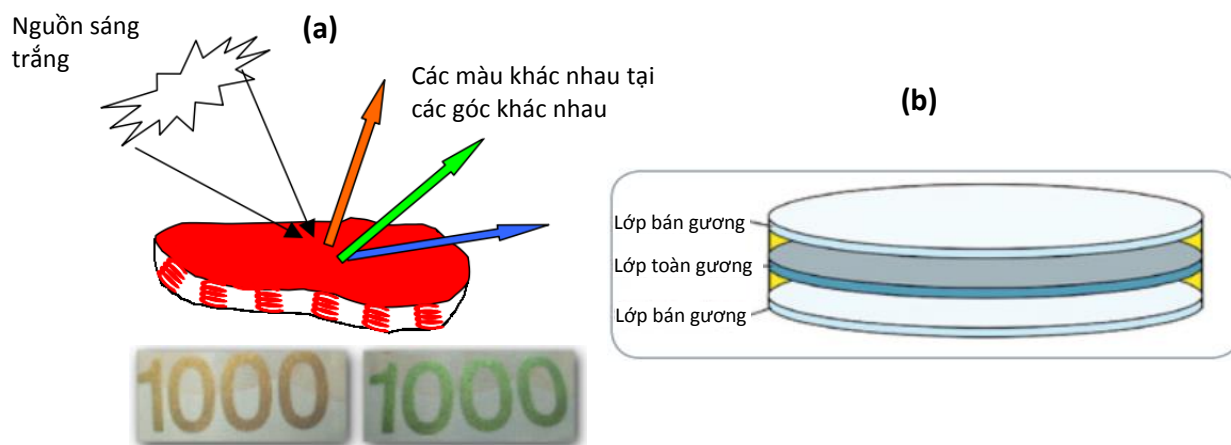
2.1.7. Mực in thay đổi về quang học (Optically variable inks)

Lý thuyết cơ bản đứng sau loại pigment có khả năng thay đổi về mặt quang học là sự giao thoa ánh sáng và sự phụ thuộc vào góc phản xạ hoặc khúc xạ của ánh sáng. Các loại mực thay đổi về mặt quang học (OVI) hoặc mực dịch chuyển màu sắc có chứa các mảnh (lớp) pigment nhỏ trong môi trường mực in trong suốt, pigment này thay đổi màu sắc dưới các góc nhìn khác nhau. Các mảnh pigment thay đổi đặc tính quang học (OVP) này giống như những vi kính lọc giao thoa, nghĩa là một kính lọc quang học phản xạ một hoặc nhiều vùng phổ và truyền qua các vùng phổ khác (Hình 2.4). Các lớp pigment thay đổi đặc tính quang học này được tạo ra từ các lớp bán phản xạ, các lớp bán phản xạ này chính là các lớp đệm cách điện cho màu sắc (bước sóng ánh sáng phản xạ) mong muốn. Mặc dù những lớp pigment này giống như những gương nhỏ nhưng chính bề mặt gồ ghề của giấy làm phân tán sự sắp xếp của các gương nhỏ này, điều này làm cho tờ in xuất hiện ánh mờ (bán bóng) hơn là độ bóng gương, vì thế sự thay đổi màu sắc có thể được nhìn thấy bao gồm cả ánh sáng khuếch tán và các điều kiện ánh sáng trực tiếp. Các loại mực in thay đổi đặc tính quang học được tạo ra từ những loại pigment này có sẵn cho in Typo, flexo, in lưới và in ống đồng.

Sự thay đổi màu sắc này có thể thấy được khi nhìn bằng mắt thường. Nếu tài liệu được sao chép bằng cách sử dụng máy scan, chỉ có một màu xuất hiện trên hình ảnh vì thế thật dễ dàng để kiểm tra so với tài liệu gốc. Mực in thay đổi các đặc tính quang học được chấp nhận một cách rộng rãi hơn một thập kỷ qua bởi vì chúng có tính

bảo mật xuất sắc chống lại các phương pháp làm giả. Hơn thế nữa, trong những năm qua, các loại mực này đã có nhiều cải tiến:

- Nhiều tính đa năng phát triển cùng với các công nghệ in mới, đặc biệt là mối quan hệ với tốc độ in
- Phát triển các phương pháp mới để điều chế các loại mực in này nhằm tăng cường hiệu quả bảo mật của chúng
- Mở rộng khoảng thay đổi đặc tính quang học thông qua việc kết hợp với các loại pigment có hiệu ứng quang học khác hoặc các loại pigment thông thường nhằm giảm chi phí sản xuất.

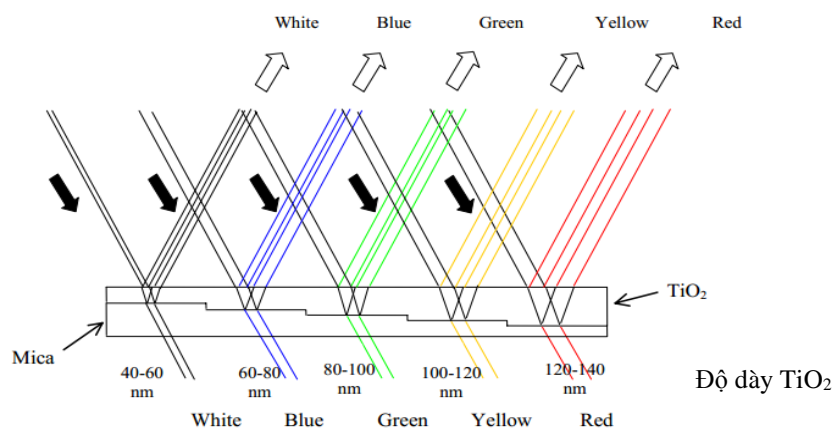


Hình 2.4 . (a) Sự phản xạ ánh sáng của các tấm pigment thay đổi đặc tính quang học, (b) Cấu trúc của pigment thay đổi đặc tính quang học [28]

2.1.8. Pigment pearlescent (Pearlescent pigments)

Các loại pigment thay đổi đặc tính quang học hoạt động dựa trên lý thuyết giao thoa ánh sáng và sự phụ thuộc vào góc phản xạ hoặc khúc xạ ánh sáng. Đối với các loại pigment phát màu ngọc (pearlescent), sự giao thoa xuất hiện giữa ánh sáng phản xạ bởi bề mặt TiO_2 hoặc các oxit kim loại khác và ánh sáng phản xạ từ mặt phân cách của TiO_2 và đế mica. Bước sóng (màu sắc) phản xạ và cường độ phản xạ phụ thuộc vào độ dày của lớp màng oxit kim loại và chỉ số khúc xạ của oxit. Bởi vì sự phản xạ ở mức thấp từ hai bề mặt này cho ra sự giao thoa nhìn thấy (ví dụ ánh giống như màu ngọc)

nhưng không đủ mạnh để tạo ra đáng kể sự thay đổi màu sắc phụ thuộc vào góc (Hình 2.5). Những pigment loại này có sẵn cho thương mại và được ứng dụng trong mực in bảo mật bởi vì chúng không thể được phục chế bởi các máy scan hoặc các phương pháp sao chép khác.



Hình 2.5 . Nguyên lý hoạt động của pigment pearlescent

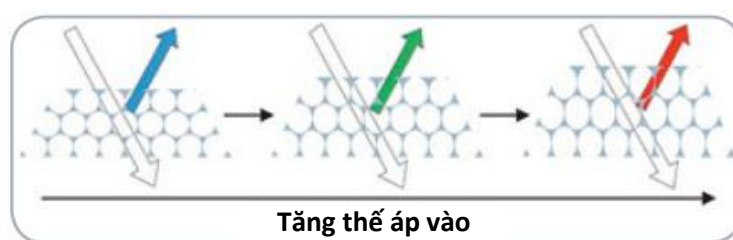
2.1.9. Mực in đổi màu (Photochromic inks)

Mực in đổi màu thay đổi màu khi chiếu dưới ánh sáng UV (ánh sáng mặt trời hoặc đèn UV) và trở về trạng thái không màu khi dừng kích thích UV. Không màu là trạng thái tự nhiên của chúng và các màu nhìn thấy thường là đỏ, xanh hoặc vàng khi được kích thích UV. Ánh sáng mặt trời cũng tạo ra sự thay đổi màu đặc biệt và tức thời. Những loại mực này thường được sử dụng để tạo ra hiệu ứng bắt mắt. Hầu hết các mực in đổi màu có độ bền sáng kém, chúng cần được cải thiện để sử dụng trong các ứng dụng bảo mật.

2.1.10. Mực in quang tử (Photonic inks)

Mực in quang tử, còn được gọi là P-Ink, là một trong những lựa chọn mới và thú vị nhằm chế tạo ra các màng hình màu cho người đọc e-book và cũng ứng dụng cho các thiết bị nhận dạng. Mực in quang tử có thành phần cơ bản là các tinh thể quang tử, các tinh thể này được sắp xếp theo cấu trúc nano trong một hình dạng đều đặn như hình

2.6. Sự thay đổi những hình dạng này sẽ gây ra sự thay đổi về màu sắc của ánh sáng. Các opal nhân tạo tương tự như các opal xuất hiện trong tự nhiên, chỉ với một ngoại lệ là các opal nhân tạo có thể bị kích thích điện để thay đổi màu. Những opal này có thể được tích hợp một lớp vài triệu hạt silica nhỏ hình cầu, các hạt này được nhúng vào một polymer hoạt động điện. Lớp này sau đó được kẹp giữa các điện cực trong suốt. Khi có dòng điện áp vào, làm polymer nở ra, và khi trở về hình dạng ban đầu sẽ làm thay đổi khoảng không gian giữa các tinh thể. Nếu việc di chuyển như thế được điều khiển, các tinh thể có thể vận động để tạo ra toàn bộ phổ ánh sáng.



Hình 2.6 . Các tinh thể quang tử có đường kính khoảng 200 nm được nhúng trong các polymer hoạt động điện



Hình 2.7 . Mực Elast-Ink

Đối với các ứng dụng nhận dạng, ví dụ công ty Opalux Inc (Mỹ) tạo ra các cấu trúc tinh thể quang tử nhúng bên trong cao su tổng hợp, được gọi là Elast-Ink. Elast-Ink có thể bị kéo căng, ép, và uốn cong giống như cao su nhưng không phải là một cao su điển hình bởi vì tất cả những thay đổi về hình dạng đó sẽ cho ra sự thay đổi về màu sắc do sự biến dạng của cấu trúc tinh thể quang tử. Quá trình này hầu như không thể giả tạo. Ví dụ như, mực in Elast-Ink đỏ (hình 2.7) có thể được phủ lên bao bì một sản phẩm, tiền, hoặc các tài liệu bảo mật khác. Bằng một lực tiếp xúc đơn giản bởi ngón

tay hoặc bị cạo xước bằng móng tay của một người nào đó tác động vào ô mực sẽ gây ra sự thay đổi màu sắc, thậm chí dữ liệu hoặc hình ảnh hiện ra tạo bằng chứng tin cậy.

2.1.11. Mực in nhiệt sắc (Thermochromic inks)

Mực in nhiệt sắc (hoạt động do nhiệt) biến mất hoặc thay đổi màu sắc khi được phơi dưới nhiệt độ trên mức cài đặt. Dựa trên cơ sở các chất nhuộm màu được giữ bên trong các hạt bao (thường khoảng 4 μm), những loại mực in này có sẵn khoảng màu sắc giới hạn. Mực in nhiệt sắc có thể được sản xuất để phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau (từ -20°C đến 50°C), nhưng thường thì chúng được chế tạo ở nhiệt độ phản ứng gần với nhiệt độ cơ thể của một người bình thường (từ 27°C – 32°C); điều này cho phép sự nhận dạng chi tiết in một cách đơn giản thông qua hơi ấm của bàn tay từng cá nhân. Vì thế, những loại mực này có thể được nhận dạng một cách dễ dàng và nhanh chóng mà không cần đến một thiết bị chuyên dụng nào. Thường thì, mực in nhiệt sắc có màu dưới nhiệt độ xác định và trở nên không màu hoặc trong suốt khi nhiệt độ dư ra. Mực in nhiệt sắc có thể được in bằng các phương pháp in offset, in typographic, in ống đồng, in flexo và in lưới.

Một số loại mực in nhiệt sắc là bất thuận nghịch (chúng cố định về sự thay đổi màu sắc) thường được sử dụng cho nhãn hàng thực phẩm và bao bì sản phẩm đông lạnh (Hình 2.8) – ví dụ, để chỉ thời tiết một sản phẩm đông lạnh tan chảy. Cường độ màu liên quan đến độ dày của màng mực in. Bởi vì công nghệ phụ thuộc vào nhiệt độ và giới hạn độ bền màu nên mực này không thích hợp cho các ứng dụng như in tiền.

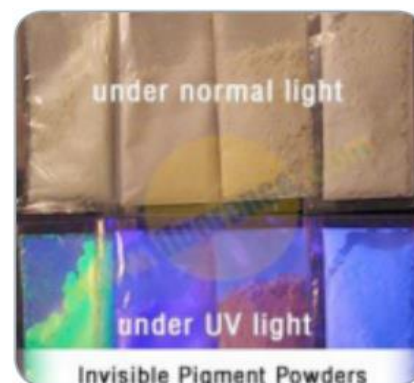


Hình 2.8 . Các lon đồ uống được in với mực in nhiệt sắc bị kích thích bởi môi trường lạnh

Mực in nhiệt sắc cũng được sử dụng cho các ứng dụng bao bì không bảo mật, cho ví dụ, để chỉ ra các lon thức uống lạnh.

2.1.12. Pigment huỳnh quang hồng ngoại (IR) và tử ngoại (UV)

Các pigment huỳnh quang hồng ngoại và tử ngoại trung hòa về mặt màu sắc, có màu trắng hoặc xám và không có khả năng gây chú ý khi đưa vào mực in bảo mật, sợi và các loại giấy. Khi chiếu dưới ánh đèn UV, các pigment UV/IR phát ra các bức xạ huỳnh quang với các màu như vàng, lục, cam, đỏ, lam và tím và có thể nhận dạng được ngay lập tức như hình 2.9.



Hình 2.9 . Pigment huỳnh quang UV

Một số công ty chuyên cung cấp các loại mực in và pigment sử dụng cho thị trường in bảo mật như: SICPA, Sun chemical, Luminescence in the UK, International Ink company, Huber Group in Germany, Dainichiseika color & chemicals in Japan, and Wikoff Color.

Các lĩnh vực ứng dụng cho mực in bảo mật và pigment sử dụng cho in bảo mật như:

- Lĩnh vực tài chính: tiền giấy, các loại thẻ tín dụng, các loại vé đi đường, các loại bằng cấp, bưu phí
- Nhận dạng: hộ chiếu, Visa, bằng lái xe, giấy khai sinh
- Vé kiểm soát: vé đi đường, vé sự kiện, vé chuyên chở, vé số, tem thư
- Bảo vệ thương hiệu: các sản phẩm thương mại, bao bì.

2.2. Thành phần và tính chất của mực in

2.2.1. Thành phần của mực in

Công thức mực in bao gồm các thành phần chính sau:

- Chất tạo màu (pigment, dye),
- Chất kết dính,

- Các chất phụ gia
- Dung môi

Các chất tạo màu bao gồm:

Pigment: gồm có chất tạo màu hữu cơ hoặc vô cơ, không hòa tan trong chất kết dính của mực, chúng là các hạt rắn hoặc các phân tử kết tủa nhưng phải được giữ (phân tán) ở dạng huyền phù trong dung dịch. Pigment bình thường có kích thước hạt khoảng 0.1 - 2 μ m. Một hạt pigment có thể chứa vài triệu phân tử, chỉ khoảng 10% các phân tử nằm trên bề mặt, và chỉ những phân tử này và một phần nhỏ các phân tử ở lớp dưới có thể hấp thụ ánh sáng. Các pigment phân tán ánh sáng và tạo độ đục; chúng có vùng phổ hấp thụ rộng nên màu không “tinh khiết” như chất dye (có vùng phổ hấp thụ cực kỳ hẹp).

Chất dye: bao gồm các thành phần hữu cơ hòa tan trong hệ thống mực in, chúng tồn tại ở dạng phân tử, các phân tử chất dye được bao xung quanh bởi các dung môi (dung dịch), vì thế hầu hết mỗi phân tử có thể hấp thụ các photon, điều này dẫn đến cường độ màu cao hơn và các màu phát quang mạnh hơn. Các chất dye có khoảng màu rộng, chúng trong suốt tự nhiên bởi vì các phân tử nhỏ hơn đáng kể so với bước sóng ánh sáng nhìn thấy tại 380 nm.

Các chất pigment luôn đòi hỏi phải có một chất kết dính để liên kết chúng với đế (giấy, màng nhựa, màng kim loại...) trong khi đó các chất dye tự liên kết trực tiếp với bề mặt đế trong hầu hết các ứng dụng. Nhược điểm chính của hầu hết các chất dye đó là giới hạn bền sáng của chúng (sự ô xi hóa làm mất màu), trong khi đó các loại mực in gốc pigment có độ bền sáng cực kỳ tốt.

Các vật liệu pigment về cơ bản rẻ tiền hơn các chất dye nhưng yêu cầu cho phí gia công tạo mực in thì đắt hơn so với các chất dye như các tác nhân phân tán phải được thêm vào các pigment để chúng không kết tủa. Ngược lại, các chất dye hòa tan và không lắng đọng trong dung dịch.

Các pigment hữu cơ thường sử dụng cho in công nghiệp, chúng được chia thành hai nhóm chính là pigment màu và pigment đen.

Các loại pigment vô cơ chính bao gồm:

- Pigment trắng (như TiO_2),
- Pigment hiệu ứng kim loại,
- Pigment màu ngọc trai,
- Pigment huỳnh quang.

Chất kết dính: trong các quá trình in thông thường, các chất kết dính thường là nhựa hòa tan trong dầu khoáng. Pigment phân tán mịn trong chất kết dính, các hạt pigment sau đó được bọc bởi một lớp vỏ chất kết dính. Lớp vỏ bảo vệ các hạt phân tán mịn tránh ngưng tụ và lắng đọng. Các chất kết dính đóng rắn trên bề mặt và kết dính các hạt pigment.

Các chất phụ gia: các loại chất phụ gia được thêm vào mực in nhằm ảnh hưởng đến tốc độ khô, tính lưu biến và chống mài mòn.

Dung môi: dung môi hòa tan, các chất mang.

2.2.2. Các yêu cầu và tính chất lưu biến của mực in

2.2.2.1. Các yêu cầu của mực in

Mực in phải được truyền từ bề chứa mực sang vật liệu nền. Quá trình truyền mực có thể xảy ra như sau:

- Quá trình tách mực (in offset, in ống đồng, in typo): các lô tán mực, bản in, lô cao su (trong in offset) để chuyển thành màng mực;
- Sự truyền màng mực trực tiếp từ phôi cơ bản sang vật liệu nền (ép nhũ nóng, in chuyển nhiệt);
- Ép mực in qua các khe hở (in lưới);
- Phun mực in thành giọt mà không tiếp xúc trực tiếp với vật liệu nền (in phun).

Mực in phải khô hoặc đóng rắn ngay trên đế. Ở đây, có sự phân biệt cơ bản giữa quá trình khô vật lý (hấp thụ, bay hơi) và quá trình khô hóa học (ô xi hóa, đóng rắn bằng bức xạ), thường thì hai quá trình này được kết hợp với nhau.

Mực in phải có độ bám dính tốt trên đế. Một vài phương pháp thường được sử dụng:

- Mực in phải “neo” về mặt cơ học trên bề mặt đế (xuyên thâm qua các lỗ xốp, các sợi cellulose của giấy)
- Mực in xuyên thâm vào bề mặt đế bởi hoạt động mao dẫn (ví dụ như in phun).
- Trong trường hợp bề mặt cực kỳ nhẵn, mực in phải được giữ bởi tương tác phân cực (các hiệu ứng hóa lý) giữa mực và vật liệu đế.

2.2.2.2. Các tính chất lưu biến của mực in

Độ đặc của mực có thể được phân loại thành nhiều tính chất riêng biệt và được điều chỉnh để phù hợp với từng phương pháp in cụ thể, vật liệu in, tốc độ in. Các thuật ngữ quan trọng nhất đối với tính lưu biến của mực in là:

- Độ nhớt động học η (độ bám dính) được xem như là lực ma sát nội trong dòng chảy mực in. Mực in có độ nhớt cao thì chảy ít hơn và khó để lan rộng thành màng. Đơn vị độ nhớt là Pa.s hoặc cP (centi Poise) = 1 mPa.s.
- Tính xúc biến (Thixotrophy) là đặc trưng thay đổi độ nhớt của mực in từ độ nhớt cao (trường hợp mực in không di chuyển) sang độ nhớt thấp hơn (khi khuấy mực).
- Độ tách mực là đặc tính tách một màng mực in, ví dụ như giữa hai trục mực in. Mức độ tách mực cao sẽ cải thiện độ bám dính của mực in với các chi tiết hình ảnh của bản in (hình ảnh in sắc nét hơn).

Bảng 2.1. Các đặc trưng của một số loại mực in khác nhau[29]

Loại mực	Cơ chế truyền mực trong quá trình in	Cơ chế khô mực	Độ nhớt học (η)	Độ dày lớp mực
Offset	Áp lực tách mực khoảng 1Mpa	Vật lý: hấp thụ Hóa học: khâu mạng/ô xi hóa	40 – 100 Pa.s	0.5 – 1.5μm
Ống đồng	Áp lực tách mực khoảng 3Mpa	Bay hơi dung môi (H ₂ O, toluene) Bức xạ khâu mạng (đóng rắn UV)	0.05 – 0.2Pa.s	0.8 – 2μm
Mực Flexo	Áp lực tách mực khoảng 0.3 Mpa	Bay hơi dung môi (H ₂ O, alcohol) Bức xạ khâu mạng (đóng rắn UV)	0.05 – 0.5Pa.s	0.8 – 2.5μm
Mực Typo	Áp lực tách mực khoảng 10 Mpa	Hấp thụ và khâu mạng	50 – 150Pa.s	0.5 – 1.5μm
Mực in lụa	Áp lực qua mắc lưới	Tùy thuộc vào loại mực	Phụ thuộc vào độ rộng lỗ lưới	Khoảng 12 μm
Mực in phun	Áp lực xung	Bay hơi/Hấp	1 – 5 mPa.s	< 0.5μm

Công nghệ in phun nhiệt (DoD) (dye/pigment gốc nước)	Thể tích giọt mực khoảng 6 – 30 pl	thụ		
Công nghệ phun áp điện - Pigment/dye gốc nước/dầu thông thường	Áp lực xung Thể tích giọt mực 4 – 30 pl	Bay hơi/Hấp thụ	5 – 20 mPa.s	< 0.5µm
- Pigment nóng chảy trong các polymer/wax, 80 – 100°C	Áp lực xung Thể tích giọt mực 20 – 30 pl	Đóng rắn thông qua làm lạnh	10 – 30 mPa.s	12 – 18 µm
- Pigment trong dung dịch monomer	Áp lực xung Thể tích giọt mực 10 – 30 pl	Khâu mạng do bức xạ	15 – 30 mPa.s	10 – 20 µm
Công nghệ phun liên tục (dye trong dung môi nước)	Phun giọt mực, giọt mực tách ra có thể tích từ 5 – 100 pl	Bay hơi/Hấp thụ	1 – 5 mPa.s	< 0.5 µm

Chương 3

CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP VÀ PHÂN TÍCH VẬT LIỆU CÓ CẤU TRÚC NANO

Có nhiều công nghệ khác nhau được sử dụng để tổng hợp các chấm lượng tử (Qdots) phát sáng, chúng được chia nhỏ thành các phương pháp vật lý và phương pháp hóa học. Phương pháp hóa học bao gồm vi nhũ tương (Microemulsion), sol-gel, phản ứng hóa học cạnh tranh, phân hủy dung dịch ở nhiệt độ cao, điện hóa. Phương pháp vật lý bao gồm phún xạ, phát triển vật liệu có cấu trúc nano bằng chùm phân tử epitaxy (MBE). Trong công trình nghiên cứu, các chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp ion Mn được chế tạo bằng phương pháp hóa học nên tác giả chỉ trình bày các phương pháp hóa học được sử dụng để chế tạo vật liệu có cấu trúc nano.

Các phương pháp hóa học chủ yếu gắn liền với các phương pháp kết tủa thông thường khi điều khiển các thông số của một dung dịch hoặc một hỗn hợp các dung dịch. Quá trình kết tủa liên quan đến cả sự hình thành mầm và giới hạn sự phát triển của các hạt nano. Sự hình thành mầm có thể được chia thành mầm đồng thể và mầm dị thể hoặc sự hình thành mầm thứ cấp. Sự hình thành mầm đồng thể xuất hiện khi các nguyên tử hoặc phân tử hòa tan kết hợp và tiến đến một kích thước mà không cần sự hỗ trợ nào khác. Các yếu tố khác nhau như nhiệt độ, bề dày lớp điện kép, các chất bao hoặc sự hình thành mixen, nồng độ các tiền chất (precursor), tỷ lệ các cation với anion và dung môi, các chấm lượng tử có kích thước, hình dạng và thành phần như mong muốn có thể đạt được. Các quá trình tổng hợp này sẽ được trình bày một cách ngắn gọn như dưới đây.

3.1. Các phương pháp hóa học

3.1.1. Phương pháp Sol-Gel

Phương pháp này được sử dụng trong nhiều năm nay để tổng hợp các hạt nano, bao gồm các chấm lượng tử. Cụ thể như sau, một sol (các hạt nano phân tán trong dung

môi chịu sự chuyển động Brown) được chuẩn bị bằng cách sử dụng một tiền chất kim loại (các oxit kiềm, acetate hoặc nitrate) trong môi trường axit hoặc bazơ. Quá trình sol-gel gồm ba bước chính là thủy phân, ngưng tụ (hình thành sol) và phát triển (hình thành gel). Một cách ngắn gọn, tiền chất kim loại thủy phân trong các môi trường nói trên và ngưng tụ để hình thành sol, tiếp theo là quá trình polymer hóa để hình thành mạng lưới (gel). Phương pháp này được sử dụng để tổng hợp các chấm lượng tử II-VI như CdS, ZnO.

Ưu điểm: phương pháp này đơn giản, chi phí thấp và phù hợp sản xuất trên quy mô lớn.

Nhược điểm: nhược điểm chính của phương pháp này là sự phân bố kích thước rộng và nồng độ sai hỏng cao.

3.1.2. Phương pháp vi nhũ tương (Microemulsion)

Vi nhũ tương là phương pháp phổ biến để tổng hợp các chấm lượng tử ở nhiệt độ phòng. Các quá trình này có thể được phân loại thành vi nhũ tương thông thường như dầu trong nước hoặc vi nhũ tương đảo ngược như nước trong dầu. Trong một số trường hợp, các dung môi phân cực khác như alcohol có thể được sử dụng thay thế cho nước. Quá trình micelle (mixen) đảo ngược phổ biến trong tổng hợp các chấm lượng tử mà tại đó hai dung dịch không có khả năng hòa tan vào nhau (nước phân cực và chuỗi alkane dài không phân cực) được trộn và khuấy để hình thành nhũ tương. Các giọt nước có kích thước nm phân tán trong các dung dịch n-alkane có thể đạt được bằng cách sử dụng các chất hoạt động bề mặt như aerosol (sol khí), cetyl trimethylammonium bromide (CTAB), sodium dodecyl sulphate (SDS). Bởi vì các chất hoạt động bề mặt có một đầu chứa nhóm ưa nước và đầu còn lại chứa nhóm kỵ nước nên nhiều hạt nhỏ (còn gọi là vi hạt) được hình thành trong môi trường dầu liên tục, những vi hạt này bền vững về mặt nhiệt động học. Hỗn hợp các dung dịch vi hạt được khuấy liên tục dẫn đến sự trao đổi liên tục của các chất phản ứng do các va chạm động học. Sự phát triển của hỗn hợp các chấm lượng tử được giới hạn bởi kích thước của vi hạt,

kích thước này được điều khiển bởi tỷ lệ mol của nước và chất hoạt động bề mặt (W).
Mối quan hệ giữa W và bán kính (r) của vi hạt được trình bày như sau:

$$\left(\frac{r+15}{r}\right)^3 - 1 = \frac{27.5}{W} \quad (1.4)$$

Phương pháp vi hạt đảo ngược được sử dụng để tổng hợp lõi các chấm lượng tử và các chấm lượng tử lõi/vỏ như CdSe/ZnS, CdSe/ZnSe và CdS:Mn/ZnS.

Ưu điểm: Một số thuận lợi của phương pháp này là dễ dàng điều khiển kích thước của chấm lượng tử bằng cách thay đổi tỷ lệ mol của nước và chất hoạt động bề mặt, phân bố kích thước hẹp so với phương pháp sol-gel, và dễ dàng phân tán các chấm lượng tử.

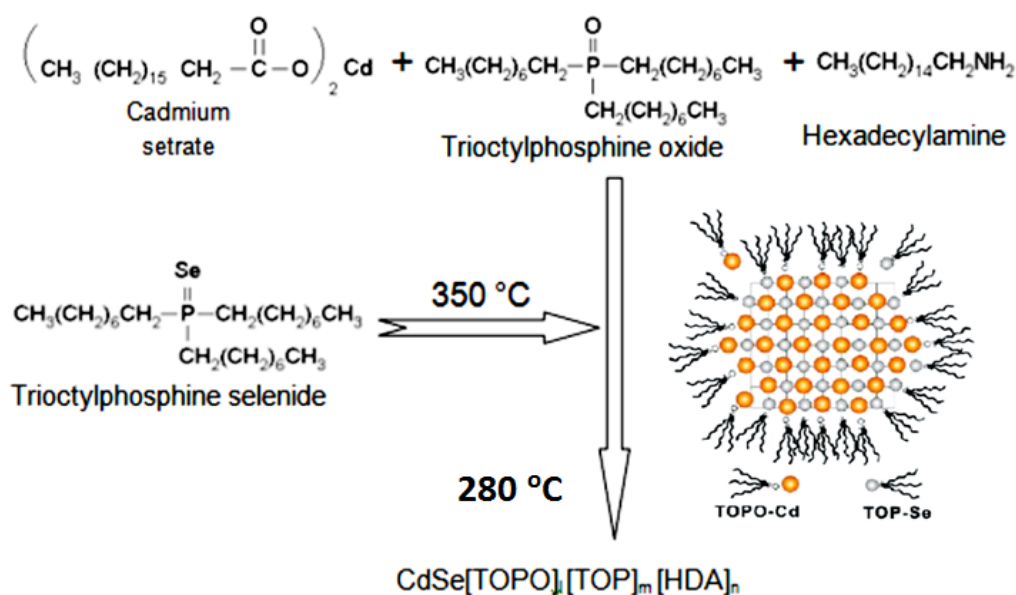
Nhược điểm: phương pháp này cho hiệu suất thấp, chứa nhiều tạp chất và các sai hỏng.

3.1.3. Quá trình phân hủy dung dịch ở nhiệt độ cao (Hot-solution decomposition process)

Thủy phân hợp chất hữu cơ-kim loại ở nhiệt độ cao (khoảng 300°C) để tạo ra các chấm lượng tử. Các tiền chất như methyl, acetate, carbonate và các oxit của các nguyên tố nhóm II được trộn với phosphine nhóm VI hoặc tiền chất bis(trimethyl-silyl) (TMS).

Một quy trình cụ thể như hình 3.1, đầu tiên loại bỏ khí và làm khô trioctyl-phosphine oxide (TOPO) trong bình cầu ba cổ tại 200°C dưới điều kiện chân không (1 torr). Một hỗn hợp của methyl-Cd và tri-n-octyl-phosphine (TOP) selenide được chuẩn bị và phun vào bình cầu trong điều kiện khuấy liên tục ở nhiệt độ khoảng 300°C. Phun đồng thời các tiền chất vào trong bình cùng với TOPO cho ra sự tạo mầm đồng thể để hình thành các chấm lượng tử, sự phát triển liên tục của các chấm lượng tử thông qua quá trình bồi lỗ Ostwald tương đối chậm. Trong quá trình bồi lỗ Ostwald, các chấm

lượng tử nhỏ hơn có năng lượng bề mặt cao hơn làm chúng mất khối lượng để hình thành các chấm lượng tử có kích thước lớn. Kết quả là sự gia tăng chậm kích thước của các chấm lượng tử tại nhiệt độ phản ứng khoảng 230 – 250°C. Dung môi TOPO làm bền sự phân tán các chấm lượng tử, cải thiện sự thụ động hóa bề mặt và tạo ra hàng rào không gian để làm chậm sự phát triển của các chấm lượng tử. Kích thước cuối cùng của các chấm lượng tử chủ yếu được điều khiển bởi nhiệt độ và thời gian phản ứng. Phương pháp này được sử dụng rộng rãi để tổng hợp các chấm lượng tử nhóm II-VI và III-V.



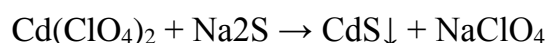
Hình 3.1 . Quy trình tổng hợp các chấm lượng tử CdSe ở nhiệt độ cao [1]

Ưu điểm: ưu điểm của phương pháp này là cung cấp năng lượng nhiệt hiệu quả để loại bỏ các sai hỏng và tạo ra các chấm lượng tử đơn phân tán (độ lệch chuẩn của kích thước hạt trung bình khoảng 5%). Sự phát triển của các hạt trong quá trình này là tương đối chậm và kích thước hạt có thể được điều khiển bằng cách thay đổi nhiệt độ.

Nhược điểm: phương pháp này chi phí cao do sử dụng nhiệt độ cao, độ độc hại của các tiền chất hữu cơ kim loại và các chấm lượng tử phân tán kém trong nước.

3.1.4. Phương pháp kết tủa hóa học

Phương pháp thông thường để tạo ra các hạt nano từ các dung dịch keo dựa trên phản ứng hóa học giữa các thành phần của dung dịch và cắt ngang (ngưng) phản ứng tại một khoảng thời gian xác định []. Sau đó, hệ phân tán được chuyển từ trạng thái keo lỏng sang trạng thái tinh thể nano rắn. Ví dụ, bột tinh thể nano sulfide được tạo ra bởi phản ứng giữa H₂S hoặc Na₂S với muối của kim loại hòa tan trong nước: tinh thể nano cadmium sulfide (CdS) được tạo ra bởi phản ứng kết tủa từ hỗn hợp các dung dịch Cd(ClO₄)₂ và Na₂S theo phương trình phản ứng sau:



Phương pháp kết tủa hóa học thường phổ biến để tổng hợp các vật liệu phát quang như kẽm sulfide pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp hoặc ion đất hiếm bởi vì phương pháp này tương đối đơn giản và có tiềm năng sản xuất trên quy mô lớn.

3.1.5. Một số phương pháp tổng hợp khác

Sóng âm hoặc vi sóng cho đi xuyên qua một hỗn hợp các tiền chất trong môi trường nước để phát triển các chấm lượng tử. Những sóng này cung cấp năng lượng để phân ly các tiền chất và các phân tử nước nhằm phát triển dần các chấm lượng tử. Ví dụ, sóng siêu âm được sử dụng để tổng hợp các chấm lượng tử có kích thước khoảng từ 1 – 5 nm, các tiền chất acetate của các ion kim loại được phân tán trong dung dịch và selenourea được thêm vào và đánh sóng âm trong 1h trong môi trường khí Ar ở nhiệt độ dung dịch khoảng 80°C để tạo ra các chấm lượng tử.

Tổng hợp thủy nhiệt cũng được sử dụng để tổng hợp các chấm lượng tử. Sự kết tinh của các muối vô cơ từ môi trường nước được điều khiển bởi áp suất và nhiệt độ. Độ hòa tan của các hợp chất vô cơ giảm khi nhiệt độ hoặc áp suất được đưa thấp xuống làm cho các tinh thể kết tủa. Bằng cách thay đổi áp suất, nhiệt độ, thời gian và các chất tham gia phản ứng ta thu được các chấm lượng tử có hình dạng và kích thước khác nhau.

3.2. Phương pháp vật lý

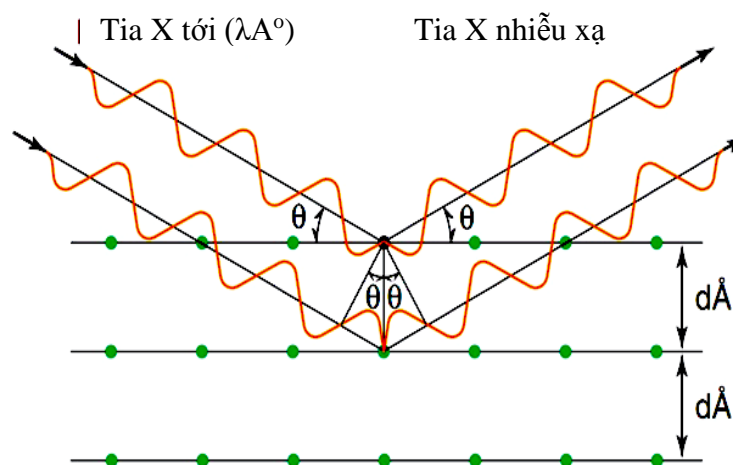
Các phương pháp vật lý dùng để tổng hợp các chấm lượng tử là quá trình phát triển từng lớp nguyên tử. Nói chung, phương pháp này tạo ra các lớp vật liệu phát triển đồng bộ trên bề mặt vật liệu đế. Một số phương pháp dùng để tổng hợp vật liệu có cấu trúc nano như:

- Phương pháp epitaxy chùm phân tử (Molecular beam epitaxy)
- Phương pháp lắng đọng hơi vật lý (Physical Vapor Deposition)

3.3. Các phương pháp phân tích vật liệu

3.3.1. Phổ nhiễu xạ tia X

Trong luận văn này chúng tôi sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X trên mẫu màng để nhận dạng pha kết tinh của chấm lượng tử CdSe. Một tinh thể được cấu tạo từ một mạng có các nguyên tử sắp xếp một cách đều đặn có trật tự (xem hình 3.2). Khi tia X chiếu tới vật rắn tinh thể, do nó có độ dài bước sóng vào cỡ khoảng cách giữa các mặt mạng trong tinh thể nên ta thấy xuất hiện các tia nhiễu xạ với cường độ và hướng khác nhau. Hướng nhiễu xạ phụ thuộc vào bước sóng của tia X chiếu tới và bản chất của tinh thể.



Hình 3.2. Sơ đồ nhiễu xạ tia X bởi tinh thể [1]

Khi chùm tia X chiếu vào mạng tinh thể dưới một góc θ so với mặt tinh thể (trùng với một họ mặt mạng nào đó của tinh thể có khoảng cách giữa các mặt là d), chùm tia X sẽ tương tác với các điện tử của lớp vỏ nguyên tử và bị tán xạ theo mọi hướng. Do các nguyên tử trong tinh thể sắp xếp một cách tuần hoàn và có trật tự trong không gian nên có những hướng mà theo đó các tia tán xạ từ các nguyên tử khác nhau có thể giao thoa với nhau. Chùm tia tán xạ theo hướng ưu tiên là những sóng kết hợp khi chồng chất lên nhau sẽ có biên độ tăng cường lẫn nhau. Để các vân giao thoa có biên độ tăng cường thì hiệu số pha của các sóng đó phải bằng một số chẵn lần π ($2n\pi$), hay hiệu số đường đi phải bằng một số nguyên lần bước sóng ($n\lambda$). Từ đây, ta có mối quan hệ giữa bước sóng của chùm tia X tới với khoảng cách d giữa các mặt mạng (hkl) và góc θ thỏa mãn điều kiện cực đại nhiễu xạ theo công thức 3.1.

$$2d_{(hkl)}\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Với $n = 1, 2, 3, \dots$ là bậc nhiễu xạ, đây là điều kiện Bragg mà nguyên tắc của phương pháp nhiễu xạ tia X được thiết lập dựa trên điều kiện này.

Phương trình trên gồm có 3 thông số: $d(hkl)$, θ , và λ . Khi tiến hành khảo sát thực nghiệm với các máy nhiễu xạ, ta có thể tìm được các góc θ ứng với các cực đại nhiễu xạ, bước sóng tia X (λ) biết trước, ta hoàn toàn tính được $d(hkl)$, từ đó xác định được kiểu ô mạng, thông số mạng, xác định được pha tinh thể... Để thực hiện các điều kiện nhiễu xạ trên một họ các mặt mạng phẳng (hkl), khi λ cố định, θ thay đổi, người ta dùng phương pháp bột và phương pháp tinh thể quay, ta sẽ quan sát thấy ảnh nhiễu xạ của chùm tia phản xạ từ một họ mặt phẳng song song nào đó khi định luật Bragg được thỏa mãn.

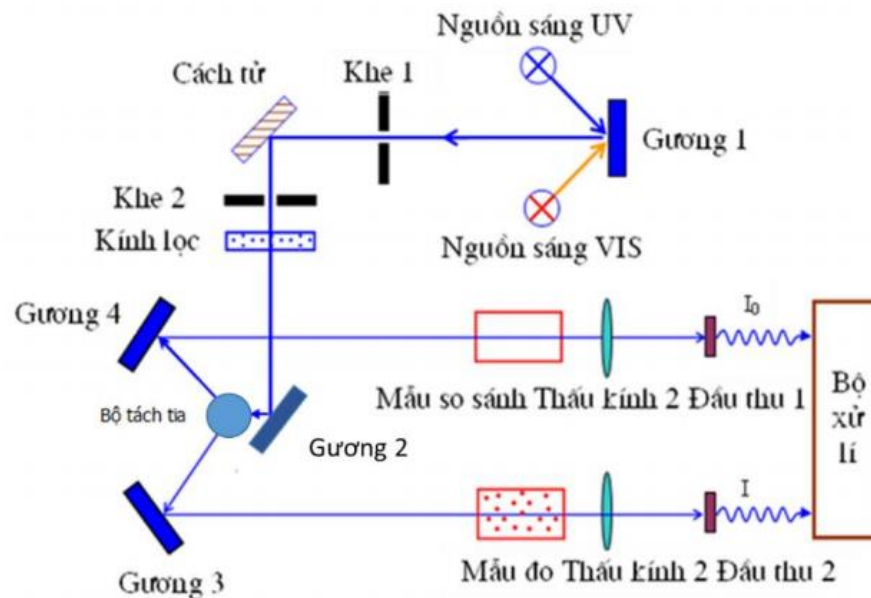
Dựa vào phổ chuẩn ta thấy, các vạch nhiễu xạ tia X từ mạng tinh thể là các vạch hẹp, kích thước của tinh thể ảnh hưởng đáng kể đến độ rộng vạch nhiễu xạ tia X. Khi kích thước hạt giảm, các vạch nhiễu xạ quan sát được mở rộng một cách đáng kể (điều này được thể hiện rõ qua công thức Debye – Scherrer, công thức 3.2).

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (3.2)$$

Đây là công thức Scherrer cho hạt hình cầu, D là đường kính của tinh thể nano (nm), β_{hkl} là độ bán rộng của vạch phổ nhiễu xạ (độ), λ là bước sóng của tia X (nm).

3.3.2. Phổ hấp thụ UV-Vis

Nguyên lý đo phổ hấp thụ được mô tả như hình 3.3. Một chùm sáng được phát ra từ nguồn sáng, nguồn sáng này là đèn phát sáng trong vùng tử ngoại (UV) hoặc phát sáng trong vùng nhìn thấy (VIS), chùm sáng này được đưa qua hệ đơn sắc (là hệ lăng kính hay cách tử nhiễu xạ) để được tách ra thành các bước sóng đơn sắc. Chùm sáng có cường độ ban đầu là I_0 , khi chùm sáng chiếu qua mẫu, một phần cường độ của chùm sáng sẽ bị mẫu hấp thụ, cường độ chùm sáng sau khi xuyên qua mẫu là I ($I < I_0$).



Hình 3.3. Sơ đồ nguyên lý đo phổ UV-Vis [3]

Có 3 thông số để xác định độ hấp thụ:

- ❖ Nồng độ phân tử (c)
- ❖ Độ dày của mẫu (d)

❖ Hệ số tắt dần $\epsilon(\nu)$, với ν là tần số phân tử.

Mối quan hệ giữa cường độ I và I_0 được mô tả bởi định luật Lambert Beers (công thức 3.3).

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon(\nu)cd} \quad (3.3)$$

Cường độ chùm sáng sau khi qua mẫu sẽ giảm theo hàm mũ bởi 3 thông số $\epsilon(\nu)$, c và d .

Độ hấp thụ của mẫu được viết như sau, công thức (3.4):

$$A(\nu) = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} \quad (3.4)$$

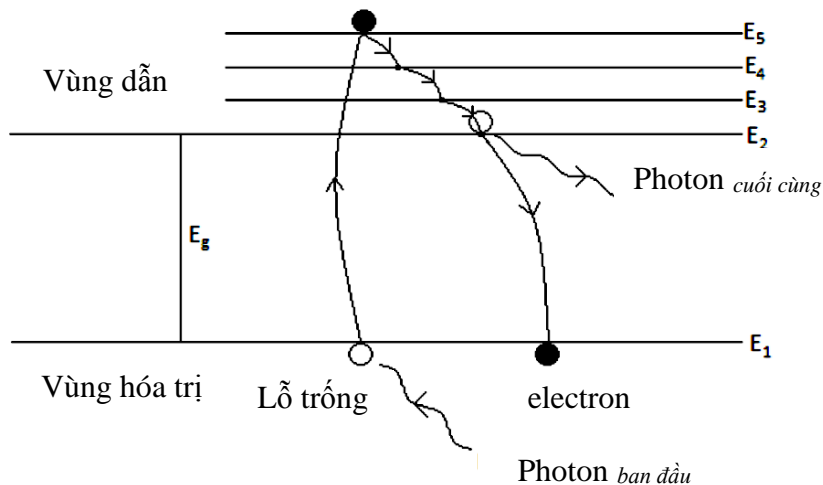
3.3.3. Phổ quang phát quang (PL)

Phổ quang phát quang là phổ thu ánh sáng phát ra từ mẫu, phổ thu được bằng cách chiếu sáng mẫu để mẫu hấp thụ một lượng ánh sáng tới.

Nếu chúng ta xem một đơn photon có năng lượng E_{photon} được hấp thụ bởi một electron trong mẫu, electron này sẽ nhận năng lượng tương ứng với E_{photon} . Kết quả là electron sẽ bị kích thích lên một mức năng lượng cao hơn, tại đây sự khác nhau về năng lượng giữa các mức năng lượng tương ứng là E_{photon} . Các electron luôn luôn có xu hướng tìm tới mức năng lượng thấp nhất có thể, vì thế sau một thời gian ngắn electron sẽ chuyển xuống một mức năng lượng thấp hơn. Nếu electron “nhảy” trực tiếp xuống mức năng lượng thấp nhất có thể (trường hợp này tương ứng với mức năng lượng ban đầu), nó sẽ tạo ra một phát xạ của một photon tương ứng với mức năng lượng E_{photon} . Tuy nhiên, electron cũng có thể “nhảy” xuống các mức thấp hơn trong quá trình nhảy xuống mức năng lượng thấp nhất có thể. Nếu electron nhảy xuống các mức rất nhỏ thì photon sẽ phát ra năng lượng thấp hơn so với E_{photon} .

Đối với chấm lượng tử, một electron phải có một năng lượng nào đó để nhận kích thích lên mức năng lượng cao hơn (kích thích từ vùng hóa trị lên vùng dẫn). Khi

một chấm lượng tử hấp thụ một photon có năng lượng E_{photon} , photon phải có năng lượng $E_{\text{photon}} \geq E_g$, điều này có nghĩa là một electron bên trong chấm lượng tử có thể bị kích thích lên các mức năng lượng khác nhau trong vùng dẫn, có một xác suất để electron nhảy xuống các mức năng lượng nhỏ hơn trong vùng dẫn trước khi “nhảy xuống” vùng hóa trị. Kết quả là sẽ có một hoặc nhiều photon với năng lượng E , đây là năng lượng để quan sát trên máy quang phổ, năng lượng này có giá trị $E_{\text{photon}} \geq E \geq E_g$.



Hình 3.4. Cơ chế quang phát quang [1]

Điều này có nghĩa là năng lượng hấp thụ photon (E_{photon}) sẽ luôn luôn lớn hơn hoặc bằng với năng lượng phát xạ photon. Khi phân tích phổ hấp thụ và quang phát quang, các kết quả thường thấy là đỉnh hấp thụ tại bước sóng ngắn hơn (năng lượng lớn) so với đỉnh phát huỳnh quang. Đây là kết quả do electron chuyển xuống các mức thấp hơn trước khi “nhảy” từ vùng dẫn xuống vùng hóa trị để lại các photon có năng lượng nhỏ hơn được phát ra. Hiện tượng này được gọi là dịch chuyển Stokes (Stokes shift).

Hình 3.4 cho thấy rằng năng lượng của một photon tới kích thích một electron từ vùng hóa trị lên vùng dẫn và để lại một lỗ trống trong vùng dẫn. Sau đó, electron “nhảy” từ trạng thái năng lượng cao hơn xuống trạng thái thấp nhất trong vùng dẫn mà

không phát xạ ánh sáng và sau đó nhảy xuống vùng hóa trị (để lại một lỗ trống) và phát ra một photon. Sự khác nhau giữa bước sóng của photon tới (photon ban đầu) và photon phát xạ (photon sau cùng) là dịch chuyển Stokes.

3.3.4. Phổ hồng ngoại FT-IR (Fourier Transform Infrared)

3.3.4.1. Giới thiệu

FT-IR là phương pháp đo phổ hồng ngoại. Trong phương pháp này, bức xạ hồng ngoại được đi xuyên qua mẫu. Một số bức xạ hồng ngoại bị hấp thụ bởi mẫu và một số xuyên qua mẫu. Phổ thu được biểu diễn sự hấp thụ và truyền qua của phân tử, tạo ra một đặc trưng nhận dạng phân tử riêng của mẫu (giống như nhận dạng dấu vân tay). Phổ hồng ngoại thuận lợi cho một số phân tích như:

- Xác định một vật liệu chưa biết
- Xác định chất lượng hoặc tính nhất quán của vật liệu
- Xác định hàm lượng thành phần của hỗn hợp

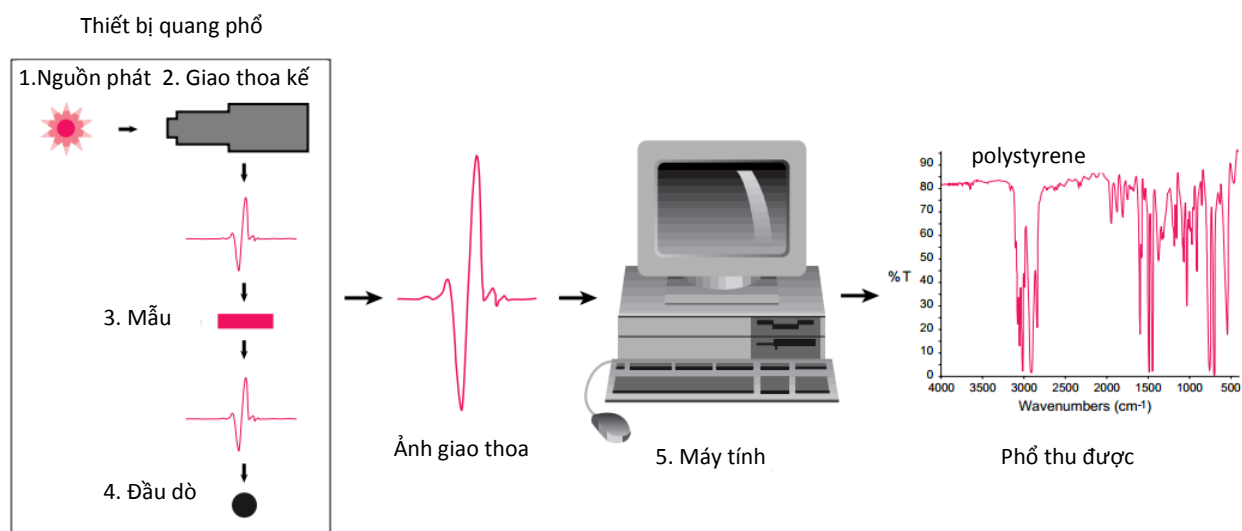
3.3.4.2. Cơ sở lý thuyết về FT-IR

Phổ hồng ngoại trình bày đặc điểm nhận dạng riêng (fingerprint) về vật liệu thông qua các đỉnh hấp thụ tương ứng với tần số của các dao động giữa các liên kết của các nguyên tử cấu thành nên vật liệu. Bởi vì mỗi loại vật liệu khác nhau có sự kết hợp các nguyên tử theo một đặc trưng riêng, không tồn tại hai hợp chất có cùng phổ hồng ngoại giống nhau hoàn toàn. Về mặt lý thuyết, phổ hồng ngoại có thể cho kết quả phân tích định lượng của mỗi loại vật liệu khác nhau. Hơn nữa, kích thước của các đỉnh phổ giúp xác định trực tiếp lượng vật liệu tồn tại trong mẫu.

Các thiết bị hồng ngoại ban đầu là loại tán sắc, đó là những dụng cụ dùng để tách các tần số riêng biệt của năng lượng được phát ra từ nguồn phát hồng ngoại. Lăng kính hồng ngoại hoạt động chính xác như lăng kính khả kiến dùng để tách ánh sáng khả kiến thành các màu sắc riêng biệt (tần số). Đầu dò (detector) đo lượng năng lượng tại mỗi tần số xuyên qua mẫu, kết quả tạo ra một phổ của cường độ so với tần số. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) được phát triển nhằm vượt qua những giới hạn mà các thiết bị tán sắc mắc phải, khó khăn chính là quá trình quét chậm. Vì thế,

một phương pháp được sử dụng để đo tất cả các tần số hồng ngoại một cách đồng bộ là cần thiết hơn so với đo từng tần số riêng lẻ. Một giải pháp được đưa vào đó là sử dụng một thiết bị quang học đơn giản gọi là giao thoa kế. Giao thoa kế tạo ra một loại tín hiệu đặc trưng có chứa tất cả tần số hồng ngoại được “mã hóa” bên trong nó. Tín hiệu này có thể được đo rất nhanh, thường khoảng một giây. Vì thế, yếu tố thời gian trên mẫu được giảm xuống đáng kể chỉ còn vài giây.

Hầu hết các giao thoa kế đều sử dụng một bộ tách chùm tia, bộ phận này có nhiệm vụ phân chia chùm tia hồng ngoại tới thành hai chùm tia quang học. Một chùm tia chiếu vào một gương phẳng được đặt cố định. Chùm còn lại chiếu vào một gương phẳng được đặt trên một bộ phận truyền động cho phép gương di chuyển trong một khoảng cách rất ngắn (khoảng vài milimet) từ bộ tách chùm. Hai chùm phản xạ từ hai gương tương ứng được kết hợp lại với nhau khi chúng gặp nhau ở phía sau bộ phận tách chùm. Bởi vì đường dẫn của một chùm tia có độ dài được cố định và chùm còn lại có độ dài thay đổi khi gương di chuyển nên tín hiệu tồn tại là kết quả của hai chùm tia giao thoa với nhau. Tín hiệu cho kết quả này được gọi là một ảnh giao thoa (interferogram), ảnh này có tính chất đặc trưng riêng mà mỗi điểm dữ liệu (như là một hàm của sự di chuyển vị trí gương) tạo thành tín hiệu có thông tin về mỗi tần số hồng ngoại phát ra từ nguồn phát.



Hình 3.5. Sơ đồ nguyên lý đo phổ FT-IR

Điều này có nghĩa là khi ảnh giao thoa được đo thì tất cả các tần số được đo một cách đồng bộ. Vì thế, sử dụng giao thoa kế cho các kết quả đo cực kỳ nhanh.

Do phép phân tích yêu cầu một phổ tần số (đồ thị của cường độ tại mỗi tần số riêng biệt) để tạo thành một bộ nhận dạng nên tín hiệu ảnh giao thoa đo được không thể được biên dịch một cách trực tiếp mà các tần số riêng lẻ được yêu cầu phải “mã hóa”. Điều này có thể được kết hợp thông qua một công cụ toán học phổ biến được gọi là phép biến đổi Fourier (Fourier transformation). Phép biến đổi này được thực hiện bằng máy tính sau đó đưa đến người sử dụng thông tin phổ phân tích mong muốn như hình 3.5.

3.3.5. Phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)

3.3.5.1. Electron

Động năng của một electron liên quan tới xung lượng của chúng bởi công thức (3.5).

$$E_{kin} = \frac{p^2}{2m} \quad (3.5)$$

Từ công thức này, ta suy ra được xung lượng p như sau (công thức 3.6).

$$p = \sqrt{2mE_{kin}} \quad (3.6)$$

Mặt khác, chúng ta có: $\lambda = \frac{h}{p}$ (3.7)

Suy ra, bước sóng của electron như sau: $\lambda_e \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0E\left(1 + \frac{E}{2m_0c^2}\right)}}$ (3.8)

3.3.5.2. Thiết bị

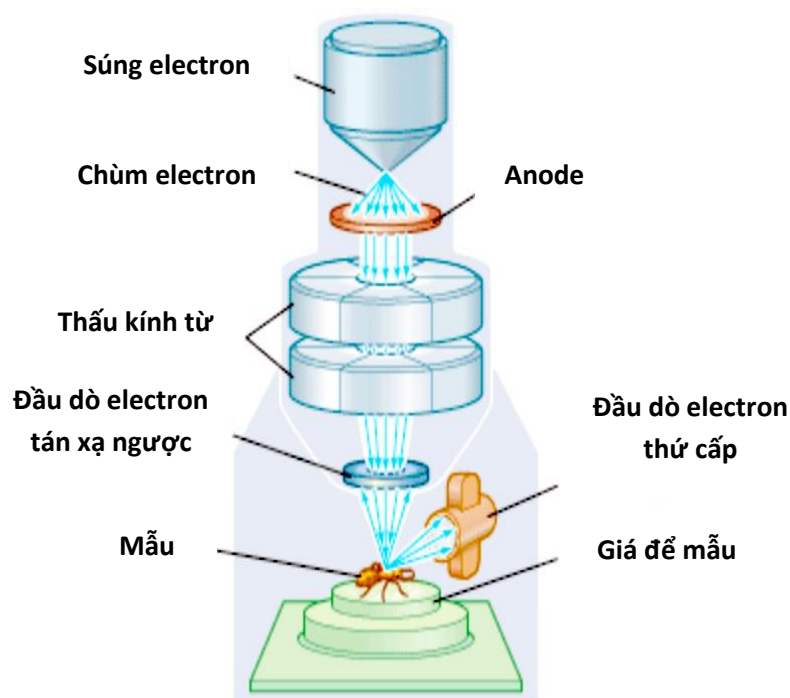
Một kính hiển vi điện tử quét (SEM) có chứa một súng electron và một dãy các thấu kính từ và các khẩu độ. Một súng bắn electron phát xạ một chùm electron có năng lượng cao khoảng vài trăm eV đến 40 keV, tương ứng với khoảng bước sóng từ 10^{-9}

đến 10^{-11} m. Chùm electron này đi xuyên xuống qua một dãy các thấu kính từ được thiết kế để hội tụ các electron lên một điểm rất nhỏ có đường kính khoảng 0.4 nm – 5nm. Gần phía đáy, một bộ các cuộn quét di chuyển để hội tụ chùm electron trở về và chùm tới xuyên qua mẫu quét theo từng dòng. Khi chùm electron đập vào mỗi điểm trên mẫu, các electron thứ cấp bị đánh bật ra từ bề mặt mẫu. Một đầu dò (detector) thu nhận những electron này và gửi các tín hiệu đến một bộ phận khuếch đại. Ảnh cuối cùng được xây dựng nên từ số lượng electron phát xạ từ mỗi điểm trên mẫu.

Phương pháp đo SEM dò các tín hiệu khác nhau để tạo thành ảnh cuối cùng. Ba yếu tố quan trọng nhất là các electron tán xạ ngược, các electron thứ cấp, và các tia X.

Các electron tán xạ ngược là các loại tương tác đàn hồi và là kết quả của sự tương tác đàn hồi của electron với mẫu. Các electron tới bị uốn cong quỹ đạo do va chạm với hạt nhân nguyên tử hoặc các electron ở lớp vỏ ngoài cùng. Các electron chuyển động xuyên với một góc trên 90° so với chùm electron tới được gọi là các electron tán xạ ngược. Những electron loại này chiếm 60 – 80% năng lượng ban đầu, và số lượng electron tán xạ ngược phụ thuộc vào nguyên tử số của mẫu. Kính hiển vi SEM sử dụng phần trăm các electron tái phát xạ để hình thành ảnh và tạo độ tương phản nguyên tử số.

Các electron thứ cấp được tạo ra do các tương tác không đàn hồi, và thay vì bị chuyển động uốn cong các electron này gây ra sự ion hóa mẫu. Các electron mất liên kết với mẫu có thể được phát xạ ngay sau đó, và các electron này được gọi là các electron thứ cấp. Các electron thứ cấp này có năng lượng thấp hơn so với các electron tới và chúng chỉ thoát ra khỏi bề mặt mẫu khoảng vài nanomet. Những electron này được sử dụng để xác định sự định vị của chùm electron trên mẫu, và cho thông tin về địa hình với mẫu có độ phân giải giảm tới 10 nm. Các đầu dò thường được áp thế phân cực để thu hút các electron thứ cấp.



Hình 3.6. Cấu tạo của một kính hiển vi điện tử quét[1]

Các tia X là loại tương tác khác với hai loại đã được đề cập ở trên. Khi một electron ở lớp vỏ bên trong bị dịch chuyển do tương tác với các electron sơ cấp của chùm electron, sau đó một electron ở lớp vỏ bên ngoài “rơi” xuống lớp vỏ bên trong và tái thiết lập lại sự cân bằng hạt tải trong các quỹ đạo sau quá trình ô xi hóa. Sự phát xạ photon tia X do sự ion hóa mẫu. Tín hiệu này có cấu tạo như dạng nhiễu và được loại bỏ trước khi phân tích mẫu, nhưng có thể cung cấp thông tin quan trọng về mẫu.

3.3.5.3. Chuẩn bị mẫu

Tất cả các loại mẫu có thể được phân tích bằng cách sử dụng phương pháp chụp ảnh SEM. Tuy nhiên, có một vài vấn đề đáng chú ý đối với mẫu có độ dẫn điện kém, như bề mặt tích điện. Bề mặt tích điện có thể gây nên sự biến dạng ảnh và điều này thường thấy khi phân tích các bề mặt không dẫn điện. Sự biến dạng ảnh xuất hiện khi các electron dôi ra tích tụ trên bề mặt mẫu, tại đây chùm electron gây ra sự đốt cháy.

Sự tích tụ các electron tạo nên các vùng tích điện, tại đây, sự tích điện tạo ra sự biến dạng và các vùng lạ trong các ảnh SEM.

Sự biến dạng này xuất hiện bởi vì các vùng tích điện làm lệch chùm electron tới làm cho quá trình quét của chùm electron không đồng đều. Sự tích điện cũng làm thay đổi sự phát xạ electron thứ cấp, và khi sự tích điện được tích tụ đến một mức đáng kể trong một vùng nào đó thì đột nhiên sự phóng điện xuất hiện, gây biến dạng ảnh. Để ngăn chặn điều này hầu hết các mẫu được phủ một lớp kim loại vàng mỏng. Điều này đảm bảo độ dẫn điện tốt có thể loại bỏ các electron dư (dôi) ra.

3.3.6. Phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

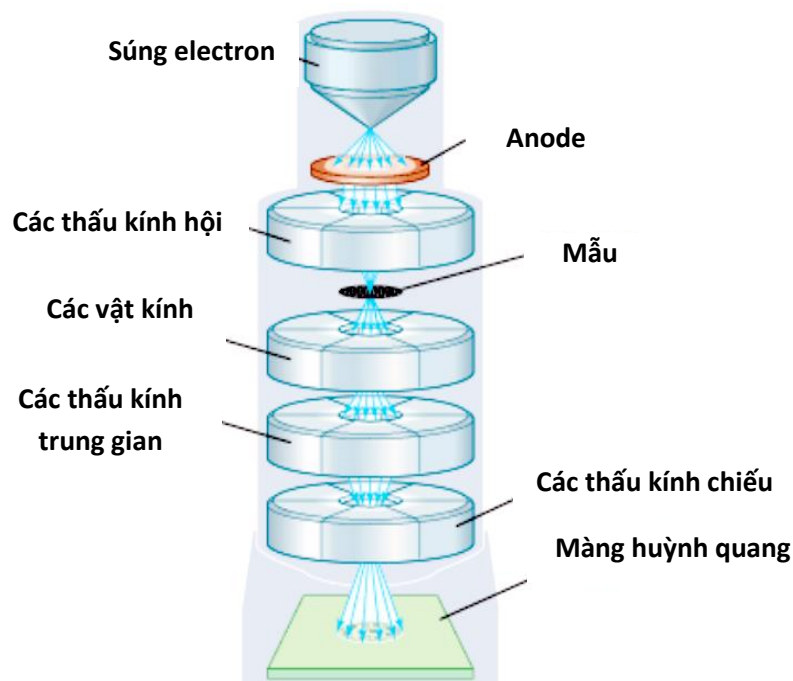
3.3.6.1. Thiết bị

Kính hiển vi điện tử truyền qua có chứa các bộ phận sau: một súng bắn electron để tạo chùm electron và các thấu kính hội tụ để hội tụ chùm electron tới mẫu. Các vật kính, các thấu kính trung gian và các thấu kính chiếu giúp hội tụ các electron xuyên qua mẫu để tạo ảnh. Cuối cùng, một hệ thống ghi ảnh chuyển ảnh electron sang dạng như ảnh trên máy tính. Hơn nữa, phương pháp chụp ảnh TEM yêu cầu môi trường chân không bởi vì các va chạm giữa các electron có năng lượng cao và các phân tử khí hấp thụ đáng kể năng lượng electron.

3.3.6.2. Chụp ảnh TEM

Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) dựa trên hoạt động dạng sóng của các electron. Khi năng lượng của các electron đủ cao thì chúng có khả năng xuyên qua các lớp mỏng trên mẫu. Điều này gây nên sự truyền qua của dạng nhiễu xạ electron trên mẫu và hình thành ảnh. Ảnh TEM đếm các electron nhiễu xạ và tạo ảnh. Những electron này được tích điện và có thể được điều khiển bằng điện trường để tạo ra chùm electron hội tụ rất chính xác. Hai tính chất này tạo cho ảnh TEM có khả năng phóng đại với năng lượng lớn và thậm chí mô tả mẫu ở mức độ một nguyên tử.

Phương pháp đo TEM có hai dạng tạo ảnh, dạng tạo độ tương phản của ảnh thường được gọi là dạng tạo ảnh trường sáng. Trong dạng này, độ tương phản được hình thành bởi sự hấp thụ trực tiếp của các electron trong mẫu. Các vùng dày hơn của mẫu hoặc các vùng có nguyên tử số cao hơn sẽ xuất hiện tối, trong khi các vùng không có mẫu mà có chùm electron đi qua sẽ xuất hiện độ sáng – vì thế có thuật ngữ “trường sáng”. Dạng tạo ảnh còn lại được gọi là dạng tạo ảnh trường tối. Trong dạng này, TEM sử dụng sự nhiễu xạ, sự nhiễu xạ xảy ra khi các electron xuyên qua mẫu. Nếu sự phản xạ của chùm electron được lựa chọn, không xét tới chùm không tán xạ, thì mẫu sẽ xuất hiện độ tối ở bất cứ nơi nào không có sự tán xạ mẫu xuất hiện, vì thế một vùng không có mẫu sẽ xuất hiện vùng tối – vì thế ta có thuật ngữ ảnh “trường tối”.



Hình 3.7. Cấu tạo của kính hiển vi điện tử truyền qua [1]

3.3.6.3. Chuẩn bị mẫu

Các mẫu chụp TEM được yêu cầu phải có độ dày khoảng vài trăm nanomet. Xác suất của sự nhiễu xạ thành công xuyên qua mẫu phụ thuộc vào độ dày và nguyên

tử số của mẫu. Mẫu chụp TEM được đặt trong buồng chân không kín, và một vài mẫu, đặc biệt là các mẫu sinh học phải được phủ với một lớp nhựa nhúng bên ngoài.

3.3.7. Phổ nhiễu xạ năng lượng tia X (EDX hoặc EDS)

Phổ năng lượng nhiễu xạ tia X là một công cụ phân tích được sử dụng để phân tích nguyên tố hoặc tính chất hóa học của một mẫu. Phổ EDX thu được dựa vào sự tương tác của nguồn kích thích tia X với mẫu phân tích. Để kích thích sự phát xạ tia X đặc trưng từ một mẫu, một chùm hạt tích điện có năng lượng cao như electron hoặc proton, hoặc chùm tia X được hội tụ vào mẫu cần phân tích. Một nguyên tử bên trong mẫu có chứa các electron ở trạng thái cơ bản (hoặc trạng thái kích thích) bên trong các mức năng lượng rời rạc hoặc lớp vỏ electron liên kết với hạt nhân. Khi một chùm năng lượng tới kích thích một electron ở lớp vỏ bên trong làm electron bật ra và để lại một lỗ trống. Khi đó, một electron từ lớp vỏ bên ngoài (lớp vỏ có mức năng lượng cao hơn) sẽ điền đầy lỗ trống đó, và sự khác biệt năng lượng giữa lớp vỏ có mức năng lượng cao và lớp vỏ có mức năng lượng thấp sẽ phát ra một dạng tia X, năng lượng phát ra từ mẫu được đo bằng một phổ kế nhiễu xạ năng lượng.

Vì năng lượng của tia X đặc trưng cho sự khác biệt về năng lượng giữa hai lớp vỏ và cấu trúc nguyên tử của nguyên tố phát ra tia X, điều này cho phép phân tích thành phần nguyên tố của mẫu khảo sát.

3.3.8. Đo độ nhớt

Độ nhớt là một trong những thông số quan trọng để đánh giá tính chất mực in, độ nhớt là đại lượng biểu diễn khả năng của chất lỏng chống lại sự chảy, mô tả lực ma sát nội của dòng chảy chất lỏng. Một chất lỏng có độ nhớt lớn sẽ khó chảy do sự tương tác giữa các phân tử gây nên lực ma sát nội lớn. Chất lỏng có độ nhớt thấp sẽ dễ dàng chảy vì sự tương tác giữa các phân tử gây ra lực ma sát nội nhỏ. Trong công trình nghiên cứu này, ống đo độ nhớt Ostwald được sử dụng để đo độ nhớt của mực in Qds ZnS:Mn²⁺. Thiết bị này hoạt động dựa trên tốc độ dòng chảy của một thể tích chất lỏng xác định chảy qua một ống mao dẫn có độ dài xác định. Thiết bị sẽ đo thời gian dòng

chảy của nước tinh khiết từ điểm đầu đến điểm cuối để tính hằng số thiết bị đo k . Độ nhớt của chất lỏng được đo bằng các bước tương tự với mức hiệu chỉnh $k_{td} = \eta$, với t là thời gian chảy (giây), d là mật độ chất lỏng cần đo và η là độ nhớt chất lỏng.

3.3.9. Đo sức căng bề mặt

Một trong những phương pháp chung để đo sức căng bề mặt là phương pháp vòng Du Nouy, phương pháp này sử dụng một vòng Platinum (Pt) có kích thước xác định (chính xác) được treo trên một cân treo đối trọng. Cân này được giữ bởi một dây xoắn, khi độ xoắn gia tăng thì cân và vòng Pt được kéo lên, vòng Pt sẽ mang theo một lớp màng của dung dịch cần đo sức căng bề mặt, và lực cần thiết để kéo vòng này lên được đo lại. Lực tách ra liên quan tới bề mặt hoặc sức căng mặt phân giới theo công thức $\gamma = \frac{BF}{4\pi R}$, với F lực trên vòng gây ra sự đứt gãy dung dịch chất lỏng cần đo; R là bán kính của vòng; B là hệ số hiệu chỉnh liên quan tới hình dạng của mặt khum hình thành trên vòng.

Chương 4

QUY TRÌNH THỰC NGHIỆM TỔNG HỢP CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ ZnS PHA TẠP Mn – KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

4.1. Hóa chất

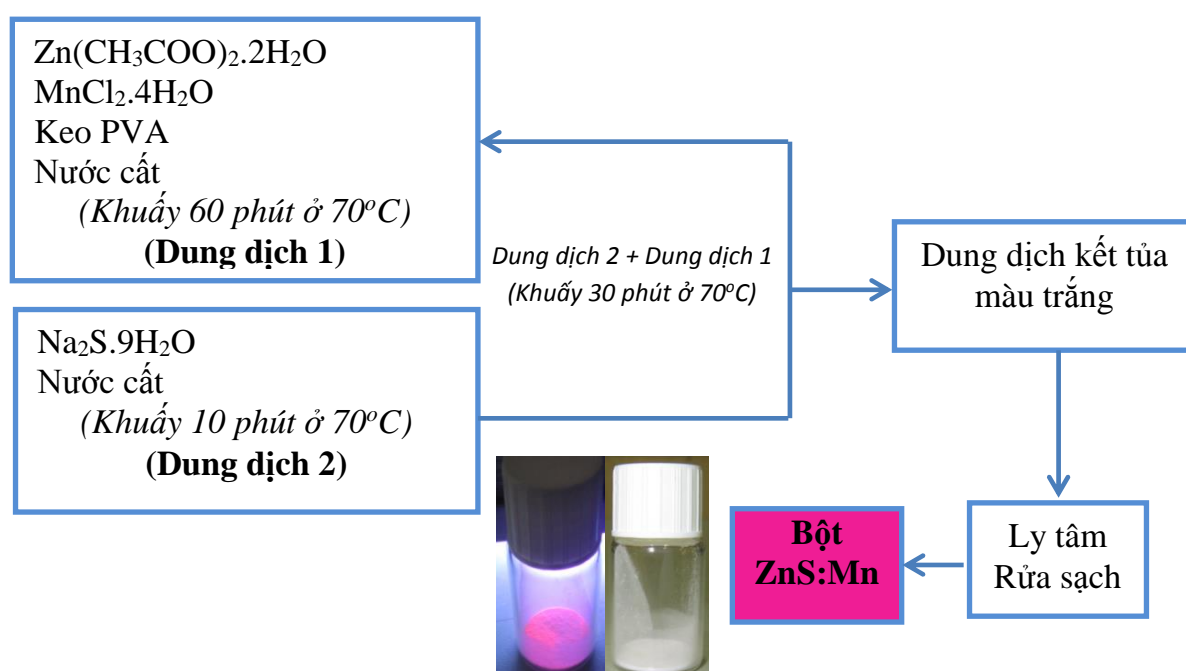
Chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn được tổng hợp ở nhiệt độ phòng với các hóa chất sau:

- ❖ Zinc acetate dihydrate ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) (Sigma-Aldrich, 98%), $M = 219.5$ g/mol;
- ❖ Manganese (II) chloride tetrahydrate ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$), $M = 197.905169$ g/mol
- ❖ Sodium sulfide nonahydrate ($Na_2S \cdot 9H_2O$) (Sigma-Aldrich, 98%), $M = 240.18$ g/mol;
- ❖ Nước cất (H_2O);
- ❖ NaOH
- ❖ Keo PVA
- ❖ Methanol (CH_3OH) của Merck, $M = 32,04$ g/mol, $d = 0,791$ kg/l;
- ❖ Acetone (CH_3COCH_3).

4.2. Quy trình tổng hợp chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn (ZnS:Mn) bằng phương pháp kết tủa hóa học

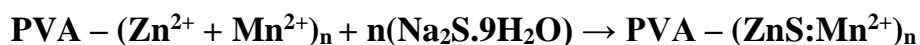
Quy trình tổng hợp chấm lượng tử ZnS:Mn được mô tả như sơ đồ hình 4.1. Kẽm acetate phân ly trong môi trường nước thành các ion Zn^{2+} và CH_3COO^- (Ac^-). Tương tự, Mangan chloride và Natri sulfide cũng phân ly thành các ion âm và ion dương tương ứng (Mn^{2+} , Cl^- , Na^+ , S^{2-}) trong môi trường nước. Natri phản ứng hơn kẽm và mangan nên dễ dàng hình thành natri acetate. Các hạt ZnS hình thành mầm là do phản ứng giữa Zn^{2+} và S^{2-} , các hạt ZnS phát triển dần là do sự tích tụ nhiều ion trong dung dịch. Cơ chế phát triển hạt có thể được giải thích cơ chế bồi đắp Ostwald. Khi hình thành mầm, năng lượng bề mặt của các hạt rất lớn và do đó bề mặt được thụ động bởi việc hấp thụ các ion âm (Ac^- và S^{2-}) trong dung dịch. Sự tích tụ các ion âm (anion) ngày càng nhiều dẫn đến việc thu hút các ion dương (cation) (Zn^{2+} , Mn^{2+} , và Na^+) trên bề mặt hạt. Zn^{2+} và Mn^{2+} phản ứng với S^{2-} và hợp nhất với mạng tinh thể của nhân như

hình 4.2 (a). Cuối cùng, các ion Na^+ tích tụ đủ sẽ đẩy lùi các ion Zn^{2+} tiến tới bề mặt của hạt và sự phát triển hạt dừng lại. Sự tích tụ các ion Na^+ dẫn đến hình thành lớp điện kép Stern trên bề mặt các hạt nano ZnS, lớp điện kép này hút các ion Ac^- để hình thành lớp khuếch tán như hình 4.2 (b) dẫn đến sự phát triển của hạt bị dừng lại. Để tránh sự kết tủa, lực đẩy giữa các hạt phải cân bằng với lực hút. Để đạt được điều này cần có một lớp hấp phụ polymer để bao phủ toàn bộ bề mặt các hạt nano. Trong công trình nghiên cứu này, polyvinyl alcohol (PVA) được sử dụng như là một chất bao bề mặt các hạt nano ZnS:Mn^{2+} .

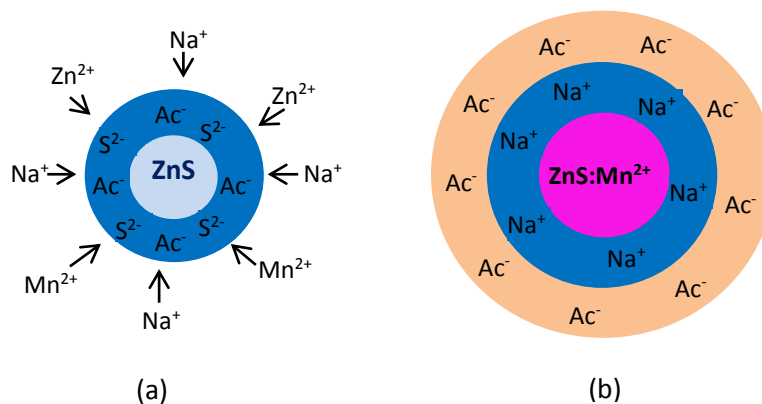


Hình 4.1. Quy trình tổng hợp các chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn

Các chấm lượng tử ZnS pha tạp ion Mn^{2+} được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa trong môi trường nước, sử dụng PVA như là một chất bao. Cụ thể, dung dịch thứ nhất gồm $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong nước cất và dung dịch keo PVA tại nhiệt độ 70°C . Dung dịch thứ hai gồm $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong nước cất và sau đó được phun nhanh vào dung dịch thứ nhất, kết tủa trắng được hình thành ngay lập tức. Phản ứng xảy ra theo cơ chế sau:



Kết tủa được tách ra, rửa sạch với nước cất và ethanol, sấy khô ở 100°C trong 4 giờ. Bột mịn màu trắng thu được sau khi sấy sẽ được khảo sát cấu trúc, hình thái và tính chất quang.



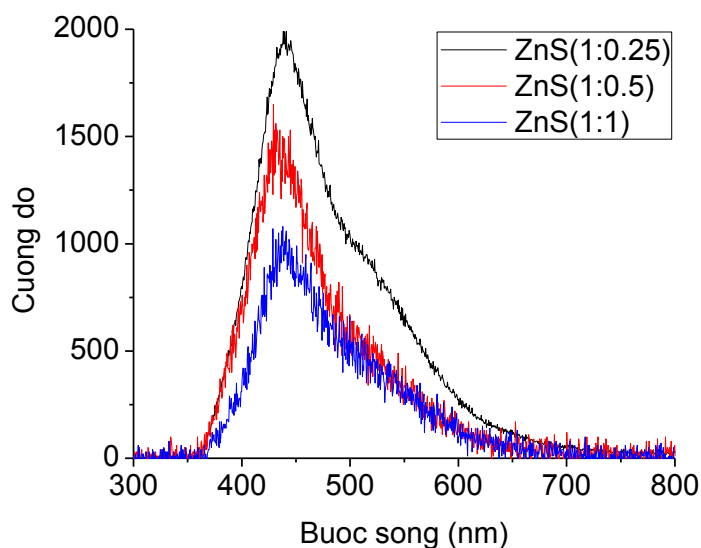
Hình 4.2(a) Mô hình sự hình thành các mầm hạt ZnS do sự phản ứng liên tục giữa các ion Zn^{2+} và S^{2-} để hình thành hạt ZnS, **(b)** Sự tích tụ các ion Na^+ để hình thành lớp điện kép Stern trên bề mặt các hạt nano ZnS, lớp này tích điện dương sẽ hút các anion Ac^- để hình thành lớp khuếch tán ngăn chặn sự kết tủa

4.3. Khảo sát theo tỷ lệ Zn/S

Bảng 4.1. Chấm lượng tử ZnS được tổng hợp với các tỷ lệ Zn/S khác nhau

STT	Zn ²⁺ (g)	S ²⁻ (g)	Zn ²⁺ /S ²⁻	PVA (g)
1	5.9	1.62	1:0.25	4
2	5.9	3.24	1:0.5	4
3	5.9	6.48	1:1	4

Trước khi tiến hành tổng hợp các hạt chấm lượng tử (QDs) ZnS:Mn²⁺, chúng tôi tiến hành khảo sát tỷ lệ mol Zn/S nhằm tìm ra tỷ lệ tối ưu cho hiệu suất phát huỳnh quang cao nhất. Phổ quang phát quang (PL) của các chấm lượng tử ZnS tổng hợp với các tỷ lệ mol Zn/S khác nhau được trình bày như hình 4.3. Tỷ lệ mol Zn/S tăng từ 1:0.25, 1:0.5 và 1:1, cường độ phổ PL giảm tương ứng. Đỉnh phát xạ của ZnS tại bước sóng khoảng 436 nm xuất hiện do sự tái hợp của các electron tại mức donor khuyết S (V_S) với bẫy lỗ trống tại mức acceptor khuyết Zn (V_{Zn}) [9,10] được minh họa như hình 4.5. Cường độ phổ PL cao nhất ứng với tỷ lệ mol Zn/S = 1:0.25, khi tỷ lệ S tăng dần đến nhiều nguyên tử S nằm trên bề mặt các chấm lượng tử ZnS, chúng sẽ bị oxi hóa và kết quả là dập tắt phổ PL [11]. Ngoài ra, sự mở rộng phổ của tất cả các mẫu về phía bước sóng hơn 500 nm là đặc trưng của các trạng thái khuyết S trong mạng tinh thể ZnS [10].



Hình 4.3. Phổ quang phát quang (PL) của các chấm lượng tử ZnS với các tỷ lệ Zn:S khác nhau

Vậy trong phần này chúng tôi đã tìm được tỷ lệ Zn/S tối ưu là 1:0.25, tỷ lệ này sẽ được chọn để khảo sát ảnh hưởng của lượng Mn^{2+} pha tạp đến cường độ phổ PL trong phần 4.4.

4.4. Khảo sát theo nồng độ Mn pha tạp

4.4.1. Khảo sát phổ hấp thụ UV-vis

Bảng 4.2. Khảo sát theo nồng độ Mn pha tạp

STT	Zn ²⁺ (g)	S ²⁻ (g)	Mn ²⁺	PVA (g)
1	5.9	1.5	0.165	4
2	5.9	1.5	0.265	4
3	5.9	1.5	0.365	4
4	5.9	1.5	0.465	4

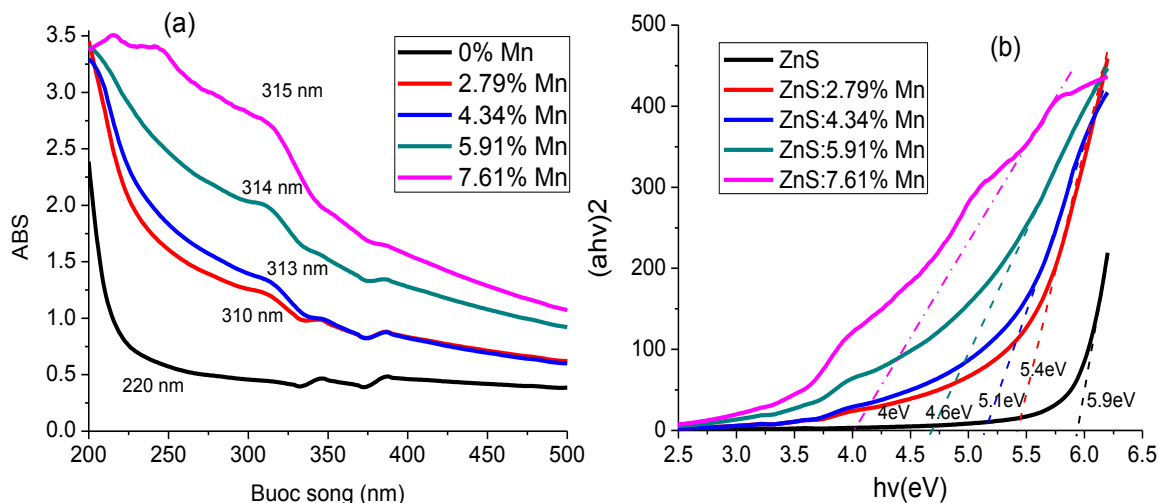
Trong phần thực nghiệm này, chúng tôi tiến hành tổng hợp các chấm lượng tử (Qds) ZnS pha tạp Mn với nồng độ khác nhau và khảo sát tính chất quang của chúng, các Qds sau khi tổng hợp được phân tán lại trong dung môi nước như hình 4.4.



Hình 4.4. Các Qds ZnS pha tạp Mn với nồng độ khác nhau (0 – 7.61%) được phân tán lại trong dung môi nước

Phổ hấp thụ UV-vis là một trong những công cụ phân tích thường được sử dụng để xác định các tính chất của các chấm lượng tử (QDs) như thông tin về năng lượng vùng cấm E_g , kích thước hạt và sự phân bố kích thước hạt. Hình 4.5(a) cho thấy phổ UV-vis của các QDs ZnS:Mn²⁺ với nồng độ Mn²⁺ pha tạp khác nhau. Từ phổ hấp thụ cho thấy bờ hấp thụ của các mẫu mở rộng do sự phân bố kích thước tinh thể trong các

mẫu. Các đỉnh hấp thụ tại các bước sóng 220 nm, 310 nm, 313 nm, 314 nm và 315 nm tương ứng với các mẫu có nồng độ Mn^{2+} pha tạp từ 0 – 7.61%. Các giá trị E_g trên hình 4.5(b) đạt được từ các mẫu này cho thấy đều lớn hơn so với vật liệu khối ZnS ($E_g \approx 3.6eV$ [13]), điều này chứng tỏ hiệu ứng giam giữ lượng tử xuất hiện trong tất cả các mẫu [13, 15].

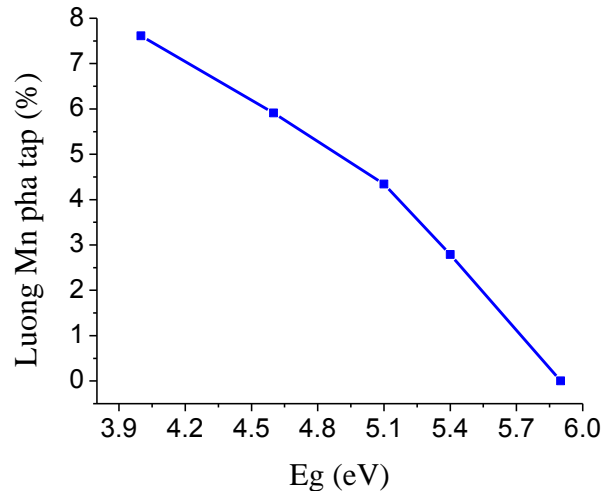


Hình 4.5. (a) Phổ hấp thụ UV-vis và (b) Năng lượng E_g tương ứng của các chấm lượng tử $ZnS:Mn^{2+}$ với nồng độ Mn pha tạp khác nhau

Giá trị E_g của các chất bán dẫn chuyển mức trực tiếp được tính từ đồ thị của $(\alpha h\nu)^2$ so với năng lượng photon ($h\nu$). Giá trị E_g được suy ra từ phổ hấp thụ thông qua phương trình (4.1).

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (4.1)$$

Với $h\nu$ là năng lượng photon, α là hệ số hấp thụ ($\alpha = 4\pi k/\lambda$; k là chỉ số hấp thụ/độ hấp thụ, λ (nm) là bước sóng), A : hằng số, $n=1/2$ do ZnS là chất bán dẫn chuyển mức trực tiếp [17].



Hình 4.6. Sự phụ thuộc của năng lượng E_g vào lượng Mn pha tạp

Giá trị E_g của các mẫu ZnS là 5.9eV và các mẫu ZnS:Mn²⁺ lần lượt là 5.4, 5.1, 4.6 và 4.0 eV tương ứng với nồng độ Mn²⁺ pha tạp khác nhau (từ 2.79 – 7.61%) như hình 4.5. Vì thế, hiệu ứng giam giữ lượng tử xảy ra trong các mẫu do năng lượng vùng cấm E_g được mở rộng [13, 15]. Khi nồng độ pha tạp Mn²⁺ tăng thì giá trị E_g giảm từ 5.9 – 4.0 eV như hình 4.6, kết quả này là do sự chuyển năng lượng trực tiếp giữa các trạng thái kích thích bên trong chất bán dẫn và mức 3d của ion Mn²⁺, hay nói cách khác việc giảm E_g là do các mức năng lượng pha tạp đưa vào các mức năng lượng mạng chủ [10, 13, 16]. Hiệu ứng giam giữ lượng tử cho phép điều khiển tính chất quang của các chấm lượng tử bằng cách thay đổi kích thước tinh thể.

Do năng lượng vùng cấm của các chấm lượng tử có liên hệ mật thiết với kích thước hạt của chúng, nên đường kích của các chấm lượng tử ZnS và ZnS:Mn²⁺ tổng hợp được sẽ được tính theo công thức mô hình xấp xỉ khối lượng hiệu dụng Brus (công thức 4.2) [15].

$$\Delta E_g = E_g^* - E_g \approx \frac{h^2}{8R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (4.2)$$

Với E_g^* là năng lượng vùng cấm của các hạt nano tổng hợp được tương ứng với bán kính R, E_g là năng lượng vùng cấm của vật liệu khối, m_e^* và m_h^* lần lượt là khối

lượng hiệu dụng của các electron và lỗ trống, ϵ là hằng số điện môi của ZnS, h là hằng số Planck và e là điện tích của electron. Với ZnS, $E_g \approx 3.6$ eV, $m_e^* = 0.34m_e$, $m_h^* = 0.23m_e$ ($m_e = 9.1 \times 10^{-31}$ kg là khối lượng của một electron tự do), và $\epsilon = 8.76$ [15]. Số hạng thứ hai trong phương trình (4.2) tương ứng với các mức năng lượng giam giữ cặp electron – lỗ trống khi R đủ nhỏ, số hạng thứ ba tương ứng với tương tác Coulomb giữa electron và lỗ trống. Đường kính ($2R$) của các hạt nano ZnS và ZnS:Mn²⁺ tính theo (4.2) được trình bày trong bảng 4.3.

Bảng 4.3. Kích thước hạt và năng lượng E_g của các chấm lượng tử ZnS và ZnS:Mn²⁺

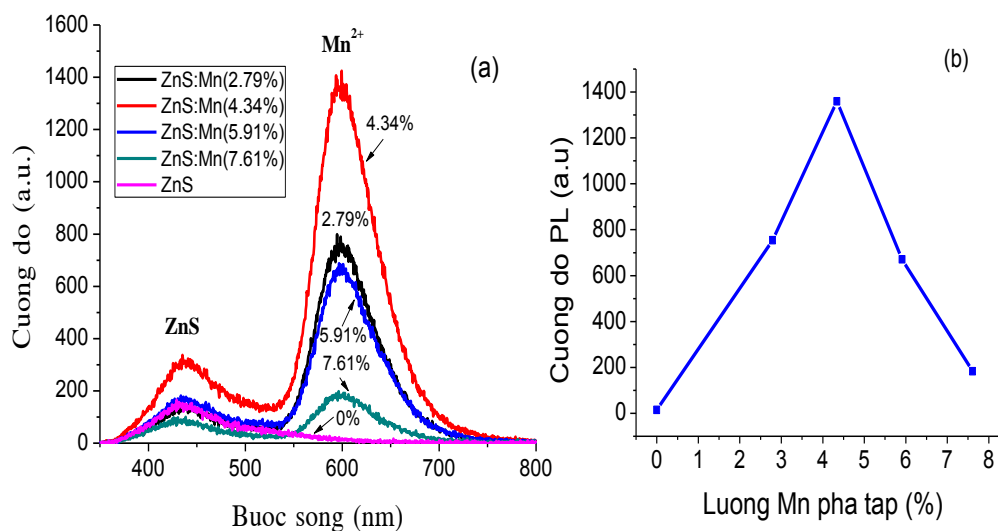
STT	Mẫu	E_g (eV)	Đường kính hạt (nm)
1	ZnS	5.9	1.74
2	ZnS-2.79%Mn	5.4	1.94
3	ZnS-4.34%Mn	5.1	2.1
4	ZnS-5.91%Mn	4.6	2.48
5	ZnS-7.61%Mn	4.0	3.5

4.1.2. Khảo sát phổ quang phát quang (PL)

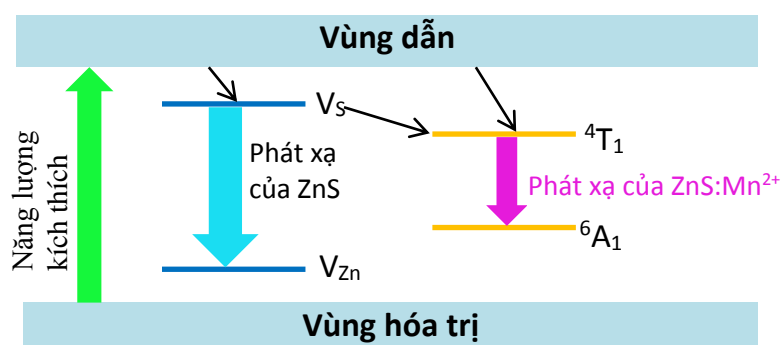
Hình 4.7a cho thấy phổ quang phát quang (PL) tại nhiệt độ phòng của các chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺ với nồng độ pha tạp Mn²⁺ khác nhau (0, 2.79, 4.34, 5.91 và 7.61%). Khi nồng độ Mn²⁺ pha tạp bằng 0 (vật liệu ZnS), đỉnh phổ PL xuất hiện tại bước sóng 436 nm, đây là đỉnh phát xạ đặc trưng của ZnS như đã giải thích ở phần 4.3. Khi nồng độ Mn²⁺ pha tạp tăng dần (từ 2.79 – 7.61%), cường độ đỉnh phổ PL tại bước sóng 598 nm cũng tăng dần, đỉnh phát xạ này là đặc trưng của dịch chuyển ⁴T₁ – ⁶A₁ của Mn²⁺ trong vật liệu ZnS như hình 4.8 (sự truyền năng lượng giữa vật liệu chủ ZnS và ion Mn pha tạp) [9,10], và cường độ PL đạt giá trị cao nhất với nồng độ Mn²⁺ pha tạp là 4.34% (Hình 4.7b).

Khi nồng độ Mn^{2+} pha tạp ở mức thấp, lượng ion Mn^{2+} hợp nhất trong cấu trúc các chấm lượng tử ZnS không đủ để đảm bảo việc truyền năng lượng có hiệu quả từ vật liệu chủ ZnS sang các ion pha tạp [14]. Ngược lại, khi nồng độ Mn^{2+} tăng dần, việc truyền năng lượng giữa ion pha tạp và vật liệu chủ có hiệu quả, dẫn đến cường độ PL tăng dần [18].

Tuy nhiên, khi tỷ lệ nồng độ pha tạp cao hơn thì cường độ phát quang giảm, nguyên nhân là do khi tiếp tục tăng nồng độ Mn^{2+} sẽ tạo ra một lượng lớn các tâm phát xạ Mn^{2+} trên tinh thể và sự tương tác của cặp $Mn^{2+} - Mn^{2+}$ làm gia tăng quá trình phân hủy không phát xạ (do các tâm phát xạ truyền năng lượng cho nhau) của Mn^{2+} ở trạng thái kích thích, dẫn đến giảm cường độ phát xạ của Mn^{2+} [11,13,18]. Ngoài ra, khi nồng độ Mn^{2+} pha tạp tăng, nhiều ion Mn^{2+} đi vào tinh thể mạng chủ ZnS hình thành pha tinh thể thứ hai và làm không gian chứa các ion trở nên nhỏ hơn dẫn đến sự gia tăng trường tinh thể và năng lượng dịch chuyển giữa các mức ${}^4T_1 - {}^6A_1$ của Mn^{2+} giảm, gây ra sự dịch chuyển đỏ của phổ PL [10,11,12].



Hình 4.7. (a) Phổ quang phát quang (PL) của các chấm lượng tử $ZnS:Mn^{2+}$ với các tỷ lệ Mn^{2+} khác nhau và (b) Sự phụ thuộc cường độ PL vào lượng Mn pha tạp



Hình 4.8. Cơ chế phát xạ của các chấm lượng tử ZnS và ZnS:Mn²⁺

Trong phần thực nghiệm này, chúng tôi đã tìm được nồng độ pha tạp Mn²⁺ tối ưu (4.34%) cho cường độ phát quang cao nhất và tỷ lệ này được cố định để tiếp tục khảo sát ảnh hưởng của lượng chất bao lên tính chất quang của các chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺ trong phần 4.5.

4.5. Khảo sát theo lượng chất bao PVA

Trong phần này, chúng tôi cố định các tỷ lệ Zn/S, nồng độ pha tạp Mn²⁺, và lượng chất bao PVA lần lượt thay đổi từ 0 – 4 g như bảng 4.4.

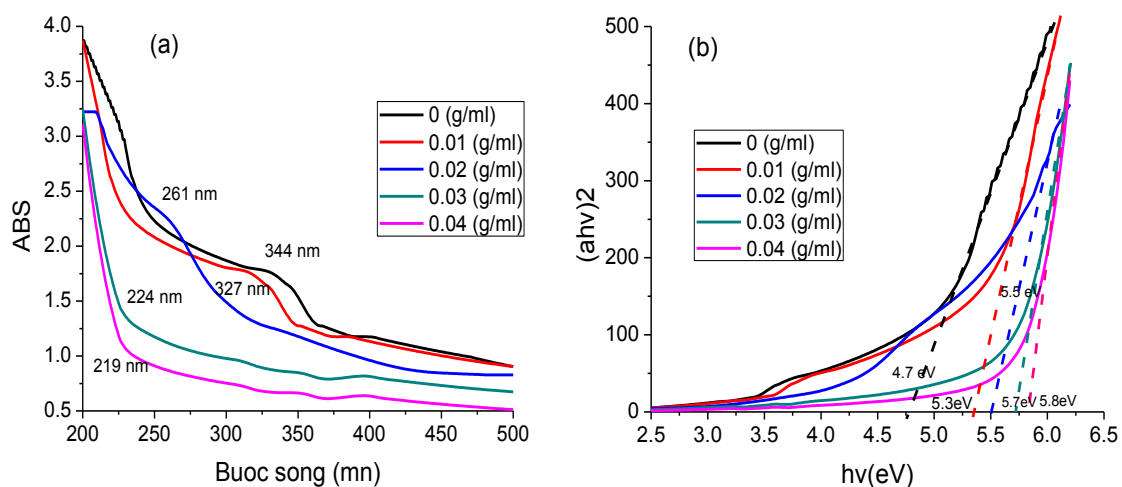


Hình 4.9. Các Qds ZnS:Mn²⁺ với nồng độ chất bao khác nhau (0 – 0.04g/ml) được phân tán trong dung môi nước

Bảng 4.4. Khảo sát theo lượng chất bao PVA

STT	Zn ²⁺ (g)	S ²⁻ (g)	Mn ²⁺ (g)	PVA (g)
1	5.9	1.5	0.257	0
2	5.9	1.5	0.257	1
3	5.9	1.5	0.257	2
4	5.9	1.5	0.257	3
4	5.9	1.5	0.257	4

4.5.1. Khảo sát phổ hấp thụ UV-vis theo lượng chất bao khác nhau



Hình 4.10. (a) Phổ UV-vis và (b) Năng lượng E_g tương ứng của các chấm lượng tử $ZnS:Mn^{2+}$ với lượng chất bao PVA khác nhau

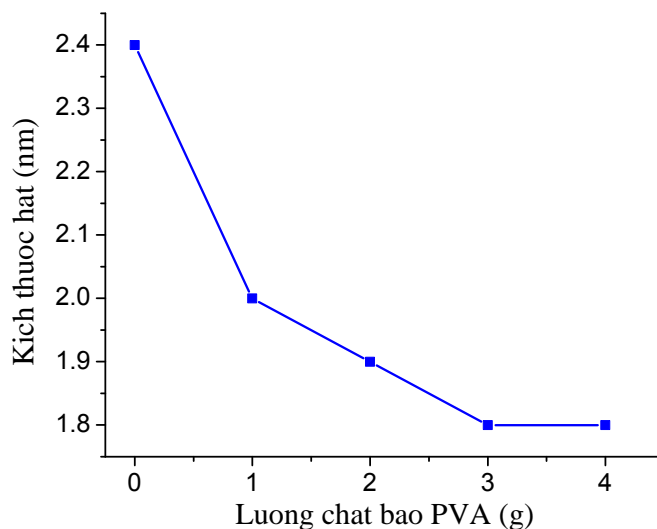
Hình 4.10(a) cho thấy phổ hấp thụ UV-vis của các QDs $ZnS:Mn^{2+}$ với lượng chất bao PVA khác nhau, khi lượng chất bao PVA tăng thì đỉnh phổ hấp thụ dịch chuyển về phía bước sóng ngắn. Các QDs $ZnS:Mn^{2+}$ không sử dụng chất bao có đỉnh phổ hấp thụ khoảng 344 nm, khi lượng chất bao tăng từ 1, 2, 3, 4g thì các đỉnh hấp thụ tương ứng lần lượt dịch chuyển về các bước sóng 327, 261, 224, 219 nm. Sự thay đổi đỉnh phổ hấp thụ là do sự thay đổi kích thước hạt hoặc do ảnh hưởng của chất bao bề mặt. Sự dịch chuyển về phía bước sóng ngắn của đỉnh hấp thụ so với vật liệu khối ZnS được giải thích là do hiệu ứng giam giữ lượng tử [13, 15]. Dựa vào các giá trị E_g được suy ra từ phổ hấp thụ như hình 4.10 (b), ta tính được gần đúng kích thước hạt (Bảng 4.5) thông qua phương trình Brus [15]. Hình 4.11 cho thấy kích thước hạt giảm khi lượng chất bao PVA tăng.

Cơ chế giới hạn sự phát triển kích thước hạt khi sử dụng chất bao có thể là khả năng kìm hãm sự khuếch tán của PVA, bởi vì các chuỗi polymer có cấu trúc dạng cuộn hoặc uốn cong sẽ gây trở ngại cho quá trình khuếch tán của các ion trong dung dịch [9,16]. Các chuỗi PVA đóng vai trò là các cầu nối kết nối các hạt nano và nhiều chuỗi

cầu nối như thế dẫn đến hình thành các đám hạt, điều này sẽ được khảo sát bằng ảnh TEM trong phần 4.8.

Bảng 4.5. Kích thước hạt và năng lượng E_g của các chấm lượng tử $ZnS:Mn^{2+}$ với lượng chất bao khác nhau

STT	Mẫu	E_g (eV)	Đường kính hạt (nm)
1	$ZnS:Mn^{2+}$	4.7	2.4
2	$ZnS:Mn^{2+}-0.01g/ml$	5.3	2.0
3	$ZnS:Mn^{2+}-0.02g/ml$	5.5	1.9
4	$ZnS:Mn^{2+}-0.03g/ml$	5.7	1.8
5	$ZnS:Mn^{2+}-0.04g/ml$	5.8	1.8



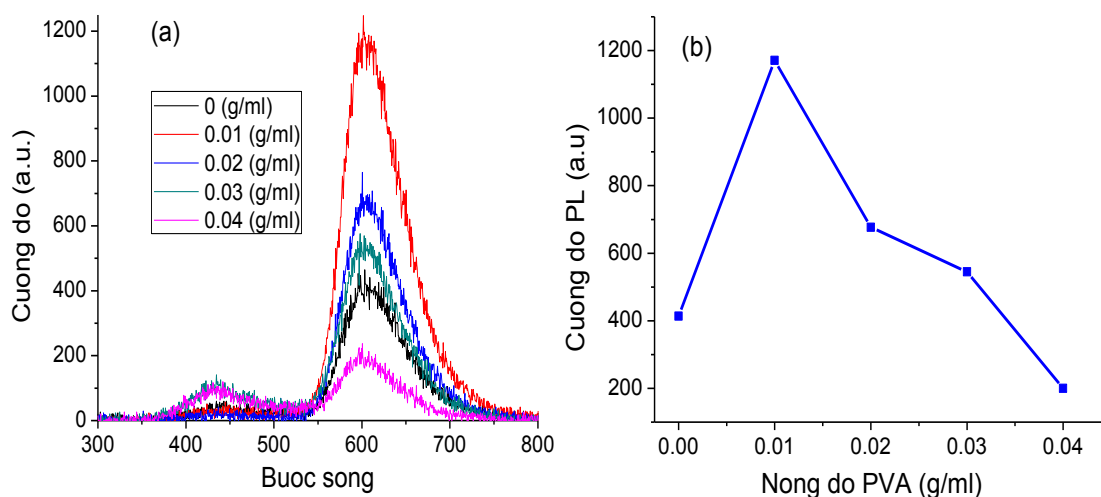
Hình 4.11. Sự phụ thuộc của kích thước hạt vào lượng chất bao PVA

4.5.2. Khảo sát phổ PL theo lượng chất bao khác nhau

Hình 4.12(a) cho thấy phổ PL của các chấm lượng tử (QDs) $ZnS:Mn^{2+}$ được tổng hợp với nồng độ chất bao PVA khác nhau (từ 0 – 0.04g/ml). Các mẫu không sử dụng chất bao (mPVA = 0g) xuất hiện một đỉnh phổ yếu tại bước sóng 436 nm và một đỉnh phát xạ mạnh tại bước sóng 600 nm, đỉnh phát xạ tại 436 nm là do các sai hỏng bên trong chấm lượng tử ZnS, nhưng khi lượng chất bao PVA tăng thì cường độ phát xạ tại 436 nm giảm dần (do PVA thụ động hóa các sai hỏng trên bề mặt chấm lượng tử

ZnS) và cường độ phát xạ tại bước sóng 600 nm được tăng cường. Cường độ PL của các QDs ZnS:Mn²⁺ đạt giá trị cao nhất khi nồng độ chất bao PVA = 0.01g/ml (Hình 4.12(b)). Khi nồng độ chất bao tiếp tục tăng từ 0.02 – 0.04g/ml thì cường độ PL giảm bởi vì lượng chất bao tăng sẽ giới hạn số lượng mầm ZnS do PVA kìm hãm sự khuếch tán của các ion trong dung dịch [9], điều này dẫn đến nhiều ion Zn²⁺ và S²⁻ tồn tại trên bề mặt các QD, giảm số lượng phân tử chất bao PVA trên bề mặt các QD và cường độ phát xạ PL giảm dần [11].

Để khẳng định lại sự có mặt của chất bao PVA trong các QDs ZnS và ZnS:Mn²⁺, phương pháp đo phổ hồng ngoại (FT-IR) được sử dụng để phân tích mẫu sẽ được thảo luận trong phần 4.5.4.

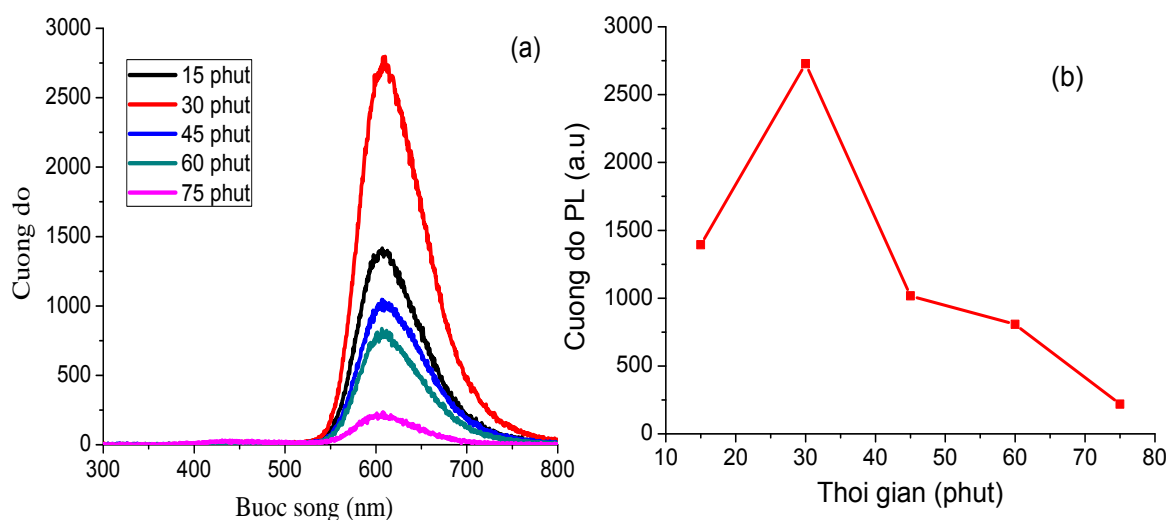


Hình 4.12. (a) Phổ quang phát quang (PL) của các chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺ với nồng độ chất bao PVA khác nhau và (b) Sự phụ thuộc cường độ PL vào nồng độ chất bao PVA

4.5.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến cường độ PL của các chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺

Các tính chất của các chấm lượng tử (QDs) phụ thuộc trực tiếp vào kích thước, hình dạng, và độ bền của các QDs. Trong quá trình tổng hợp vật liệu, thời gian phản ứng là một trong những yếu tố được sử dụng để điều khiển kích thước của tinh thể.

Cường độ PL của các Qds theo thời gian phản ứng được trình bày như hình 4.12(a), cường độ PL ban đầu tăng khi thời gian phản ứng tăng và đạt giá trị cao nhất tại thời gian phản ứng là 30 phút, khi thời gian phản ứng tiếp tục tăng cường độ PL giảm theo thời gian (Hình 4.12(b)). Cường độ PL tăng theo thời gian phản ứng có thể được giải thích như sau, các ion Zn^{2+} (0.074 nm) và Mn^{2+} (0.083 nm) [6] có bán kính ion gần như nhau nên sự thay thế vị trí các ion Zn^{2+} bởi Mn^{2+} có thể xuất hiện một cách dễ dàng trong mạng chủ ZnS. Vì thế, khi thời gian phản ứng tăng, các ion Mn^{2+} dần dần hợp nhất vào mạng tinh thể chủ, và khi thời gian phản ứng tiếp tục tăng ($t > 30$ phút), các ion Mn^{2+} bị loại trừ khỏi mạng chủ và đồng thời cường độ phát xạ của các ion Mn^{2+} giảm xuống.



Hình 4.13. Sự phụ thuộc của cường độ PL vào thời gian phản ứng

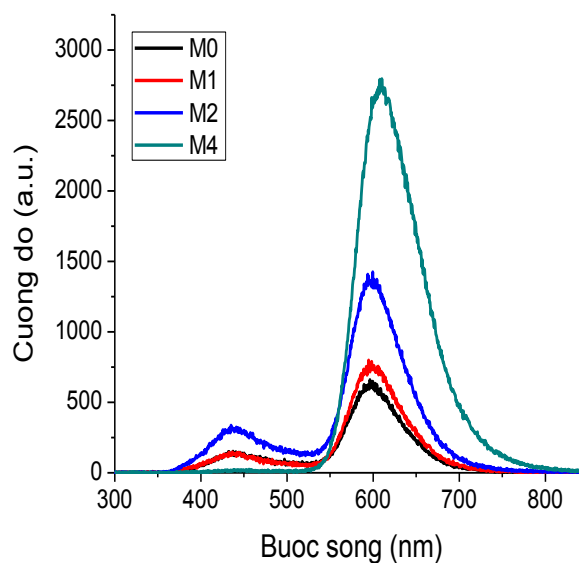
4.5.4. Khảo sát ảnh hưởng của quá trình rửa mẫu đến cường độ PL

Để ứng dụng được các chấm lượng tử phát quang trong một số lĩnh vực khác nhau, đặc biệt là trong lĩnh vực điều chế mực in bảo mật thì việc tăng cường tính chất quang của các chấm lượng tử là rất cần thiết. Như đã biết, cường độ phát quang của các chấm lượng tử bán dẫn bị ảnh hưởng lớn bởi độ kết tinh, các sai hỏng bề mặt hoặc sự

tồn tại của các tác nhân dập tắt huỳnh quang trong dung dịch và quan trọng hơn nữa là chất lượng của việc pha tạp vào các tinh thể nano [30].

Trong thực nghiệm này, các chấm lượng tử được tổng hợp với nồng độ Mn^{2+} pha tạp là 4.34%, nồng độ chất bao là 0.01 g/ml và thời gian tổng hợp là 30 phút được chọn để khảo sát ảnh hưởng của cường độ PL vào quá trình rửa mẫu. Với các ký hiệu mẫu như sau:

- **Mẫu M0:** ly tâm và sấy khô ở 90°C trong 8 giờ
- **Mẫu M1:** ly tâm, rửa sạch 1 lần với nước cất, và sấy khô ở 90°C trong 8 giờ
- **Mẫu M2:** ly tâm, rửa sạch 2 lần với nước cất, 2 lần với meyhanol và sấy khô ở 90°C trong 8 giờ
- **Mẫu M4:** ly tâm, rửa sạch 4 lần với nước cất, 4 lần với methanol và sấy khô ở 90°C trong 8 giờ.



Hình 4.14. Sự phụ thuộc cường độ phổ PL vào quá trình lọc rửa của các Qds $ZnS:Mn^{2+}$

Hình 4.14 cho thấy cường độ PL của các mẫu $ZnS:Mn^{2+}$ được lọc rửa tăng cường khi quá trình lọc rửa được thực hiện nhiều lần, đồng thời đỉnh phát xạ liên quan

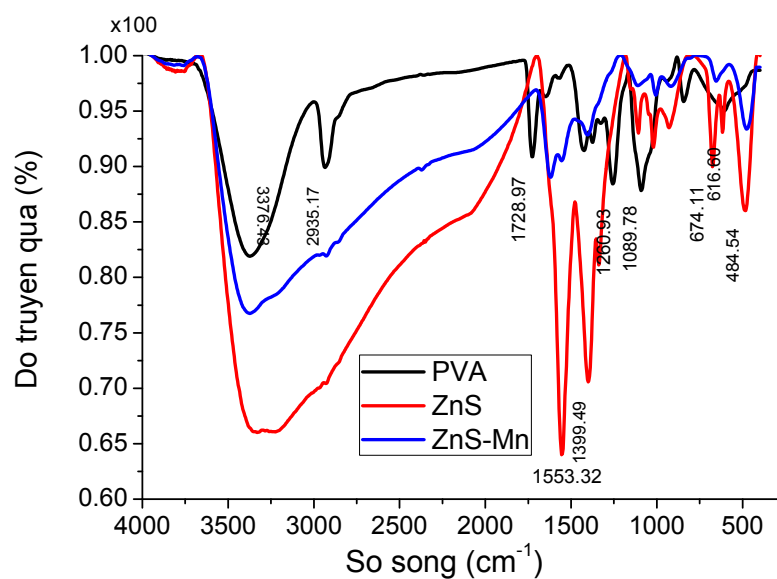
đến sai hỏng dần biến mất theo quá trình lọc rửa các Qds. Các Qds ZnS:Mn²⁺ được lọc rửa 2 lần với nước cất và 2 lần với methanol cho thấy cường độ PL mạnh nhất (Mẫu M4). Điều này có thể được giải thích như sau, do quá trình lọc rửa mẫu dẫn đến các tác nhân dập tắt huỳnh quang trong dung dịch được làm sạch, các sai hỏng bề mặt được loại bỏ dẫn đến việc truyền năng lượng từ mạng chủ ZnS sang các ion Mn²⁺ hiệu quả, kết quả là cường độ PL được tăng cường. Đồng thời, theo nghiên cứu của tác giả W. G. Becker và các cộng sự cho thấy ô xi có khuynh hướng hấp phụ lên bề mặt ZnS, đặc biệt tại các sai hỏng bề mặt [1, 31], điều này dẫn đến cường độ PL được tăng cường (do các sai hỏng bề mặt hoạt động như các tâm không phát xạ).

4.5.5. Khảo sát phổ hồng ngoại FT-IR

Hình 4.15 cho thấy phổ FT-IR của chất bao PVA và các QDs PVA-ZnS, PVA-ZnS:Mn²⁺ trong khoảng số sóng từ 4000 – 400 cm⁻¹. Các đỉnh dao động được quan sát tại số sóng 3376.43 và 3374.48 cm⁻¹ là do dao động kéo căng liên kết O-H của phân tử nước trên bề mặt mẫu [24, 25, 26]. Vùng hấp thụ (đỉnh dao động) xuất hiện tại số sóng 2935.17 cm⁻¹ là do dao động kéo căng C-H của các nhóm CH₂. Các đỉnh dao động tại 1728.97 và 1647.87 cm⁻¹ là do các liên kết kéo căng C=O và C=C tương ứng. Kiểu dao động uốn cong đối xứng của nhóm CH₂ được quan sát tại số sóng 1423.15 cm⁻¹. Vùng dao động tại số sóng khoảng 1260.93 cm⁻¹ và 1089.78 cm⁻¹ là do dao động của nhóm CH và dao động kéo căng của nhóm C-O [24].

Hơn nữa, các đỉnh dao động tại 1553.32 và 1399.49 cm⁻¹ trong hình 4.15 là do dao động kéo căng và uốn cong của liên kết C-H [26], đồng thời sự dịch chuyển nhẹ đỉnh dao động của PVA-ZnS so với PVA cho thấy sự liên kết hợp nhất tốt giữa chất bao PVA với Zn, chứng tỏ sự tồn tại của chất bao PVA trên bề mặt các QD ZnS [25, 26]. Bên cạnh đó, sự dịch chuyển của các đỉnh dao động của ZnS so với ZnS:Mn²⁺ trong khoảng số sóng từ 1618.94 cm⁻¹ về 475.91 cm⁻¹ chứng tỏ sự tương tác tương đối mạnh giữa các phân tử chất bao PVA và bề mặt các QD ZnS:Mn²⁺ [27]. Bảng 4.6 cho

thấy các đỉnh dao động đặc trưng của PVA, PVA-ZnS và PVA-ZnS:Mn²⁺ trong phổ FT-IR.



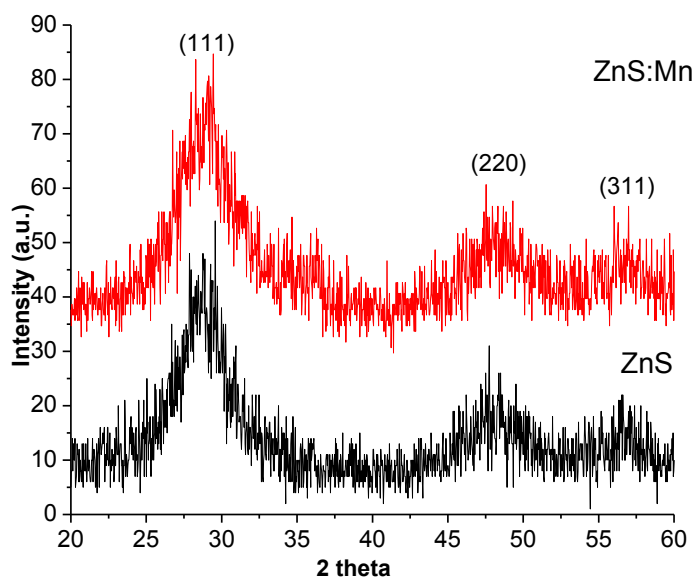
Hình 4.15. Phổ FT-IR của PVA, ZnS và ZnS:Mn²⁺

Bảng 4.6. Các đỉnh phổ FT-IR của PVA, PVA-ZnS và PVA-ZnS:Mn²⁺

PVA(cm ⁻¹)	Nhóm	PVA-ZnS(cm ⁻¹)	Nhóm	PVA-ZnS:Mn ²⁺ (cm ⁻¹)	Nhóm
3376.43	O-H kéo căng	3374.25	O-H kéo căng	3374.48	O-H kéo căng
2935.17	C-H kéo căng	1553.32	ZnS	1618.94	ZnS
1728.97	C=O kéo căng	1399.49	Dao động kéo căng và uốn cong của liên kết C-H	1555.04	Dao động kéo căng và uốn cong của liên kết C-H
1647.87	C=C kéo căng	1338.32	Uốn cong C-H	1403.15	Uốn cong C-H
1566.76	Dao động uốn cong của phân tử nước	1107.34	Uốn cong -C-O-H	1110.47	Uốn cong -C-O-H
1423.15	Uốn cong đối xứng của nhóm CH ₂	1020.04	Dao động kéo căng và uốn cong của Oxi	1006.16	Dao động kéo căng và uốn cong của Oxi
1260.93	Uốn cong C-H	928.68		917.52	
1089.78	Kéo căng C-O	674.11	Dao động Zn-S	653.46	Dao động Zn-S
846.46	Kéo căng CH ₂	616.60	Dao động Zn-S		
603.88	Uốn cong C-H	484.54	Dao động Zn-S	475.91	Dao động Zn-S

4.6. Khảo sát phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Các mẫu bột ZnS và ZnS:Mn²⁺ sau khi được sấy khô ở 100°C sẽ được phân tích bằng phổ nhiễu xạ tia X. Cấu trúc tinh thể của các hạt nano ZnS và ZnS:Mn được xác định thông qua phổ XRD (Hình 4.16). Ba đỉnh nhiễu xạ chính tại các vị trí 28.75°, 47.77° và 56.8° tương ứng với các họ mặt mạng (111), (220) và (311) của cấu trúc lập phương. Sự mở rộng các đỉnh phổ XRD là bản chất của các tinh thể nano [4,5]. Phổ XRD cũng cho thấy không xuất hiện các đỉnh đặc trưng có liên quan đến Mn, điều này chứng tỏ rằng các ion Mn²⁺ đã được pha tạp thành công vào mạng tinh thể ZnS [8]. Kích thước tinh thể khoảng 2.0 nm, tính theo công thức Cherrer: $D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$, với D là đường kính trung bình của tinh thể, λ bước sóng của tia X (1.5406 Å), β độ bán rộng đỉnh nhiễu xạ và θ góc nhiễu xạ Bragg.

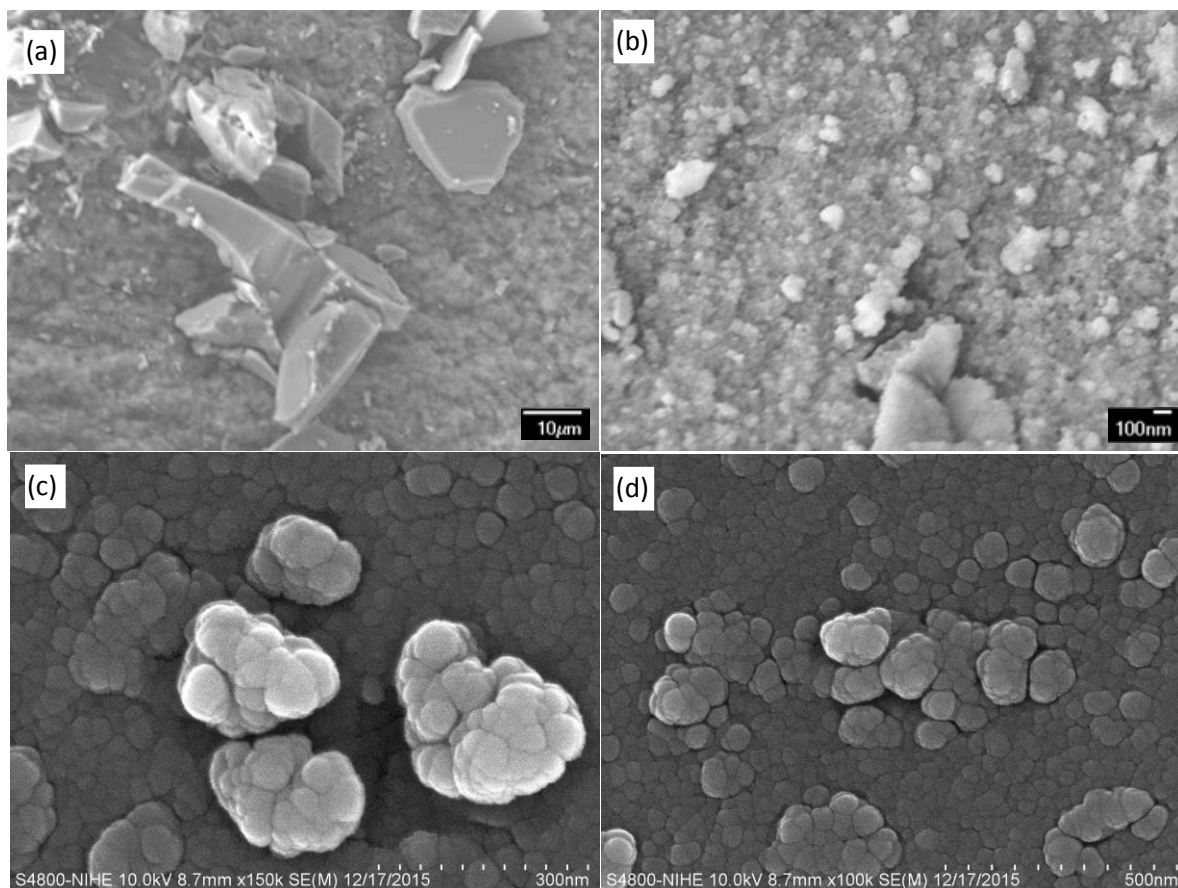


Hình 4.16. Phổ XRD của các chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp Mn

4.7. Phân tích ảnh SEM và phổ EDX

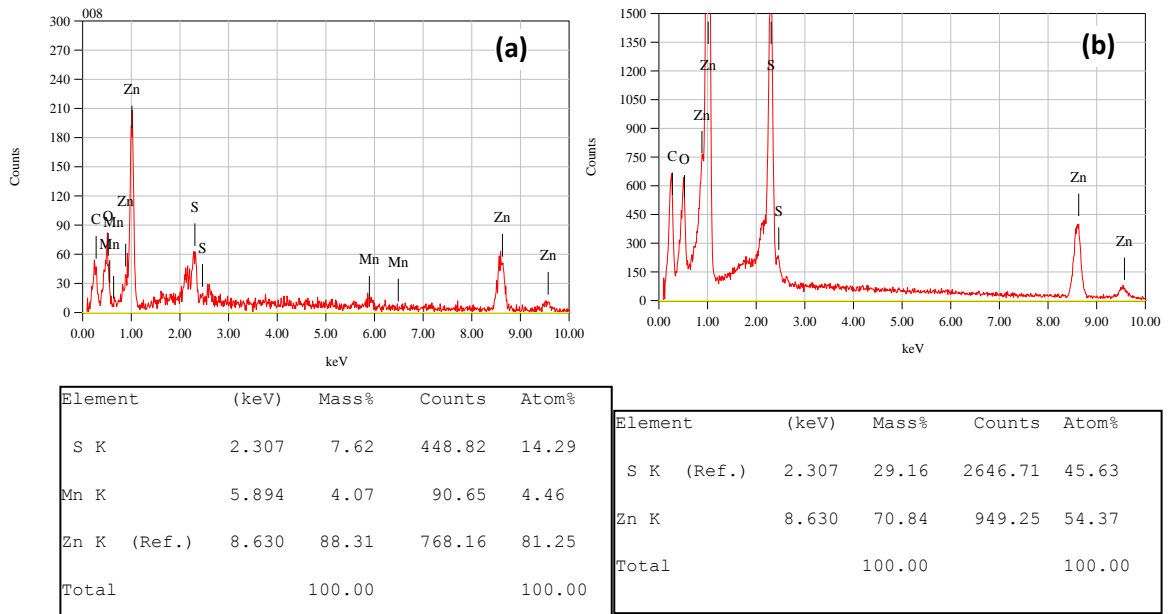
Hình 4.17 cho thấy ảnh FE-SEM của các mẫu bột ZnS:Mn²⁺ với số lần rửa mẫu khác nhau. Mẫu M0 cho thấy cho thấy các hạt có bề mặt gồ ghề do được thụ động bởi chất bao PVA, vì lý do này nên rất khó xác định được kích thước hạt (Hình 4.17(a)).

Khi số lần rửa mẫu tăng lên, lượng PVA dư dần dần được loại bỏ, biên hạt xuất hiện rõ hơn (Hình 4.17(b)). Sau quá trình rửa mẫu 4 lần (M4, hình 4.17(c) – (d)) cho thấy các Qds ZnS:Mn²⁺ có bề mặt xốp, hình cầu và biên hạt rõ ràng và đường kính trung bình của hạt khoảng 60 nm.



Hình 4.17. Ảnh SEM của các chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺ (a) Mẫu M0, (b) M2, (c) và (d) M4

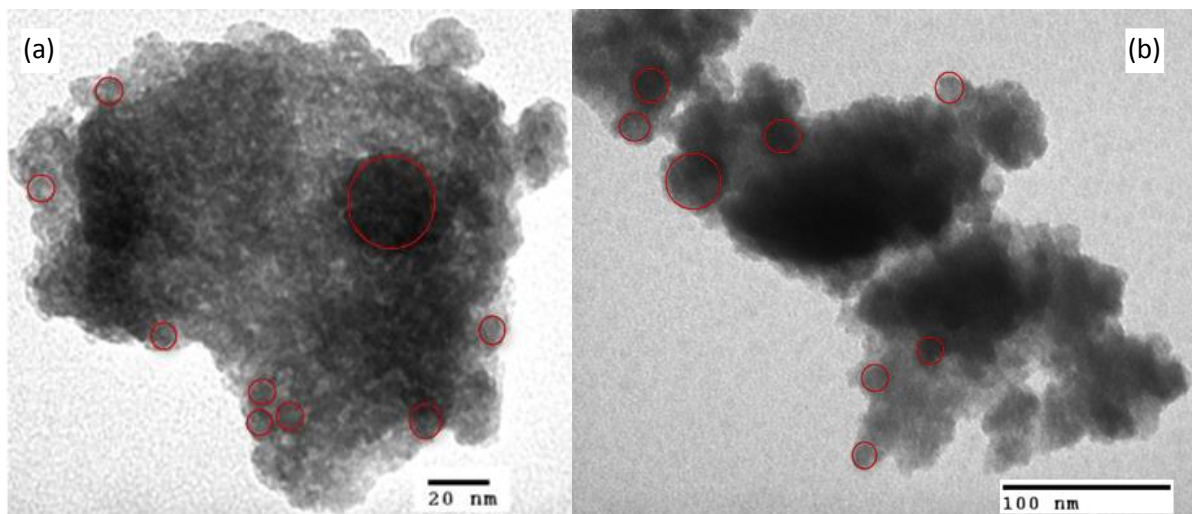
Phổ EDX của các hạt nano ZnS và ZnS:Mn²⁺ được trình bày như hình 4.18(a) và 4.18(b), từ phổ EDX cho thấy sự hiện diện của các nguyên tố Zn, S, Mn trong mẫu, điều này một lần nữa chứng tỏ rằng các ion Mn²⁺ được pha tạp thành công vào mạng chủ vật liệu ZnS. Bên cạnh đó còn có sự hiện diện của các nguyên tố C, O có thể là do các thành phần của chất bao PVA.



Hình 4.18. Phổ EDX của các mẫu (a) ZnS:Mn²⁺ và (b) ZnS

4.8. Khảo sát ảnh TEM

Ảnh TEM của các QDs ZnS:Mn²⁺ được tổng hợp ở thời gian phản ứng là 15 phút và 30 phút được trình bày như hình 4.19(a) và 4.19(b). Ảnh TEM cho thấy rằng các mẫu bột ZnS:Mn²⁺ chứa các hạt rất nhỏ với đường kính trung bình khoảng 7.5 nm, do diện tích bề mặt lớn nên các hạt có xu hướng kết tủa, khi thời gian phản ứng tăng lên sự xuất hiện kết tủa nhiều hơn (Hình 4.19(b)).



Hình 4.19. Ảnh TEM của chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺ với thời gian tổng hợp khác nhau, (a) 15 phút và (b) 30 phút

Kết luận về chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn (ZnS:Mn²⁺)

Từ các kết quả phân tích trên, có thể kết luận rằng các chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp kết tủa hóa học, sử dụng PVA như là chất bao bề mặt. Hình thái học bề mặt và cấu trúc mẫu được phân tích dựa trên ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và phổ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy các chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺ dạng hình cầu có cấu trúc lập phương, kích thước hạt trung bình khoảng 7.5 nm. Phổ hấp thụ UV-vis cho thấy có sự dịch chuyển xanh khi lượng chất bao tăng dần. Phổ PL của các chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺ tại 600 nm do sự dịch chuyển điện tử từ ⁴T₁ – ⁶A₁ của ion Mn²⁺ trong vật liệu nền ZnS.

Trong phần tiếp theo, các chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺ với các thông số tổng hợp tối ưu được chọn để làm pigment tổng hợp mực in.

- Nồng độ Mn pha tạp: 4.34%
- Lượng chất bao PVA: 0.01g/ml
- Thời gian tổng hợp: 30 phút

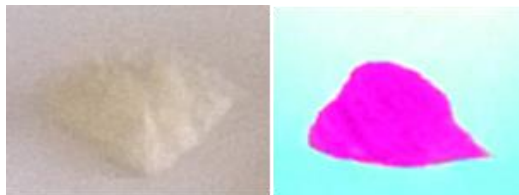
4.9. Quy trình tạo công thức mực in Qds ZnS:Mn²⁺

Các chấm lượng tử sau khi tổng hợp với các thông số tối ưu như trên sẽ được chọn làm pigment cho điều chế mực in. Quy trình tạo công thức mực in chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺ gồm các bước sau:

4.9.1. Quy trình rửa và ly tâm pigment ZnS:Mn²⁺

Rửa sạch bột ZnS:Mn²⁺ với nước cất và methanol. Trong quá trình chế tạo các chấm lượng tử (Qds) ZnS:Mn²⁺, chất bao PVA được sử dụng nhằm giữ cho kích thước hạt nhỏ và ổn định. Sau khi tổng hợp, lượng PVA vẫn tồn tại cùng với các Qd. Vì vậy, nhằm loại bỏ phần PVA dư, các Qd ZnS:Mn²⁺ trong phần thực nghiệm này được rửa

sạch 2 lần với nước cất và 2 lần với methanol, sau đó được sấy khô ở 90°C trong thời gian 8 giờ. Bột ZnS:Mn²⁺ thu được như hình 4.20.

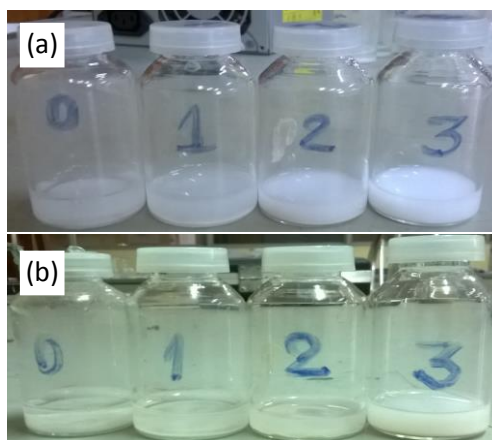


Hình 4.20. Bột ZnS:Mn²⁺ thu được sau quy trình rửa sạch và được kích thích dưới ánh sáng UV bước sóng 385 nm

4.9.2. Quy trình phân tán các chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺ trong các dung môi phù hợp

Bột ZnS:Mn²⁺ được phân tán lại trong các dung môi khác nhau (nước, methanol, alcohol, TGA) bằng phương pháp đánh siêu âm và khuấy từ nhằm tạo công thức mực in. Việc lựa chọn dung môi để phân tán các Qd ZnS:Mn²⁺ phải thỏa mãn các tiêu chí sau:

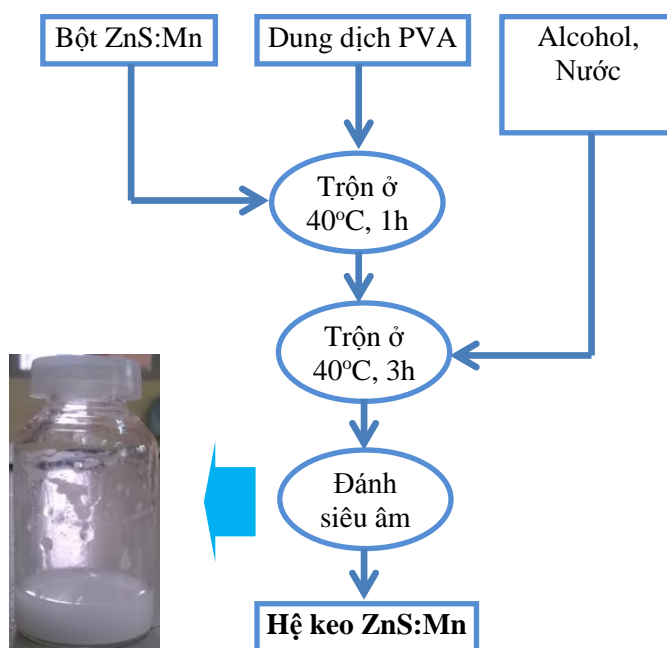
- Các Qd phân tán tốt trong dung môi, tránh hiện tượng kết tủa
- Dung môi phân tán có độ nhớt và sức căng bề mặt phù hợp với tiêu chuẩn của mực in
- Các thành phần của mực in không có tính chất ăn mòn hay phá hủy các thiết bị in. Các Qd được phân tán trong các dung môi khác nhau nhằm khảo sát khả năng phân tán của chúng. Hình 4.21a cho thấy các Qd ZnS:Mn²⁺ được phân tán trong các dung môi khác nhau: 0: nước, 1: TGA, 2: methanol, 3: alcohol. Hình 4.21b cho thấy các Qd phân bố trong dung môi alcohol cho độ ổn định phân tán cao hơn so với các dung môi còn lại. Do đó, dung môi alcohol sẽ được chọn làm dung môi trong công thức mực in.



Hình 4.21. Bột $ZnS:Mn^{2+}$ được phân tán trong các dung môi khác nhau, (a) Vừa phân tán xong, (b) Sau 3 ngày

4.9.3. Xây dựng công thức mực in chấm lượng tử $ZnS:Mn^{2+}$

Công thức mực in Qđ $ZnS:Mn^{2+}$ được xây dựng theo quy trình hình 4.22. Các dung môi lần lượt được sử dụng: alcohol, PVA, TGA và nước.



Hình 4.22. Quy trình tạo công thức mực in lưa với pigment $ZnS:Mn^{2+}$

Các mẫu thí nghiệm với nồng độ phần trăm theo khối lượng các Qd ZnS:Mn²⁺ trong dung dịch là 25%. Các thành phần chính trong công thức mực in gồm:

- Hỗn hợp dung môi alcohol, nước
- PVA: chất liên kết
- Bột ZnS:Mn²⁺

Bảng 4.7. Công thức mực in chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺

STT	PVA %	Nước %	Alcohol %	Độ nhớt (cP)	Sức căng bề mặt (mN/m)
Q.1	35	20	20	51.2	57.6
Q.2	35	25	15	47.3	50.3
Q.3	35	30	10	42.7	48.2

Bảng 4.7 cho thấy công thức mực in Qds ZnS:Mn²⁺ được xây dựng với các tỷ lệ dung môi nước khác nhau. Qua đó cho thấy, độ nhớt và sức căng bề mặt của mực in có thể được thay đổi thông qua việc thay đổi tỷ lệ dung môi. Công thức mực in Q.1 có độ nhớt là 51.2 cP và sức căng bề mặt là 57.6 mN/m được chọn để khảo sát bằng phương pháp in lụa vì dễ thực hiện (do các mẫu còn lại có độ nhớt thấp).

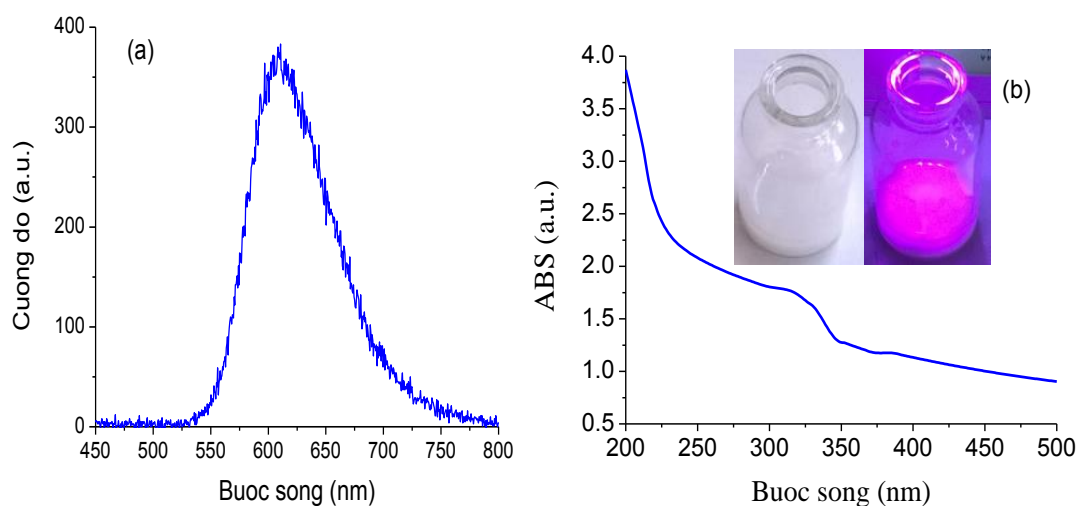
4.9.4. Đo đạc các tính chất của mực in

- ✓ Xác định kích thước các Qd ZnS:Mn²⁺ trong mực in bằng phân tích ảnh TEM
- ✓ Xác định tính chất quang của mực in Qds ZnS:Mn²⁺ hấp thụ UV-vis và phổ quang huỳnh quang (PL)
- ✓ Xác định sức căng bề mặt, độ nhớt của mực in (Bảng 4.7)

4.9.5. Đánh giá mực in

4.9.5.1. Khảo sát phổ hấp thụ UV-vis, PL

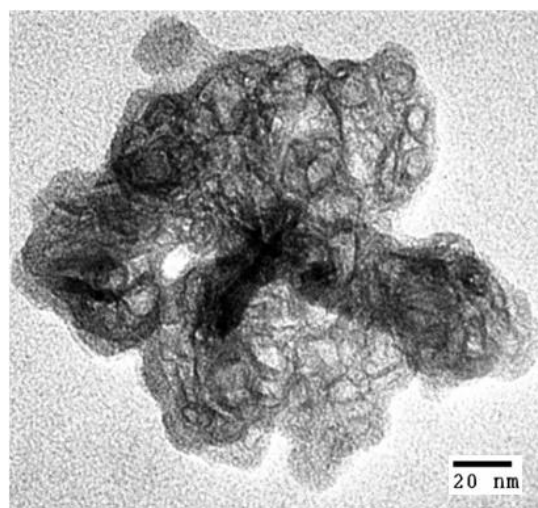
Hình 4.23 cho thấy phổ hấp thụ UV-vis và phổ PL của công thức mực in Q.1. Đỉnh hấp thụ khoảng 315 nm và đỉnh phổ PL tại bước sóng khoảng 600 nm, đặc trưng của dịch chuyển ${}^4T_1 - {}^6A_1$ của ion Mn^{2+} . Kết quả này phù hợp với kết quả khảo sát ở phần trên về tính chất quang của các chấm lượng tử $ZnS:Mn^{2+}$.



Hình 4.23. (a) Phổ quang phát quang (PL) và (b) Phổ UV-vis của công thức mực in Q.1

4.9.5.2. Khảo sát ảnh TEM

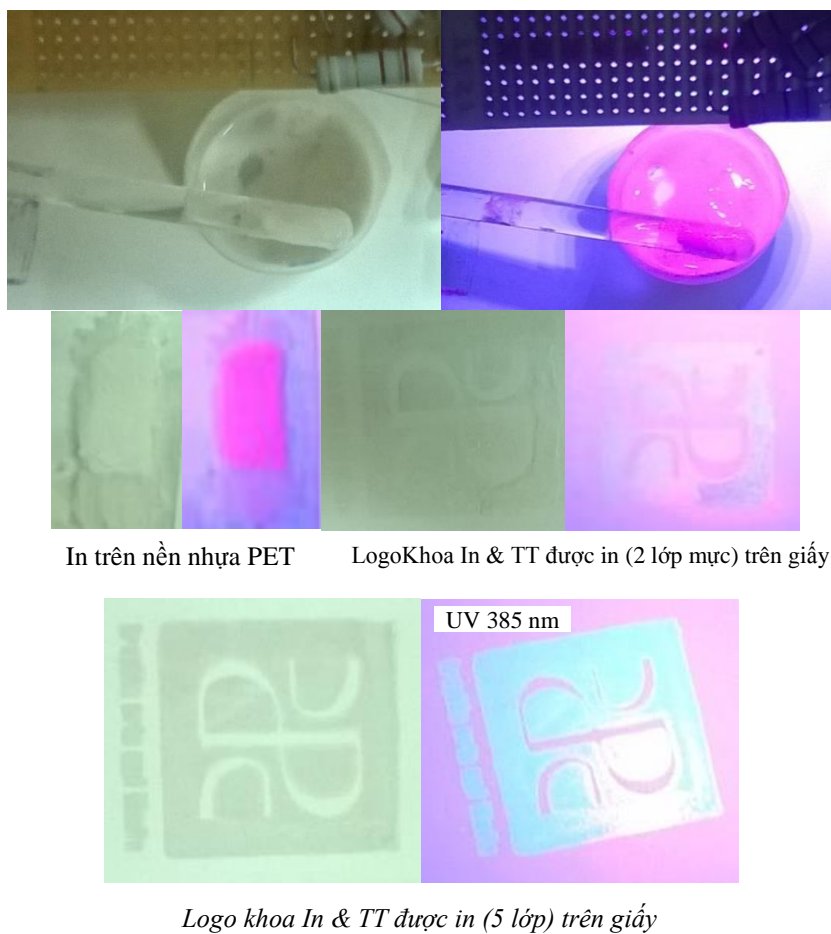
Ảnh TEM của công thức mực in Q.1 được thấy như hình 4.24. Kết quả khảo sát ảnh TEM cho thấy công thức mực in Q.1 có kích thước hạt pigment khoảng 12 nm, hạt dạng hình cầu và tương đối đồng đều. Kích thước hạt lớn hơn so với kích thước lúc chưa tạo công thức mực in (khoảng 7.5 nm), điều này có thể là do các hạt pigment bị kết dính trong môi trường dung môi và nhựa liên kết.



Hình 4.24. Ảnh TEM công thức mực in Q.1

4.9.5.3. In thử bằng phương pháp in lụa

Công thức mực in chấm lượng tử Q.1 được in thử bằng phương pháp in lụa, kết quả như hình 4.25.



Hình 4.25. Mực in nano $ZnS:Mn^{2+}$ được in trên các loại vật liệu khác nhau bằng phương pháp in lụa

Chương 5

KẾT LUẬN – HƯỚNG PHÁT TRIỂN ĐỀ TÀI

5.1. Kết luận

Trong quá trình nghiên cứu chế tạo và khảo sát các tính chất của các chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn nhằm ứng dụng trong chế tạo mực in bảo mật, đề tài đạt được một số kết quả đáng chú ý như sau:

Nghiên cứu tổng hợp các chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn

- Tổng hợp thành công các chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn (ZnS:Mn^{2+}) bằng phương pháp kết tủa hóa học ở nhiệt độ 70°C , các hạt dạng hình cầu có cấu trúc lập phương, kích thước hạt khoảng 7.5 nm.
- Khảo sát được tỷ lệ Zn/S cho cường độ quang phát quang (PL) cao nhất, tỷ lệ Zn/S tối ưu tìm thấy là 1/0.25.
- Khảo sát ảnh hưởng của lượng Mn pha tạp đến cường độ phổ PL, tỷ lệ Mn pha tạp tối ưu cho cường độ PL cao nhất là 4.34%.
- Khảo sát ảnh hưởng của lượng chất bao PVA đến kích thước hạt và cường độ PL của các chấm lượng tử ZnS:Mn^{2+} , lượng PVA = 1g cho cường độ PL cao nhất.
- Thời gian phản ứng cho cường độ PL cao nhất là 30 phút.

Xây dựng công thức mực in chấm lượng tử

Công thức mực in chấm lượng tử ZnS:Mn^{2+} được chế tạo trong công trình nghiên cứu này có độ nhớt là 51.2 cP và sức căng bề mặt là 57.6 mN/m. Mực in bao gồm các thành phần chính sau:

- Hạt pigment ZnS:Mn^{2+} : 25 wt%
- Polyvinyl alcohol: 35 wt%
- Nước: 20 wt%
- Alcohol: 20 wt%

5.2. Hướng phát triển đề tài

- Đo hiệu suất phát quang của các chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺.
- Nghiên cứu tạo công thức mực in chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺ ứng dụng trong công nghệ in phun.
- Ứng dụng các chấm lượng tử ZnS:Mn²⁺ trong chế tạo các màng hình quang điện trên đế ITO bằng các phương pháp in khác nhau như in phun, in lụa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

[1] Nguyễn Thành Phương (2012), “*Tổng hợp chấm lượng tử CdSe và nghiên cứu chế tạo pin mặt trời chấm lượng tử nhằm nâng cao hiệu suất pin*”, Luận văn thạc sĩ Quang học, Đại học Khoa học Tự nhiên TP.HCM.

[2] Chế Quốc Long (2013), *Công nghệ in đặc biệt*, NXB Đại học Quốc gia TP.HCM.

[3] Nguyễn Ngọc Hải (2015), “*Nghiên cứu chế tạo và tính chất của các nano tinh thể bán dẫn cấu trúc nhiều lớp CdSe/ZnSe/ZnS được chức năng hóa bề mặt nhằm ứng dụng chế tạo cảm biến huỳnh quang xác định một số loại thuốc trừ sâu*”, Luận án tiến sĩ Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học Công nghệ Việt Nam.

Tiếng Anh

[4] Rui Zhang, Yingbo Liu, Shuqing Sun (2013), *Facile synthesis of water-soluble ZnS quantum dots with strong luminescent emission and biocompatibility*, Applied Surface Science 282 p. 960– 964.

[5] Song Wei Lu, Burtrand I. Lee, Zhong Lin Wang, Wusheng Tong, Brent K. Wagner, Wounjhang Park, Christopher J. Summers (2001), *Synthesis and photoluminescence enhancement of Mn²⁺-doped ZnS nanocrystals*, Journal of Luminescence 92, p. 73-78.

[6] Arup Kanti Kole, Chandra Sekhar Tiwary, Pathik Kumbhakar (2014), *Effect of thermal annealing on dual photoluminescence emission characteristics of chemically synthesized uncapped Mn²⁺ doped ZnS quantum dots*, Journal of Luminescence 155, p. 359–367.

[7] Malgorzata Geszkea, Marek Murias, Lavinia Balan, Ghouti Medjahdi, Jaroslaw Korczynski, Michal Moritzb, Janina Lulek, Raphaël Schneider (2011), *Folic acid-conjugated core/shell ZnS:Mn/ZnS quantum dots as targeted probes for two photon fluorescence imaging of cancer cells*, Acta Biomaterialia 7, p. 1327–1338.

[8] Oleksii Kolmykov, JoëlCoulon, Jacques Lalevée, Halima Alem, Ghouti Medjahdi, Raphaël Schneider (2014), *Aqueous synthesis of highly luminescent glutathione-capped Mn²⁺ -doped ZnS quantum dots*, Materials Science and Engineering C 44, p. 17–23.

[9] G. MURUGADOSS, B. RAJAMANNAN, V. RAMASAMY (2010), *SYNTHESIS AND PHOTOLUMINESCENCE STUDY OF PVA –CAPPED ZnS:Mn²⁺ NANOPARTICLES*, Vol. 5, No 2, p. 339 – 345.

- [10] R.M. Krsmanović Whiffena, D.J. Jovanović, Ž. Antić, B. Bártová, D. Milivojević, M.D. Dramićanin, M.G. Brik (2014), *Structural, optical and crystalfield analyses of undoped and Mn²⁺ -doped ZnS nanoparticles synthesized via reverse micelle route*, Journal of Luminescence 146, p. 133–140.
- [11] Chunyan Zhou, Jiahui Song, Liya Zhou, Liping Zhong, Jiaxian Liu, Yaya Qi (2015), *Greener synthesis and optimization of highly photoluminescence Mn²⁺ -doped ZnS quantum dots*, Journal of Luminescence 158, p. 176–180.
- [12] Yongbo Wang, Xuhua Liang, Xuan Maa, Yahong Hua, Xiaoyun Hub, Xinghua Li, Jun Fan (2014), *Simple and greener synthesis of highly photoluminescence Mn²⁺ -doped ZnS quantum dots and its surface passivation mechanism*, Applied Surface Science 316, p. 54–61.
- [13] S. Prasanth, P. Irshad, D. Rithesh Raj, T.V. Vineeshkumar, Reji Philip, C. Sudarsanakumar (2015), *Nonlinear optical property and fluorescence quenching behavior of PVP capped ZnS nanoparticles co-doped with Mn²⁺ and Sm³⁺*, Journal of Luminescence 166, p. 167–175.
- [14] Emma Sotelo-Gonzalez, Laura Rocés, Santiago Garcia-Granda, Maria T. Fernandez-Arguelles, Jose M. Costa-Fernandez and Alfredo Sanz-Medel (2010), *Influence of the Mn²⁺ concentration on Mn²⁺-doped ZnS quantum dots synthesis: evaluation of the structural and photoluminescent properties*, The Royal Society of Chemistry, p.1-5.
- [15] M. Taherian, A.A. Sabbagh Alvani, M. A. Shokrgozar, R. Salimi, S. Moosakhani, H. Sameie, and F. Tabatabaee (2014), *Surface-Treated Biocompatible ZnS Quantum Dots: Synthesis, Photo-Physical and Microstructural Properties*, Electron. Mater. Lett., Vol. 10, No. 2, p. 393 – 400.
- [16] R. Viswanath, H.S. Bhojya Naika, G.S. Yashavanth Kumar, P.N. Prashanth Kumar, K.N. Harisha, M.C. Prabhakara, R. Praveen (2014), *Synthesis and photoluminescence enhancement of PVA capped Mn²⁺ doped ZnS nanoparticles and observation of tunable dual emission: A new approach*, Applied Surface Science 301, p. 126 – 133.
- [17] Senapati U.S, Jha D.K and Sarkar D (2013), *Green Synthesis and Characterization of ZnS nanoparticles*, Research Journal of Physical Sciences Vol.17, p.1 – 6.

- [18] Malgorzata Geszke-Moritz, Hanna Piotrowska, Marek Murias, Lavinia Balan, Michal Moritz, Janina Lulek and Raphaël Schneider (2013), *Thioglycerol-capped Mn-doped ZnS quantum dot bioconjugates as efficient two-photon fluorescent nano-probes for bioimaging*, Journal of Materials Chemistry B, p. 698 – 706.
- [19] L. Sujata Devi, K. Nomita Devi, B. Indrajit Sharma, H. Nandakumar Sarma (2014), *Effect of Mn²⁺ Doping on Structural, Morphological and Optical Properties of ZnS Nanoparticles by Chemical Co-Precipitation Method*, Journal of Applied Physics, Volume 6, Issue 2 Ver. II, p. 6 – 14.
- [20] James H. Johnston, Aaron C. Small and Noel Clark (2010), *Colour Tuneable Photoluminescent Quantum Dots for Ink-Jet Printing of Security Documents and Labels*, Chemistry in New Zealand, p. 70 – 71.
- [21] Peter D. Angelo, Rosanna Kronfli, Ramin R. Farnood (2013), *Synthesis and inkjet printing of aqueous ZnS:Mn nanoparticles*, Journal of Luminescence 136, p. 100 – 108.
- [22] Adrian Kitai (2008), *Luminescent Materials and Applications*, John Wiley & Sons.
- [23] T Toyama, T Hama, D Adachi, Y Nakashizu and H Okamoto (2009), *An electroluminescence device for printable electronics using coprecipitated ZnS:Mn nanocrystal ink*, Nanotechnology 20, p. 1 – 5.
- [24] Abdul Kareem Thottoli and Anu Kaliani Achuthanunni (2013), *Effect of polyvinyl alcohol concentration on the ZnS nanoparticles and wet chemical synthesis of wurtzite ZnS nanoparticles*, Journal Of Nanostructure in Chemistry, p. 1 – 9.
- [25] Amah Alexander N, Echi Idugba M & Kalu Onyekachi (2012), *Influence of Polyvinyl Alcohol and Alpha-Methacrylic Acid as Capping Agents on Particle Size of ZnS Nanoparticles*, Applied Physics Research; Vol. 4, No. 4, p. 26 – 34.
- [26] L. Sujata Devi, K. Nomita Devi, B. Indrajit Sharma, H. Nandakumar Sarma (2014), *Effect of Mn²⁺ Doping on Structural, Morphological and Optical Properties of ZnS Nanoparticles by Chemical Co-Precipitation Method*, p.6 – 14.
- [27] Jian Cao, Jinghai Yang, Yongjun Zhang, Lili Yang, Dandan Wang, Maobin Wei, Yaxin Wang, Yang Liu, Ming Gao and Xiaoyan Liu (2010), *Growth mechanism and blue shift of Mn²⁺ luminescence for wurtzite ZnS:Mn²⁺ nanowires*, JOURNAL OF PHYSICSD, p. 1 – 6.

[28] Linda M. Casatelli (2011), *Inks and Pigments in Security Applications*, Pira International Ltd.

[29] Helmut Kipphan (2000), *Handbook of Print Media*, Springer.

[30] Jiaqi Zhuang, Xiaodong Zhang, Gang Wang, Dongmei Li, Wensheng Yang and Tiejin Li (2003), *Synthesis of water-soluble ZnS:Mn²⁺ nanocrystals by using mercaptopropionic acid as stabilizer*, Journal of Materials Chemistry, p. 1853 – 1857.

TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA CÁC HẠT NANO ZnS PHA TẠP Mn SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Mn-DOPED ZnS NANOPARTICLES

Nguyễn Thành Phương¹, Lâm Quang Vinh², Vũ Thị Bích³

¹Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Tp. Hồ Chí Minh

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Tp. Hồ Chí Minh

³Viện Vật lý – Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam

Ngày tòa soạn nhận bài 18/8/2015, ngày phản biện đánh giá 20/11/2015, ngày chấp nhận đăng 25/11/2015

TÓM TẮT

Các hạt nano ZnS không pha tạp và pha tạp Mn ($ZnS:Mn^{2+}$) được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học tại nhiệt độ phòng, sử dụng PVA (polyvinyl alcohol) như là một chất bao bề mặt. Cấu trúc và tính chất quang của các hạt nano $ZnS:Mn^{2+}$ sau khi tổng hợp sẽ được khảo sát thông qua các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), ảnh SEM (FE-SEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) và phổ quang phát quang (PL). Phân tích XRD cho thấy các hạt nano $ZnS:Mn^{2+}$ có cấu trúc lập phương với kích thước tinh thể trung bình khoảng 2.2 nm. Phân tích phổ PL cho thấy các đỉnh phát xạ tại 436 nm của vật liệu ZnS và tại 600 nm là do các ion Mn^{2+} pha tạp vào mạng tinh thể ZnS và thay thế các nguyên tử Zn. Từ các kết quả tổng hợp trên cho thấy các hạt nano $ZnS:Mn^{2+}$ là vật liệu có tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực như mực in bảo mật, các diode phát sáng (LED), cũng như các màn hình dẻo phát sáng.

Từ khóa: Các hạt nano ZnS, tinh thể nano pha tạp Mn, mực in bảo mật

ABSTRACT

Nano-particles of without and with manganese doping zinc sulfide ($ZnS:Mn^{2+}$) with PVA (polyvinyl alcohol) as stabilizer were synthesized by chemical precipitation method at room temperature. The structural and optical properties of the $ZnS:Mn$ nano-particles were characterized by X-Ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and photoluminescence (PL). XRD analysis showed the formation of cubic $ZnS:Mn^{2+}$ particles with an average size of 2.2 nm. The PL analysis revealed the variation of emission peaks from 436 nm to 600 nm with Mn^{2+} doping, which suggested the effective energy transfer from the host ZnS material to the dopant Mn^{2+} ion. The results indicated that $ZnS:Mn^{2+}$ can be used in the printing ink of security documents and labels, light – emitting diodes (LEDs), and also in novel flexible photoluminescent display screen.

Key Words: ZnS nanoparticles, Manganese doped zinc sulfide

1. GIỚI THIỆU

Các tinh thể bán dẫn hay còn gọi là các chấm lượng tử đã thu hút nhiều nhóm nghiên cứu trong những năm gần đây do các tính chất quang độc đáo và các ứng dụng tiềm năng của chúng trong các lĩnh vực như pin mặt trời, màn hình phẳng phát sáng, cảm biến, mực in bảo mật, quang xúc tác [1,3,5]. Hầu hết các chấm lượng tử được khảo sát là những vật liệu có chứa gốc Cd như CdS, CdSe, CdTe.

Tuy nhiên, những chấm lượng tử này không phù hợp với ứng dụng điều chế mực in phát quang cũng như các ứng dụng liên quan đến sức khỏe con người do độ độc hại của Cd [1]. Vì thế, nhiều nhóm nghiên cứu đã đưa ra các phương pháp thực nghiệm để tổng hợp các chấm lượng tử không chứa các ion kim loại nặng như Cd.

Một trong số các vật liệu đó là ZnS, các chấm lượng tử ZnS là các hạt nano bán dẫn thuộc nhóm II – VI có năng lượng vùng cấm rộng (khoảng 3,6 eV), có trạng thái bẫy phát xạ đặc trưng trong khoảng 400 – 500 nm và đặc biệt phù hợp làm vật liệu chủ để pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp như Ag^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} ,... [3]. Trong trường hợp ZnS pha tạp ion kim loại Mn^{2+} , các ion Mn^{2+} hợp nhất với các tinh thể ZnS và hoạt động như các tâm phát quang. Phát xạ màu cam được quan sát thấy tại bước sóng khoảng 600 nm do sự dịch chuyển từ trạng thái ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ của ion Mn^{2+} trên các vị trí của Zn^{2+} , tại đó các ion Mn^{2+} được phối trí tứ diện bởi ion các ion S^{2-} [4].

Trong bài báo này, các chấm lượng tử ZnS pha tạp ion Mn^{2+} được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa, sử dụng PVA (Polyvinyl Alcohol) như là chất bao bề mặt, và các hạt nano sau khi tổng hợp sẽ được khảo sát cấu trúc và các tính chất quang.

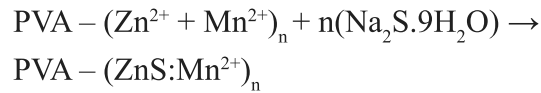
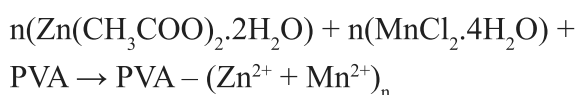
2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP

2.1. Vật liệu

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm Zinc acetate dihydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98%), Manganese (II) chloride tetrahydrate ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 98%), Sodium sulfide nonahydrate ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%), keo PVA (Polyvinyl Alcohol), nước cất.

2.2. Phương pháp tổng hợp

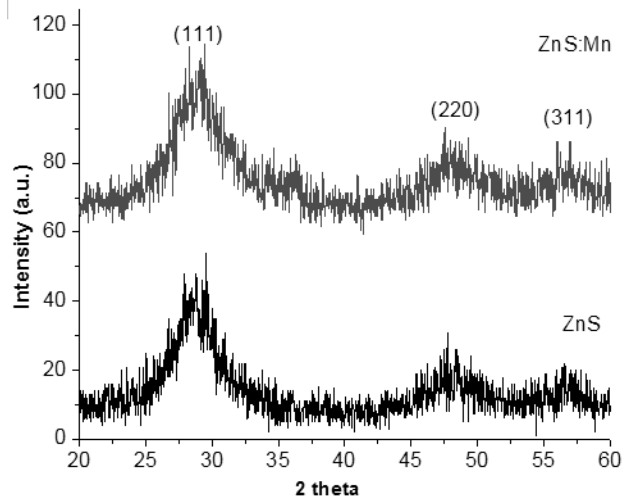
Các chấm lượng tử ZnS pha tạp ion Mn^{2+} được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa trong môi trường nước, sử dụng PVA như là một chất bao. Cụ thể, dung dịch thứ nhất gồm 5.92 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ mol Zn:Mn thay đổi từ 0 đến 0.55) được hòa tan trong 100 ml nước cất và dung dịch keo PVA. Dung dịch thứ hai gồm 1,55 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong 20 ml nước cất được phun nhanh vào dung dịch thứ nhất, kết tủa trắng được hình thành ngay lập tức. Phản ứng xảy ra theo cơ chế sau:



Kết tủa được tách ra, rửa sạch với nước cất và ethanol, sấy khô ở 100°C trong 4 giờ. Bột mịn màu trắng thu được sau khi sấy sẽ được khảo sát cấu trúc, hình thái và tính chất quang.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Khảo sát phổ nhiễu xạ tia X (XRD)



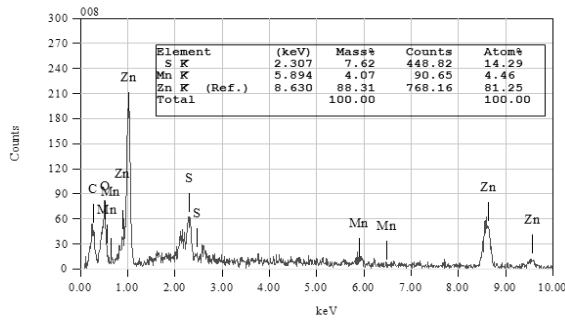
Hình 1. Phổ XRD của các hạt nano ZnS và ZnS pha tạp Mn

Cấu trúc tinh thể của các hạt nano ZnS và ZnS:Mn được xác định thông qua phổ XRD (Hình 1). Ba đỉnh nhiễu xạ chính tại các vị trí 28.75° , 47.77° và 56.8° tương ứng với các họ mặt mạng (111), (220) và (311) của cấu trúc lập phương. Sự mở rộng các đỉnh phổ XRD là bản chất của các tinh thể nano [1,2,5]. Bên cạnh đó, phổ XRD cũng cho thấy không xuất hiện các đỉnh phổ của pha tạp chất, điều này chứng tỏ rằng lượng ion Mn^{2+} pha tạp không ảnh hưởng đến pha tinh thể của vật liệu nền ZnS. Kích thước trung bình của tinh thể nano ZnS pha tạp Mn khoảng 2.2 nm, tính theo

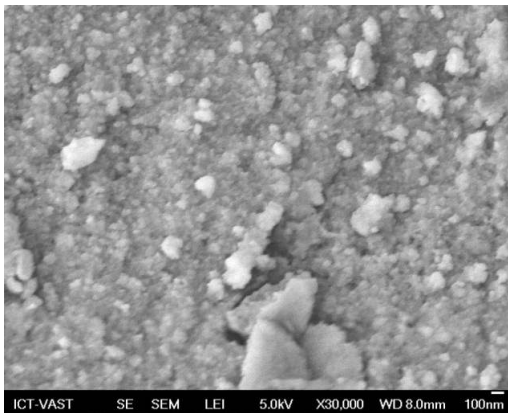
công thức Debye-Cherrer:
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

với D là đường kính trung bình của tinh thể, λ bước sóng của tia X (1.5406 Å), β độ bán rộng đỉnh nhiễu xạ và θ góc nhiễu xạ Bragg.

3.2. Khảo sát ảnh SEM và phổ EDX



(a)



(b)

Hình 2. (a) Phổ EDX và (b) Ảnh FE-SEM của các hạt nano ZnS:Mn

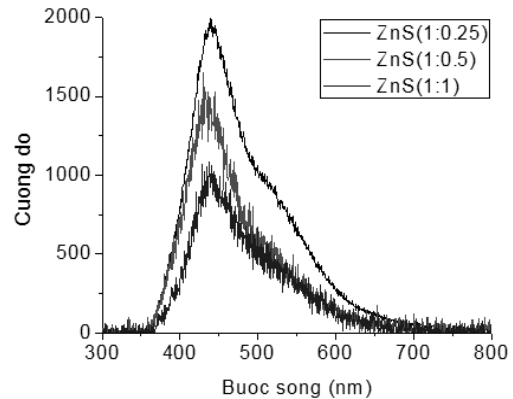
Hình 2(a) là phổ phân tán năng lượng tia X (EDX) của mẫu ZnS:Mn²⁺, từ phổ EDX cho thấy sự hiện diện của các nguyên tố Zn, S, Mn trong mẫu, điều này chứng tỏ các ion Mn²⁺ pha tạp hiện diện trong pha tinh thể của vật liệu nền ZnS. Bên cạnh đó còn có sự hiện diện của các nguyên tố C, O có thể là do các thành phần của chất bao PVA. Ảnh FE-SEM của các hạt nano ZnS:Mn²⁺ được thấy như hình 2b, các hạt có bề mặt xộp và gồ ghề do được thụ động bởi chất bao PVA, vì lý do này nên rất khó xác định được kích thước hạt của mẫu.

3.3. Khảo sát phổ PL

3.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ Zn/S lên cường độ phổ PL

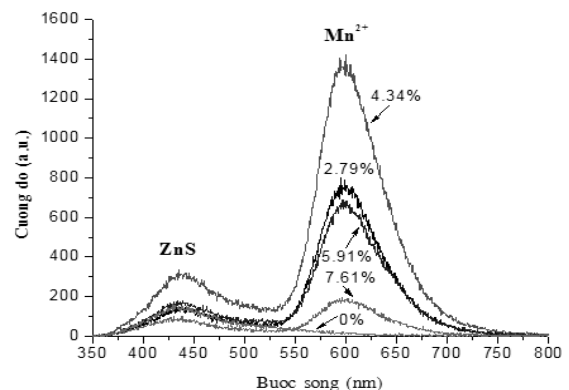
Các hạt nano ZnS và ZnS:Mn²⁺ sẽ được khảo sát phổ quang phát quang (PL) dưới nguồn laser kích thích có bước sóng 325 nm nhằm nghiên cứu tính chất quang và các khuyết tật của chúng. Phổ PL của các chấm lượng tử ZnS tổng hợp với các tỷ lệ mol Zn/S khác nhau được thấy như hình 3. Tỷ lệ mol

Zn/S tăng từ 1: 0.25, 1:0.5 và 1:1, cường độ phổ PL giảm tương ứng. Đỉnh phát xạ của ZnS khoảng 436 nm, đỉnh này xuất hiện do sự tái hợp của các electron tại mức donor khuyết S với bẫy lỗ trống tại mức acceptor khuyết Zn [6,7]. Cường độ phổ PL cao nhất ứng với tỷ lệ mol Zn/S = 1;0.25, khi tỷ lệ S tăng dẫn đến nhiều nguyên tử S nằm trên bề mặt các chấm lượng tử ZnS, chúng sẽ bị oxi hóa và kết quả là dập tắt phổ PL [8]. Ngoài ra, sự mở rộng phổ của tất cả các mẫu về phía bước sóng hơn 500 nm là đặc trưng của các trạng thái khuyết S trong mạng tinh thể ZnS [7]. Vậy trong phần này chúng tôi đã tìm được tỷ lệ Zn/S tối ưu là 1:0.25, tỷ lệ này sẽ được chọn để khảo sát ảnh hưởng của lượng Mn²⁺ pha tạp đến cường độ phổ PL trong phần 3.3.2.



Hình 3. Phổ PL tại bước sóng kích thích 325 nm của các hạt nano ZnS được tổng hợp với các tỷ lệ Zn/S khác nhau

3.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Mn pha tạp lên cường độ phổ PL



Hình 4. Phổ PL tại bước sóng kích thích 325 nm của các hạt nano ZnS:Mn²⁺ với các tỷ lệ Mn²⁺ khác nhau

Hình 4 cho thấy phổ phát quang tại nhiệt độ phòng của các tinh thể nano ZnS:Mn²⁺ với nồng độ pha tạp Mn²⁺ khác nhau (0, 2.79, 4.34, 5.91 và 7.61%). Các mẫu ZnS:Mn²⁺ có hai đỉnh phổ phát xạ PL tại hai vùng bước sóng khác nhau. Đỉnh phát xạ thứ nhất tại bước sóng khoảng 436 nm là của vật liệu nền ZnS như đã giải thích ở phần 3.3.1. Đỉnh phát xạ thứ hai tại 600 nm được đặc trưng bởi sự dịch chuyển ⁴T₁ – ⁶A₁ của ion Mn²⁺ trong vật liệu nền ZnS [6,7], khi tăng nồng độ Mn²⁺ từ 2.79 – 7.61%, cường độ phổ PL của Mn²⁺ (⁴T₁ – ⁶A₁) cũng tăng dần và đạt giá trị lớn nhất tại nồng độ pha tạp 4.34%. Tuy nhiên, khi tỷ lệ nồng độ pha tạp cao hơn thì cường độ phát quang giảm, nguyên nhân là do khi tiếp tục tăng nồng độ Mn²⁺ sẽ tạo ra một lượng lớn các tâm phát xạ Mn²⁺ trên tinh thể và sự tương tác của cặp Mn²⁺ - Mn²⁺ làm gia tăng quá trình phân hủy không phát xạ của Mn²⁺ ở trạng thái

kích thích, dẫn đến giảm cường độ phát xạ của Mn²⁺ [8]. Ngoài ra, khi nồng độ Mn²⁺ pha tạp tăng, nhiều ion Mn²⁺ đi vào tinh thể mạng chủ ZnS và làm không gian chứa các ion trở nên nhỏ hơn dẫn đến sự gia tăng trường tinh thể và năng lượng dịch chuyển giữa các mức ⁴T₁ - ⁶A₁ của Mn²⁺ giảm, gây ra sự dịch chuyển đỏ của phổ PL [7,8,9].

4. KẾT LUẬN

Các hạt nano ZnS:Mn²⁺ được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa trong dung môi nước, sử dụng PVA như là chất bao bề mặt. Các hạt nano ZnS:Mn²⁺ có cấu trúc lập phương. Sau khi pha tạp Mn²⁺, đỉnh phổ phát xạ của các ion Mn²⁺ tại 600 nm tăng dần và đạt giá trị cao nhất tại nồng độ Mn pha tạp là 4.34%. Từ các kết quả phân tích trên cho thấy, các hạt nano ZnS:Mn²⁺ có tiềm năng ứng dụng trong điều chế mực in bảo mật và các màn hình quang điện.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Rui Zhang, Yingbo Liu, Shuqing Sun (2013), *Facile synthesis of water-soluble ZnS quantum dots with strong luminescent emission and biocompatibility*, Applied Surface Science 282 p. 960– 964.
- [2] Song Wei Lu, Burtrand I. Lee, Zhong Lin Wang, Wusheng Tong, Brent K. Wagner, Wounjhang Park, Christopher J. Summers (2001), *Synthesis and photoluminescence enhancement of Mn²⁺-doped ZnS nanocrystals*, Journal of Luminescence 92, p. 73-78.
- [3] Arup Kanti Kole, Chandra Sekhar Tiwary, Pathik Kumbhakar (2014), *Effect of thermal annealing on dual photoluminescence emission characteristics of chemically synthesized uncapped Mn²⁺ doped ZnS quantum dots*, Journal of Luminescence 155, p. 359–367.
- [4] Malgorzata Geszkea, Marek Murias, Lavinia Balan, Ghouti Medjahdi, Jaroslaw Korczynski, Michal Moritzb, Janina Lulek, Raphaël Schneider (2011), *Folic acid-conjugated core/shell ZnS:Mn/ZnS quantum dots as targeted probes for two photon fluorescence imaging of cancer cells*, Acta Biomaterialia 7, p. 1327–1338.
- [5] Oleksii Kolmykov, Joël Coulon, Jacques Lalevée, Halima Alem, Ghouti Medjahdi, Raphaël Schneider (2014), *Aqueous synthesis of highly luminescent glutathione-capped Mn²⁺ -doped ZnS quantum dots*, Materials Science and Engineering C 44, p. 17–23.
- [6] G. Murugadoss, B. Rajamannan, V. Ramasamy (2010), *Synthesis and photoluminescence study of PVA-capped ZnS:Mn²⁺ nanoparticles*, Vol. 5, No 2, p. 339 – 345.
- [7] R.M. Krsmanović Whiffena, D.J. Jovanović, Ž. Antić, B. Bártoová, D. Milivojević, M.D. Dramićanin, M.G. Brik (2014), *Structural, optical and crystalfield analyses of undoped and Mn²⁺ -doped ZnS nanoparticles synthesized via reverse micelle route*, Journal of Luminescence 146, p.133–140.

- [8] Chunyan Zhou, Jiahui Song, Liya Zhou, Liping Zhong, Jiaxian Liu, Yaya Qi (2015), *Greener synthesis and optimization of highly photoluminescence Mn²⁺ -doped ZnS quantum dots*, Journal of Luminescence 158, p. 176–180.
- [9] Yongbo Wang, Xuhua Liang, Xuan Maa, Yahong Hua, Xiaoyun Hub, Xinghua Li, Jun Fan (2014), *Simple and greener synthesis of highly photoluminescence Mn²⁺ -doped ZnS quantum dots and its surface passivation mechanism*, Applied Surface Science 316, p. 54–61.

