

# Khảo sát tính chất phát quang và màu sắc của chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn

Nguyễn Thành Phương\*

## TÓM TẮT

Chấm lượng tử ZnS (CLT ZnS) và ZnS pha tạp Mn (CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup>) được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa tại 80°C trong môi trường nước. Các phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), quang huỳnh quang (PL), kích thích quang huỳnh quang (PLE) và phân tích các thông số màu được sử dụng để phân tích đánh giá vật liệu. Các CLT ZnS và ZnS:Mn<sup>2+</sup> có dạng hình cầu với kích thước khoảng 20 nm và có cấu trúc zinc-blende. Kết quả XRD và PLE chỉ ra rằng các ion tạp Mn<sup>2+</sup> đã được pha tạp thành công vào mạng chủ ZnS tại vị trí thay thế ion Zn<sup>2+</sup> bên trong mạng chủ. Kết quả phân tích phổ PL cho thấy rằng đỉnh phát xạ tại 430 nm là của mạng chủ ZnS và đỉnh PL tại 540 nm là do sự truyền năng lượng từ mạng chủ ZnS sang các ion tạp Mn<sup>2+</sup>. Sự chống lấp giữa phổ phân bố năng lượng của CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> và phổ nhạy mắt người được tăng cường đáng kể do quá trình truyền năng lượng từ mạng chủ ZnS sang ion pha tạp Mn<sup>2+</sup> hiệu quả. Tỷ số hiệu suất sáng mắt người ở điều kiện nhìn ban ngày và nhìn ban đêm (S/P) tỷ lệ thuận với nhiệt độ màu tương quan (CCT). Các giá trị tọa độ màu CIE (x, y) của CLT ZnS và ZnS:Mn được tính từ các giá trị màu kích thích ba thành phần X, Y, Z. Các thông số màu tối ưu tìm được trong nghiên cứu này đối với CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> được tổng hợp với V<sub>TGA</sub> = 1,5 ml là LER = 331 (lm/W<sub>otp</sub>), S/P = 1,54, CCT = 4494 K, CRI = 64, CQS = 64 và CIE (x, y) = (0,38; 0,50). Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng CLT ZnS:Mn phù hợp cho làm lớp vật liệu phát sáng trong các thiết bị màng mỏng điện phát quang cũng như các diod phát sáng.

**Từ khóa:** Chấm lượng tử, ZnS:Mn<sup>2+</sup>, Quang phát quang, Hiệu suất sáng, CCT, LER, CRI, CQS

Phòng thí nghiệm Vật liệu in, Khoa In & Truyền thông, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TP. Hồ Chí Minh, Việt Nam

Liên hệ

**Nguyễn Thành Phương**, Phòng thí nghiệm Vật liệu in, Khoa In & Truyền thông, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TP. Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: phuonngnt@hcmute.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 24-10-2023
- Ngày chấp nhận: 15-4-2024
- Ngày đăng: 30-4-2024

DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjet.v7i1.1293>



Bản quyền

© ĐHQG TP.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



## GIỚI THIỆU

Kẽm sulfide (ZnS) là một trong số những chất bán dẫn chuyển mức trực tiếp thuộc nhóm II – VI có năng lượng vùng cấm rộng khoảng 3,7 eV<sup>1,2</sup>. Chấm lượng tử ZnS (CLT ZnS) được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như các diod phát sáng<sup>3,4</sup>, màn hình phát sáng<sup>5,6</sup>, pin mặt trời<sup>7</sup>, quang xúc tác<sup>8</sup>, mực in<sup>9,10</sup>. Tính chất quang của CLT ZnS có thể được điều khiển dựa vào kích thước hạt, thành hóa học cũng như nồng độ sai hỏng bên trong mạng chủ<sup>9</sup>. Cho ví dụ tính chất quang của CLT ZnS có thể được điều khiển bằng cách pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp như Mn, Cu, Co,...

Chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp Mn (ZnS:Mn<sup>2+</sup>) có thể được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp kết tủa hóa học, phương pháp phủ quay, kỹ thuật in phun, lắng đọng bằng phương pháp phun xịt<sup>11-13</sup>,... Cho ví dụ nhóm tác giả P.D. Angelo<sup>10</sup> đã nghiên cứu in các CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> trên các loại vật liệu để khác nhau như thủy tinh, giấy ảnh, tấm kim loại nhằm ứng dụng trên các thiết bị điện phát quang. Kết quả cho thấy CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> phát xạ huỳnh quang ở bước sóng 585 nm. Các nghiên

cứu gần đây cho thấy rằng vật liệu phát huỳnh quang ZnS:Mn<sup>2+</sup> thường được ứng dụng làm lớp phát sáng bên trong cấu trúc của các diod phát sáng (LED). Cụ thể, T.W. Kanga và các cộng sự<sup>3</sup> cho thấy rằng ghép vật liệu ZnS:Mn<sup>2+</sup> với LED phát ánh sáng có bước sóng 460 nm có thể tạo ra LED phát ánh sáng trắng với kết quả đạt được như nhiệt độ màu khoảng 3200 K, chỉ số hoàn màu Ra = 29 và tọa độ màu CIE (x, y) = (0,372; 0,285). Bên cạnh đó, nhóm tác giả S. R. Chalana<sup>6</sup> báo cáo rằng vùng phát xạ ánh sáng trắng của CLT ZnS có thể được điều khiển thông qua quá trình pha tạp Mn. Từ các công trình nghiên cứu nói trên chúng tôi nhận thấy rằng CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> có tiềm năng ứng dụng rất lớn với vai trò là lớp vật liệu phát sáng bên trong cấu trúc các thiết bị điện phát quang. Tuy nhiên theo tìm hiểu của chúng tôi thì hầu hết chưa có nhóm tác giả nào trong nước nghiên cứu một cách có hệ thống về cấu trúc, tính chất quang và tính chất màu sắc của CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup>.

Vì thế, trong công trình nghiên cứu này chúng tôi khảo sát một cách chi tiết và có hệ thống về cấu trúc, tính chất quang và các tính chất màu sắc như nhiệt độ màu tương quan (CCT), tọa độ màu CIE (x, y),

**Trích dẫn bài báo này:** Phương N.T. **Khảo sát tính chất phát quang và màu sắc của chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn.** *Sci. Tech. Dev. J. - Eng. Tech.* 2024; 7(1):2139-2148.

hiệu suất sáng của bức xạ quang học (LER), chỉ số hoàn màu (CRI), thang đánh giá chất lượng màu sắc (CQS) và tỷ số hiệu suất sáng mắt người ở điều kiện nhìn ban ngày và nhìn ban đêm (S/P) của CLT ZnS và ZnS:Mn<sup>2+</sup>.

## PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### Hóa chất

Trong công trình nghiên cứu này, các loại hóa chất Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (99%), MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, (99%) xuất xứ từ Aldrich. Thioglycolic acid (HSCH<sub>2</sub>COOH, > 99%) (TGA) xuất xứ từ Merk. Nước khử ion được sử dụng tại phòng thí nghiệm Vật liệu in, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TP. Hồ Chí Minh.

### Quy trình tổng hợp chấm lượng tử ZnS

Chấm lượng tử ZnS (CLT ZnS) được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học, sử dụng axit thiol glycolic (TGA) như là chất hoạt động bề mặt<sup>9,14</sup>. Chất hoạt động bề mặt TGA có chứa nhóm thiol (-SH) sẽ tương tác mạnh mẽ với bề mặt CLT ZnS và có tác dụng thụ động hóa các trạng thái bề mặt cũng như khống chế kích thước hạt nhằm điều khiển và tăng cường tính chất phát huỳnh quang của CLT<sup>9</sup>. Ban đầu, 50 ml hỗn hợp gồm dung dịch Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> nồng độ 0,2 M và 0,5 ml dung dịch HSCH<sub>2</sub>COOH (V<sub>TGA</sub> = 0,5 ml) được khuấy từ liên tục tại 80 °C trong thời gian 30 phút trong môi trường khí quyển. Sau đó, 25 ml dung dịch Na<sub>2</sub>S (tỷ lệ [S<sup>2-</sup>]/[Zn<sup>2+</sup>] = 1) nồng độ 0,2 M được phun và hỗn hợp dung dịch trên và kết quả là dung dịch keo được hình thành ngay lập tức. Dung dịch CLT ZnS được khuấy từ liên tục tại 80 °C trong thời gian 30 phút và sau đó các hạt keo ZnS được tách ra bằng phương pháp ly tâm với tốc độ quay 6000 vòng/phút. Sản phẩm ướt được sấy khô tại 100 °C trong thời gian là 24h.

### Quy trình tổng hợp chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn

Tương tự như phần 2.2, CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> cũng được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học tại nhiệt độ 80 °C, sử dụng TGA như là chất bao bề mặt. Đầu tiên, 50 ml dung dịch gồm hỗn hợp Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 0,2 M, MnCl<sub>2</sub> ([Mn<sup>2+</sup>]/[Zn<sup>2+</sup>] = 0.45) nồng độ 0,09 M được khuấy từ liên tục tại 80 °C trong thời gian 30 phút, sau đó 0,5 ml dung dịch TGA được phun vào hỗn hợp này và được khuấy tiếp tục trong thời gian 30 phút trong môi trường khí quyển. Tiếp theo, 25 ml dung dịch Na<sub>2</sub>S ([S<sup>2-</sup>]/[Zn<sup>2+</sup>] = 1) nồng độ 0,2 M được phun vào hỗn hợp dung dịch trên và dung dịch keo được hình thành ngay lập tức. Dung dịch keo CLT

ZnS:Mn<sup>2+</sup> được khuấy từ liên tục trong 30 phút và sau đó được tách ra bằng phương pháp quay li tâm với tốc độ 6000 vòng/phút. Bột ướt được sấy khô tại 100 °C trong thời gian là 24h. Quy trình tương tự được thực hiện lại với thể tích TGA khác nhau TGA (V<sub>TGA</sub> = 1; 1,5 và 2 ml), tỷ lệ [S<sup>2-</sup>]/[Zn<sup>2+</sup>] và [Mn<sup>2+</sup>]/[Zn<sup>2+</sup>] được cố định.

### Phương pháp phân tích

Cấu trúc của CLT ZnS và ZnS:Mn<sup>2+</sup> được khảo sát bằng thiết bị nhiễu xạ tia X Phillips X'pert (XRD powder diffractometer) với bức xạ Cu-Kα (1,5406 Å). Hình thái học bề mặt được khảo sát bằng thiết bị JEM1010-JEOL (transmission electron microscope (TEM)). Phổ quang huỳnh quang (PL) và phổ kích thích huỳnh quang (PLE) được ghi bằng thiết bị Horiba Jobin Yvon Fluorescence Spectrometer có trang bị nguồn laser kích thích có bước sóng 325 nm và nguồn đèn xenon phát xung XFOR-450.

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

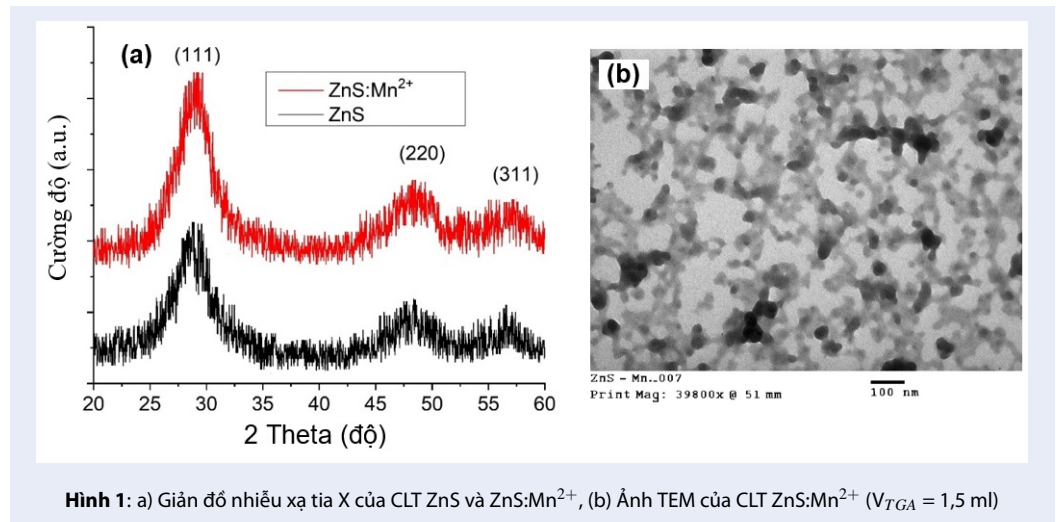
### Kết quả cấu trúc

Hình 1 (a) trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của CLT ZnS và CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup>. Kết quả cho thấy rằng các đỉnh nhiễu xạ được quan sát tại góc 2θ = 28,5°, 47,5° và 56,7°, các đỉnh này tương thích với các họ mặt mạng (111), (220), và (311) của cấu trúc lập phương zinc-blende (JCPDS card no. 012-6803). Kích thước tinh thể trung bình được ước tính bằng công thức Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (1)$$

Với D là kích thước tinh thể trung bình, λ là bước sóng của tia X, θ là góc nhiễu xạ Bragg và β<sub>hkl</sub> là độ bán rộng tại một nửa chiều cao đỉnh phổ nhiễu xạ (FWHM) tại góc 2θ (tính theo radians).

Tại đỉnh nhiễu xạ ứng với họ mặt mạng (111), kích thước tinh thể trung bình của CLT ZnS và ZnS:Mn<sup>2+</sup> được ước tính khoảng 2,2 nm. Độ mở rộng các đỉnh nhiễu xạ là đặc trưng của các tinh thể nano. Hơn nữa, kết quả phân tích cấu trúc cho thấy với nồng độ Mn pha tạp thấp cấu trúc của mạng chủ ZnS hầu như không bị ảnh hưởng<sup>9,14</sup>. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng các ion Mn<sup>2+</sup> đã được pha tạp thành công vào mạng chủ ZnS tại vị trí thay thế các ion Zn<sup>2+</sup> bên trong cấu trúc mạng chủ và kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả đã công bố trong các công trình<sup>9,14</sup>. Hơn nữa, đối với các CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> có sự xuất hiện ứng suất nén bên trong mẫu<sup>9,15</sup>. Kết quả này là do có sự khác biệt nhỏ về bán kính ion của Zn<sup>2+</sup> (0,74 Å) và Mn<sup>2+</sup> (0,67 Å)<sup>14</sup>.



Hình 1: a) Giản đồ nhiễu xạ tia X của CLT ZnS và ZnS:Mn<sup>2+</sup>, (b) Ảnh TEM của CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> ( $V_{TGA} = 1,5$  ml)

Hình 1(b) trình bày ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> được tổng hợp với thể tích chất bao  $V_{TGA} = 1,5$  ml. Kết quả khảo sát hình thái học cho thấy các CLT có dạng hình cầu và đơn phân tán với kích thước hạt trung bình khoảng 20 nm.

### Tính chất quang học

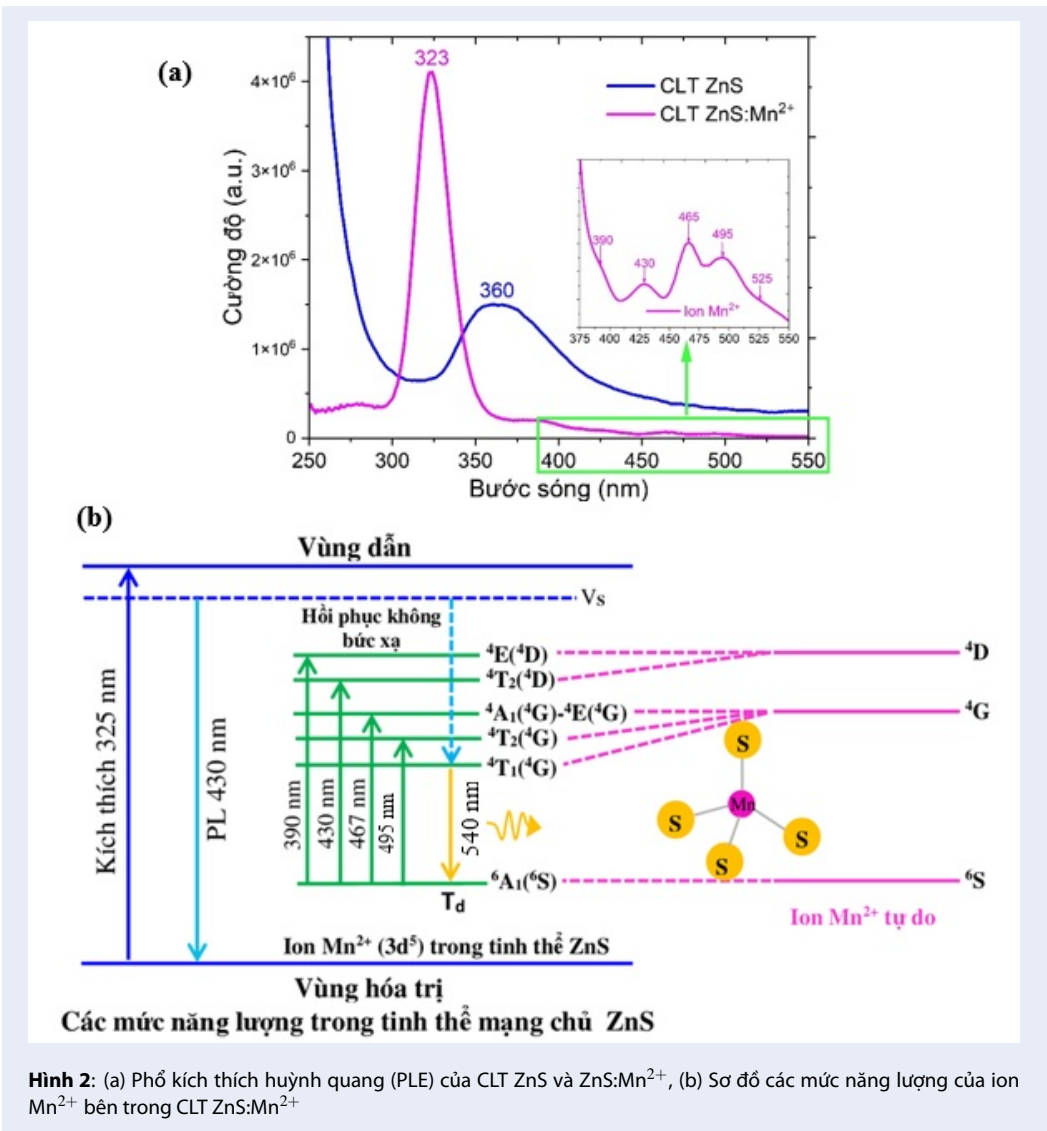
#### Kết quả phân tích phổ kích thích huỳnh quang (PLE)

Phổ kích thích quang huỳnh quang (PLE) của CLT ZnS và ZnS:Mn<sup>2+</sup> được trình bày như Hình 2(a). Phương pháp phân tích phổ PLE cung cấp thông tin trực tiếp về cấu trúc các mức năng lượng của ion tạp Mn<sup>2+</sup> bên trong mạng chủ ZnS. Đối với CLT ZnS, đỉnh kích thích PL được quan sát tại bước sóng 360 nm là do dịch chuyển hấp thụ của mạng chủ ZnS và dịch chuyển hấp thụ này bị dịch về phía bước sóng ngắn 323 nm đối với CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> là do sự lai hóa giữa trạng thái điện tử sp của mạng chủ ZnS và trạng thái điện tử d của ion tạp Mn<sup>2+</sup>. Ở trạng thái tự do các ion Mn<sup>2+</sup> có các mức năng lượng ở các trạng thái như <sup>6</sup>S, <sup>4</sup>G, <sup>4</sup>D<sup>17-19</sup>, tuy nhiên, khi pha tạp các ion Mn<sup>2+</sup> vào mạng chủ ZnS tại các vị trí thay thế ion Zn<sup>2+</sup> thì các mức năng lượng của ion tự do Mn<sup>2+</sup> bị tách thành các mức nhỏ như Hình 2(b). Các đỉnh kích thích này được quan sát tại các bước sóng 390, 430, 465, 495 và 525 nm. Các đỉnh này đặc trưng cho các dịch chuyển từ trạng thái cơ bản <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S) đến các trạng thái kích thích bên trong cấu hình 3d<sup>5</sup> của ion Mn<sup>2+</sup> trong tinh thể mạng chủ ZnS, cụ thể như sau: <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S) → <sup>4</sup>E(<sup>4</sup>D), <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S) → <sup>4</sup>T<sub>2</sub>(<sup>4</sup>D), <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S) → <sup>4</sup>A<sub>1</sub>, <sup>4</sup>E(<sup>4</sup>G), <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S) → <sup>4</sup>T<sub>2</sub>(<sup>4</sup>G) và <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S) → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>G)<sup>19</sup>. Hơn nữa, các đỉnh kích thích của dịch chuyển d-d của ion Mn<sup>2+</sup> có cường độ tương đối nhỏ vì chúng

là các dịch chuyển cấm. Từ dữ liệu phân tích phổ PLE, sơ đồ các mức năng lượng của ion tạp Mn<sup>2+</sup> bên trong mạng ZnS được trình bày một cách chi tiết như Hình 2(b).

#### Kết quả phân tích phổ quang huỳnh quang (PL)

Hình 3(a) trình bày phổ PL của CLT ZnS và ZnS:Mn<sup>2+</sup> ở nhiệt độ phòng dưới điều kiện kích thích bằng laser có bước sóng 325 nm. Kết quả khảo sát cho thấy rằng CLT ZnS phát xạ mạnh vùng ánh sáng màu xanh dương (blue) với bước sóng khoảng 430 nm và bờ phát xạ kéo dài về phía 650 nm. Đỉnh phát xạ tại 430 nm là đặc trưng của các trạng thái sai hồng bên trong mạng chủ ZnS<sup>9,14</sup>. Bên cạnh đó, vùng phát xạ PL kéo dài từ 470 nm về phía 650 nm có thể là do sự hiện diện của các trạng thái khuyết lưu huỳnh (V<sub>S</sub>) bên trong mạng chủ ZnS<sup>14</sup>. Đối với CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup>, đỉnh phát xạ tại 430 nm của mạng chủ quan sát được rất thấp, đồng thời đỉnh phát xạ mạnh xuất hiện tại bước sóng 540 nm. Kết quả này là do dịch chuyển cấm <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(G) – <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S) (Hình 2(b)) bên trong lớp vỏ 3d<sup>5</sup> của ion Mn<sup>2+</sup> thông qua cơ chế truyền năng lượng từ mạng chủ ZnS sang các điện tử lớp d của ion tạp Mn<sup>2+</sup><sup>9,14</sup>. Kết quả tương tự, Hình 3(b) trình bày phổ PL của CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> được tổng hợp với thể tích chất bao TGA khác nhau, các đỉnh PL của mạng chủ ZnS được quan sát tại bước sóng khoảng 390 nm và đỉnh phát xạ PL liên quan đến ion tạp Mn<sup>2+</sup> được quan sát tại bước sóng 540 nm. Hơn nữa, CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> được tổng hợp với  $V_{TGA} = 0,5$  ml cho cường độ phát xạ PL của dịch chuyển <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(G) → <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S) mạnh nhất (Bảng 1), nghĩa là quá trình truyền năng lượng từ mạng chủ ZnS sang các ion Mn<sup>2+</sup> hiệu quả nhất.



**Hình 2:** (a) Phổ kích thích huỳnh quang (PLE) của CLT ZnS và ZnS:Mn<sup>2+</sup>, (b) Sơ đồ các mức năng lượng của ion Mn<sup>2+</sup> bên trong CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup>

Trong nghiên cứu này để ứng dụng CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> làm lớp vật liệu phát sáng bên trong cấu trúc của các thiết bị điện phát quang thì các thông số về màu sắc như: tọa độ màu CIE (x, y), nhiệt độ màu tương quan (CCT, K), hiệu suất sáng của bức xạ quang học (LER, lm/W<sub>opt</sub>), chỉ số hoàn màu (CRI) và thông số thang đo chất lượng nguồn sáng (CQS) cần được khảo sát và tính toán từ dữ liệu phổ quang huỳnh quang của các chấm lượng tử. Tọa độ màu CIE (x, y) 1931 của các CLT ZnS và ZnS:Mn<sup>2+</sup> được tính từ dữ liệu phổ PL theo các phương trình sau<sup>20,21</sup>:

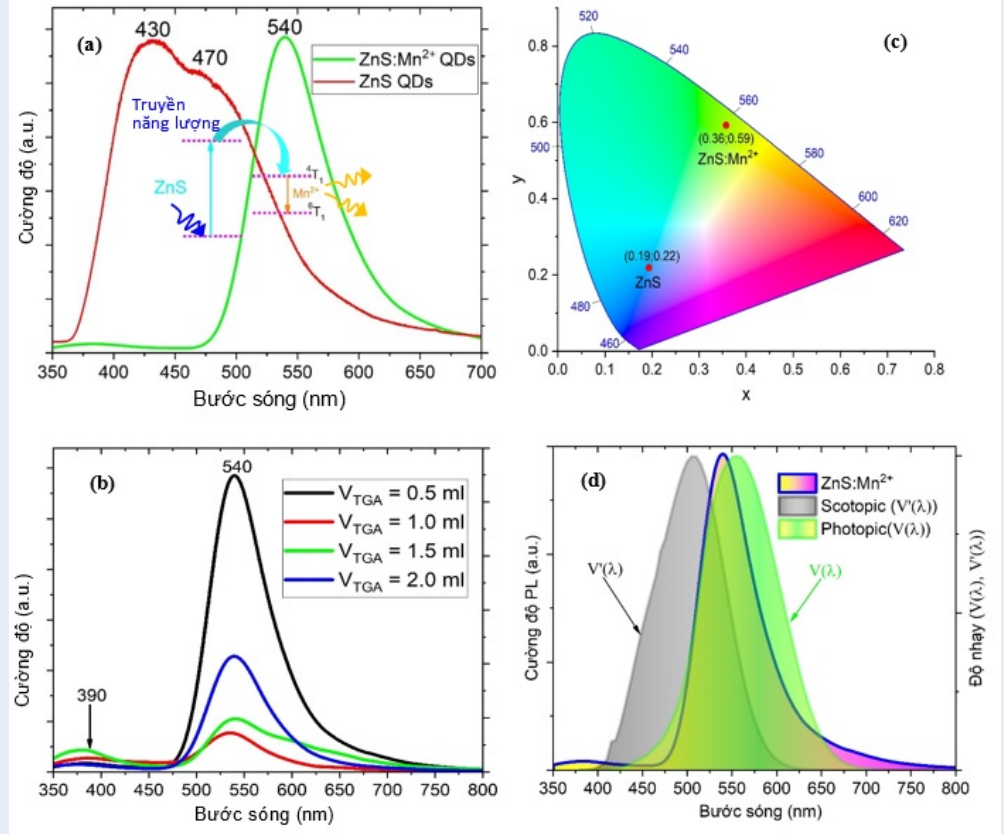
$$\begin{aligned} X &= k \int_{380}^{780} P(\lambda) R(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \\ Y &= k \int_{380}^{780} P(\lambda) R(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \\ Z &= k \int_{380}^{780} P(\lambda) R(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \end{aligned} \quad (2)$$

$$k = \frac{100}{\int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda}$$

Với  $P(\lambda)$  là phổ phân bố ở điều kiện chiếu sáng tiêu chuẩn D65,  $R(\lambda)$  là phổ PL của CLT ZnS và ZnS:Mn<sup>2+</sup> và  $k$  là hằng số chuẩn hóa cường độ sáng. Các hàm  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  và  $\bar{z}(\lambda)$  là các hàm hòa hợp màu và X, Y, Z là các giá trị màu kích thích ba thành phần. Tọa độ màu CIE (x, y) được tính theo công thức (3):

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (3)$$

Tọa độ màu CIE (x, y) tính được theo công thức (2) và (3) từ dữ liệu phổ PL là (0,19; 0,22) và (0,36;



**Hình 3:** (a) Phổ PL của CLT ZnS và ZnS:Mn<sup>2+</sup>, (b) Phổ PL của CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> với thể tích chất bao TGA khác nhau, (c) Tọa độ màu CIE (x, y) của CLT ZnS và ZnS:Mn<sup>2+</sup>, (d) Sự chồng lấp giữa các đường cong phổ nhạy sáng ở mắt người và phổ PL của CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> ( $V_{TGA} = 0,5$  ml).

0,59) tương ứng với của CLT ZnS và ZnS:Mn<sup>2+</sup> như Hình 3(c). Kết quả cho thấy rằng đối với các CLT ZnS pha tạp Mn có tọa độ màu dịch chuyển về phía ánh sáng phát xạ vàng so với CLT ZnS không pha tạp phát xạ chủ yếu ở vùng xanh dương. Hơn nữa, tọa độ màu CIE (x, y) của CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> được tổng hợp với thể tích chất bao TGA khác nhau được trình bày như Bảng 1. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng màu sắc phát huỳnh quang của các CLT có thể được điều khiển bằng lượng chất bao TGA.

Hình 3(d) trình bày sự chồng lấp giữa phổ PL của CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> ( $V_{TGA} = 0,5$  ml) và các hàm hiệu suất sáng ở mắt người ở điều kiện nhìn ban ngày  $V(\lambda)$  và điều kiện nhìn ban đêm  $V'(\lambda)$ . Dựa vào mô hình chồng lấp phổ này, hiệu suất sáng của bức xạ quang học (LER,  $W_{otp}$ ) của CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> được tính theo công thức (4)<sup>21</sup>.

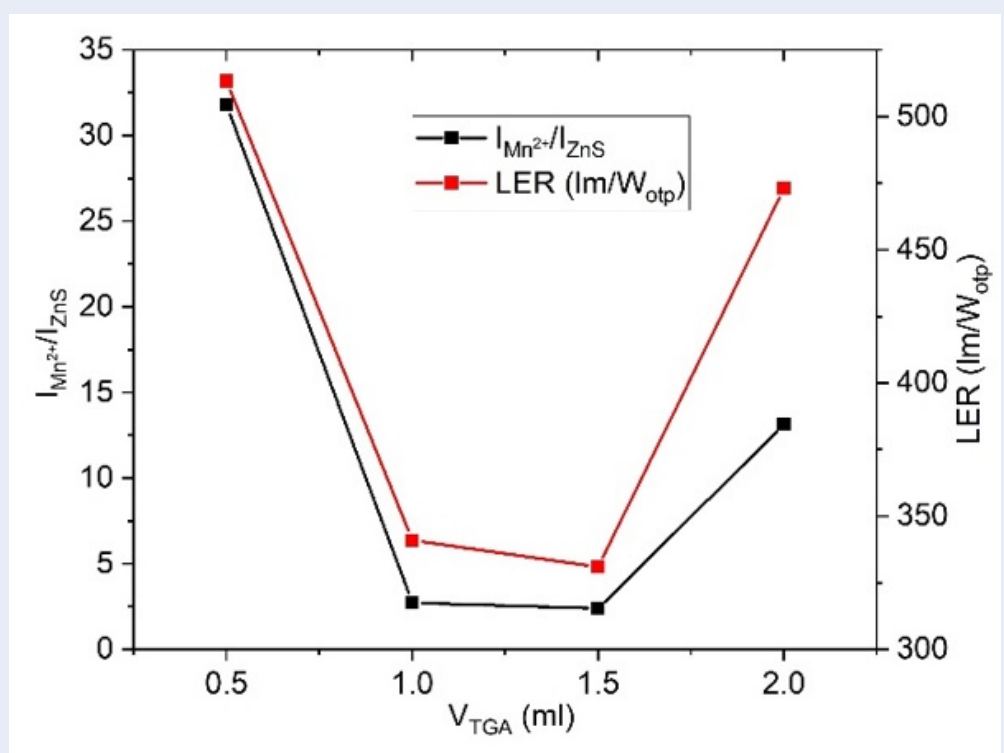
$$LER = \frac{683 \frac{lm}{W_{otp}} \int_{380}^{780} P(\lambda) V(\lambda) d\lambda}{\int_{380}^{780} P(\lambda) d\lambda} \quad (4)$$

Với  $P(\lambda)$  trong trường hợp này là phổ PL của CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup>,  $V(\lambda)$  là phổ nhạy sáng của mắt người ở điều kiện nhìn ban ngày. Hơn nữa, giá trị LER lớn nhất ( $lm/W_{otp}$ ) là 683  $lm/W_{otp}$  đạt được tại bước sóng 555 nm đối với nguồn sáng đơn sắc<sup>20</sup>.

Tỷ số S/P của nguồn sáng được định nghĩa là tỷ số giữa hiệu suất bức xạ quang học (LER) ở điều kiện nhìn tối ( $V'(\lambda)$ ) và giá trị LER ở điều kiện nhìn sáng ( $V(\lambda)$ ), được tính theo công thức (5)<sup>21,22</sup>. Giá trị S/P cao hơn chỉ ra rằng hiệu suất cảm nhận sáng ở mắt người tốt hơn.

$$\frac{S(Scotopic)}{P(Pcotopic)} = \frac{1699 \frac{lm}{W_{otp}} \int_{380}^{780} P(\lambda) V'(\lambda) d\lambda}{683 \frac{lm}{W_{otp}} \int_{380}^{780} P(\lambda) V(\lambda) d\lambda} \quad (5)$$

Giá trị LER, tỷ số S/P của CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> và tỷ số cường độ phổ PL tương đối của đỉnh phát xạ ion Mn<sup>2+</sup> so với đỉnh phát xạ của mạng chủ ZnS



**Hình 4:** (a) Tỷ số  $I_{Mn^{2+}}/I_{ZnS}$  và hiệu suất bức xạ quang học (LER) của CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> QDs tổng hợp với nồng độ TGA khác nhau

( $I_{Mn^{2+}}/I_{ZnS}$ ) tính được và trình bày trong Bảng 1. Hình 4 cho thấy rằng hiệu suất bức xạ quang học (LER) của CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> tỷ lệ thuận với hiệu suất truyền năng lượng từ mạng chủ ZnS sang các ion tạp Mn<sup>2+</sup>. Kết quả này là do sự chồng lấp giữa phổ PL của CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> tại vị trí phát xạ của ion Mn<sup>2+</sup> với các phổ nhạy sáng ở mắt người  $V(\lambda)$  và  $V'(\lambda)$  như minh họa trong Hình 3(d).

Nhiệt độ màu tương quan (CCT, K) của các CLT được tính từ dữ liệu phổ PL và theo công thức của McCamy<sup>23</sup>:

$$CCT = -473 \times n^3 + 3601 \times n^2 - 6861 \times n + 5514.32 \quad (6)$$

$$n = \frac{x - x_e}{y - y_e}$$

Với  $x, y$  là các tọa độ màu CIE ( $x, y$ ) của mẫu,  $x_e = 0.3320$  và  $y_e = 0.1858$  là các tâm tọa độ màu đơn sắc theo công thức McCamy. Nhiệt độ màu tương quan của CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> với thể tích TGA khác nhau được trình bày như Bảng 1.

Kết quả giá trị nhiệt độ màu tương quan cho thấy rằng các giá trị CCT (K) đều lớn hơn 4000K và phù hợp cho ứng dụng làm vật liệu phát sáng cho nguồn sáng lạnh, trong khi các nguồn sáng ấm thường có nhiệt

độ màu dưới 3200 K<sup>4</sup>. Hơn nữa, CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> với đỉnh phát xạ PL tại 540 nm rất phù hợp cho làm thành phần phát xạ điều chỉnh màu sắc trong cấu trúc các LED phát ánh sáng trắng. Bên cạnh đó các thông số màu như chỉ số hoàn màu (CRI) và thang đo chất lượng màu sắc (CQS) đều được sử dụng để đánh giá màu sắc thực của vật thể được nhìn dưới điều kiện chiếu sáng<sup>22,24</sup>. Các thông số CRI và CQS được xây dựng bởi hội đồng chiếu sáng quốc tế gọi tắt là CIE và Viện quốc gia về tiêu chuẩn và công nghệ viết tắt là NIST. Trong công trình nghiên cứu này chúng tôi sử dụng phần mềm Color Calculator V7.77 để tính các thông số CRI và CQS của các CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> thông qua dữ liệu phổ PL của chúng. Kết quả các giá trị CQS được trình bày trong Bảng 1. Kết quả cho thấy mẫu tổng hợp với thể tích TGA = 1,5 ml cho các thông số CRI và CQS lớn nhất (CRI = CQS = 64). Thông thường đối với các nguồn phát ánh sáng trắng có chỉ số CRI và CQS lớn hơn 80<sup>4,24</sup>. Hơn nữa, Hình 5 trình bày đồ thị không gian màu CIE L\*a\*b\* của các chỉ số CRI với 15 mẫu phản xạ bảo hòa đối với nguồn sáng tham chiếu và lớp vật liệu phát sáng kiểm nghiệm là CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> QDs được tổng hợp với nồng độ TGA khác nhau. Kết quả trong Hình 5 cho thấy rằng khi tăng thể tích chất bao TGA thì gamut màu của các

**Bảng 1: Hiệu suất sáng của bức xạ quang học (LER), tỷ số S/P, tỷ số cường độ tương đối  $I_{Mn^{2+}}/I_{ZnS}$ , nhiệt độ màu tương quan (CCT), thông số thang chất lượng màu (CQS) và tọa độ màu CIE (x, y) của CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> tổng hợp với nồng độ chất bao TGA khác nhau.**

Mẫu	LER (lm/Wotp)	S/P	$I_{Mn^{2+}}/I_{ZnS}$	CCT	CQS	CRI (Ra)	CIE (x, y)
VTGA = 0.5 ml	482	1,60	31,8	5144	14	27	0,36; 0,59
VTGA = 1.0 ml	341	2,12	2,73	6568	52	48	0,29; 0,48
VTGA = 1.5 ml	331	1,54	2,39	4494	64	64	0,38; 0,50
VTGA = 2.0 ml	473	1,67	13,13	5380	21	31	0,34; 0,59

mẫu trong không gian màu CIE L\*a\*b\* tăng lên và khoảng gamut màu đồng bộ nhất đối với mẫu CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> được tổng hợp với thể tích TGA là 1,5 ml. Kết quả sự mở rộng gamut màu này hoàn toàn phù hợp với kết quả tính toán các thông số CRI và CQS đạt được trong Bảng 1. Các thông số màu tối ưu đạt được đối với CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> được tổng hợp với TGA = 1,5 ml. Hình 6 (a) trình bày phổ phân bố năng lượng của CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> tổng hợp với thể tích TGA tối ưu trong nghiên cứu này là 1,5 ml và Hình 6(b) trình bày biểu đồ màu CIE (x, y) có biểu diễn giá trị nhiệt độ màu tương quan CCT. Với giá trị nhiệt độ màu khoảng 4494 K cho thấy rằng ZnS:Mn<sup>2+</sup> phù hợp cho làm lớp vật liệu phát sáng trong các nguồn sáng lạnh. Tuy nhiên, thông số CCT mô tả nhiệt độ màu tương quan theo trục từ Yellow đến Blue như Hình 5 trong không gian màu CIE L\*a\*b\* và biểu đồ màu CIE (x, y) như Hình 6(b). Vì thế, thông số Duv được xây dựng bởi Viện tiêu chuẩn quốc gia Hoa Kỳ (ANSI) được sử dụng để mô tả thông số CCT theo trục từ Red đến Green. Thông số Duv là thước đo định lượng khoảng cách giữa tọa độ màu CIE (x, y) của một nguồn sáng cho trước (nguồn sáng cân kiểm tra) và nhiệt độ màu tương quan ngang bằng với sự bức xạ của vật đen tuyệt đối như Hình 6(b). Giá trị Duv = 0,0471 (Hình 6(a)) đạt được trong nghiên cứu này là giá trị dương và có CIE (x, y) nằm phía trên đường cong nhiệt độ màu tương quan CCT và ngả nhẹ về màu xanh lá cây (green) như Hình 6(b). Vì thế, CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> phù hợp làm lớp vật liệu phát sáng thành phần bổ sung trong các thiết bị phát ánh sáng trắng như LED hoặc các thiết bị điện phát quang.

### KẾT LUẬN

Trong bài báo này, CLT ZnS và ZnS:Mn<sup>2+</sup> được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học tại 80 °C trong môi trường nước và sử dụng TGA như là chất bao bề mặt. Các CLT đều có cấu trúc lập phương zin-blende với các đỉnh phát xạ tại 430 nm và 540 nm. Đỉnh PL tại 540 nm là kết quả của quá trình truyền năng lượng từ mạng chủ ZnS sang các ion tạp Mn<sup>2+</sup>. Các thông số

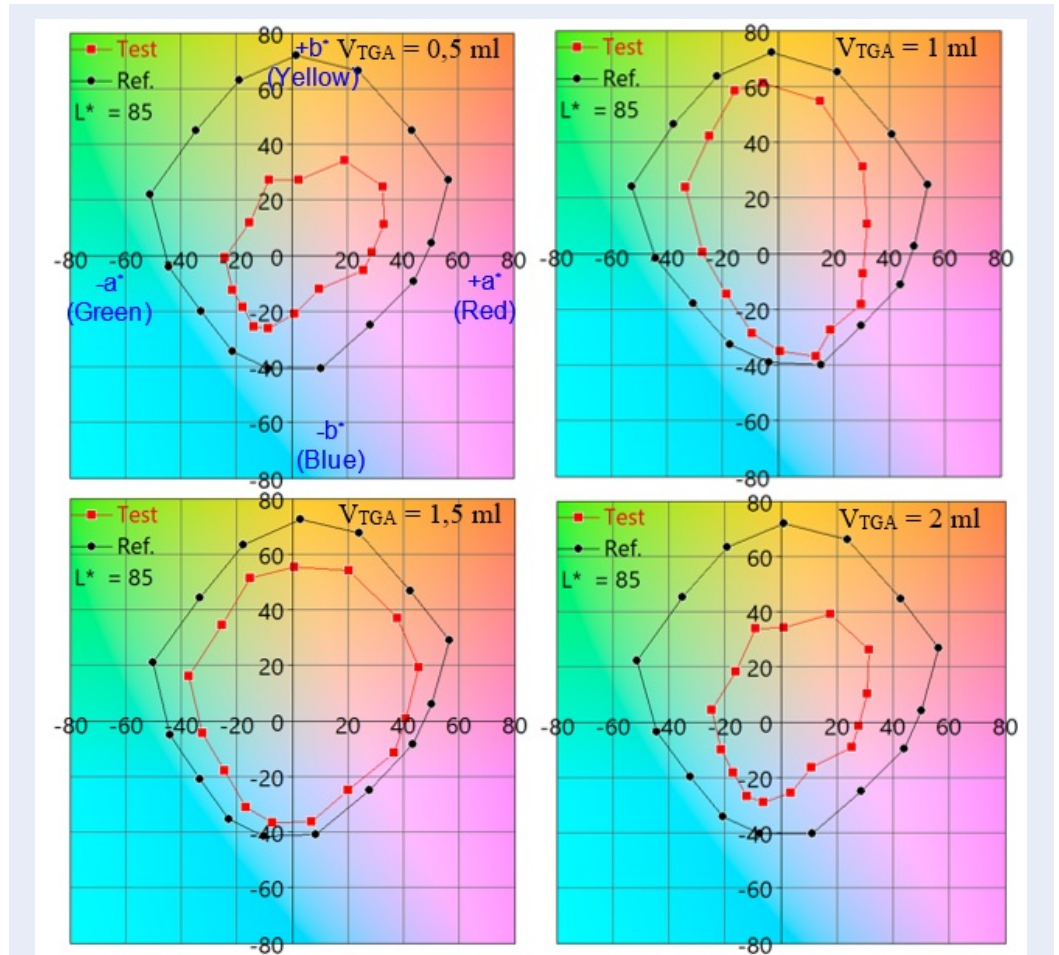
màu của các CLT như hiệu suất sáng của bức xạ quang học (LER), tỷ số S/P, tọa độ màu CIE (x, y), nhiệt độ màu tương quan (CCT), chỉ số hoàn màu (CRI) và thang chất lượng màu sắc (CQS) được khảo sát một cách chi tiết. Kết quả cho thấy rằng CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> phù hợp làm lớp vật liệu phát sáng hoặc thành phần phát sáng bổ sung trong các thiết bị phát ánh sáng trắng như LED hoặc các thiết bị điện phát quang.

### LỜI CẢM ƠN

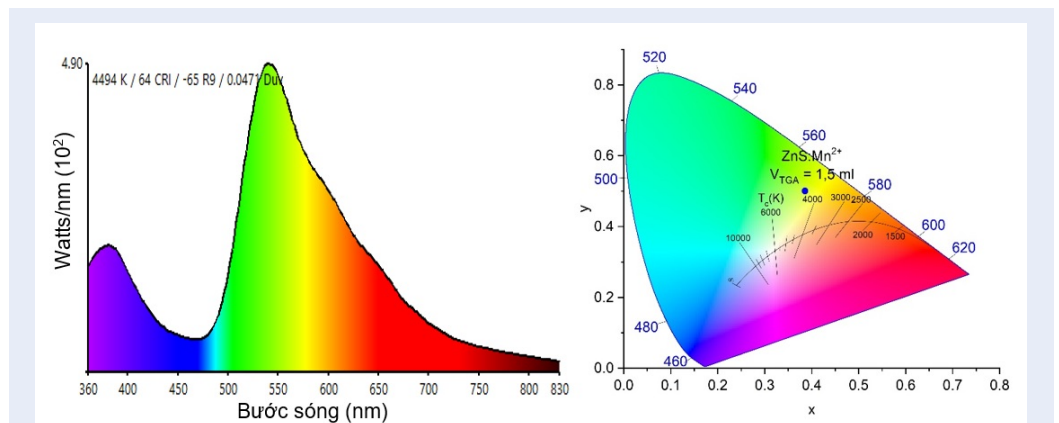
Bài báo nghiên cứu được hỗ trợ thực nghiệm và đo đạt tại Phòng thí nghiệm Vật liệu in, Khoa In & Truyền thông, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TP. Hồ Chí Minh.

### DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

- CIE: Commission Internationale De l'éclairage: Ủy ban chiếu sáng chiếu sáng quốc tế
- CRI: Color Rendering Index: Chỉ số hoàn màu
- CQS: Color Quality Scale: Thang chất lượng màu sắc
- NIST: National Institute of Standards and Technology: Viện quốc gia tiêu chuẩn và công nghệ
- ANSI: American National Standards Institute: Viện tiêu chuẩn quốc gia Hoa Kỳ
- CCT: Correlated Color Temperature: Nhiệt độ màu tương quan
- LER: Luminous Efficacy of Optical Radiation: Hiệu suất sáng của bức xạ quang học
- S: Scotopic: Hàm hiệu suất sáng mắt người ở điều kiện nhìn ban đêm V(λ)
- P: Photopic: Hàm hiệu suất sáng mắt người ở điều kiện nhìn ban ngày V(λ)
- XRD: X-ray diffraction: Nhiễu xạ tia X
- PL: Photoluminescence: Quang phát quang
- PLE: Photoluminescence Excitation: Kích thích quang phát quang
- TEM: Transmission Electron Microscope: Hiển vi điện tử truyền qua
- TGA: Thioglycolic Acid: Axit thioglycolic
- TFEL: Thin Film Electroluminescence: Màng mỏng điện phát quang



**Hình 5:** Không gian màu CIE  $L^*a^*b^*$  của các chỉ số CRI với 15 mẫu phản xạ bảo hòa đối với nguồn sáng tham chiếu (Ref) và nguồn sáng kiểm nghiệm (Test) là CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> QDs tổng hợp với nồng độ TGA khác nhau.



**Hình 6:** (a) Phổ phân bố năng lượng, (b) Biểu đồ màu CIE (x, y) của CLT ZnS:Mn<sup>2+</sup> QDs tổng hợp với nồng độ TGA = 1,5 ml.



LED: Light-Emitting Diode: Diode phát sáng  
 QD: Quantum dot: Chấm lượng tử

## XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Tác giả đảm bảo không có xung đột về lợi ích

## ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Nguyễn Thành Phương: Thực hiện thí nghiệm, đo đạc số liệu thực nghiệm, xử lý số liệu, viết và chỉnh sửa bản thảo.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Fang X, Zhai T, Gautam UK, Li L, Wu L, Bando Y, Golberg D. ZnS nanostructures: From synthesis to applications. *Prog Mater Sci.* 2011;56:175-287; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.10.001>.
- Ummartyotin S, Infahsaeng Y. A comprehensive review on ZnS: From synthesis to an approach on solar cell. *Renew Sustain Energy Rev.* 2016;55:17-24; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.120>.
- Kang TW, Park KW, Deressa G, Kim JS. Drastic enhancement of blue-to-orange color conversion efficiency in heavily-doped ZnS:Mn<sup>2+</sup> phosphor and its application in white LEDs. *J Lumin.* 2018;194:551-556; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.07.036>.
- Zan L, Lin D, Zhong P, He G. Optimal spectra of white LED integrated with quantum dots for mesopic vision. *Opt Express.* 2016;24:7643; PMID: 27137051. Available from: <https://doi.org/10.1364/OE.24.007643>.
- Erdem T, Demir HV. Color science of nanocrystal quantum dots for lighting and displays. *Nanophotonics.* 2013;2:57-81; Available from: <https://doi.org/10.1515/nanoph-2012-0031>.
- Chalana SR, Kavitha VS, Krishnan RR, Pillai VPM. Tailoring the visible emissions in ZnS:Mn films for white light generation. *J Alloys Compd.* 2019;771:721-735; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.275>.
- Vadiraj KT, Belagali SL. Synthesis and characterization of Mn:ZnS quantum dots for photovoltaic applications. *Nano-Struct Nano-Objects.* 2018;14:118-124; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2018.02.001>.
- Labiadh H, Hidouri S. ZnS quantum dots and their derivatives: Overview on identity, synthesis and challenge into surface modifications for restricted applications. *J King Saud Univ - Sci.* 2017;29:444-450; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2016.12.001>.
- Nguyen TP, Nguyen TP, Lam QV, Vu TB. Effects of structure on photoluminescence characteristics of Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS quantum dots for anti-counterfeiting ink application. *Solid State Sci.* 2020;101:106123; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106123>.
- Angelo PD, Kronfli R, Farnood RR. Synthesis and inkjet printing of aqueous ZnS:Mn nanoparticles. *J Lumin.* 2013;136:100-108; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.10.043>.
- Cha H, Sung IA, Choi KC. An inkjet printing method: drop and Synthesis (DAS). Application to the synthesis of ZnS:Mn nano-phosphor with a pattern. *Curr Appl Phys.* 2010;10:109-112; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.06.010>.
- Amruth C, Szymanski MZ, Łuszczynska B, Ulanski J. Inkjet printing of super yellow: ink formulation, film optimization, OLEDs fabrication, and transient electroluminescence. *Sci Rep.* 2019;9:8493; PMID: 31186434. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44824-w>.
- Krishna VSG, Maidur SR, Patil PSP, Mahesha MG. Enhanced optical nonlinearity in sprayed Mn doped ZnS thin films. *Chem Phys Lett.* 2020;750:137457; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137457>.
- Nguyen TP, Le AD, Vu TB, Lam QV. Investigations on photoluminescence enhancement of poly(vinyl alcohol)-encapsulated Mn-doped ZnS quantum dots. *J Lumin.* 2017;192:166-172; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.06.031>.
- Jubeer EM, Manthrammel MA, Subha PA, Shkir M, Biju KP, Al-Faify SA. Defect engineering for enhanced optical and photocatalytic properties of ZnS nanoparticles synthesized by hydrothermal method. *Sci Rep.* 2023;13:16820; PMID: 37798379. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-43735-1>.
- Zhou H, Du Y, Wu C, Jiang Y, Wang F, Zhang J, et al. Understanding the mechanoluminescent mechanisms of manganese doped zinc sulfide based on load effects. *J Lumin.* 2018;203:683-688; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.07.018>.
- Tanaka M, Qi J, Masumoto Y. Comparison of energy levels of Mn<sup>2+</sup> in nanosized- and bulk-ZnS crystals. *J Lumin.* 2000;87-89:472; Available from: [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00212-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00212-4).
- Yen MW, Shionoya S (Deceased), Yamamoto H. Fundamentals of Phosphors. CRC Press; 2007. p. 176; Available from: <https://doi.org/10.1201/9781420043686>.
- Dreyhsigi J, Allen JW. Absorption from the excited state in ZnS:Mn. *J Phys: Condens Matter.* 1988;1:1087; Available from: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/6/007>.
- Malacara D. Color Vision and Colorimetry THEORY and APPLICATIONS. 2nd ed. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE); 2011; Available from: <https://doi.org/10.1117/3.881172>.
- Erdem T, Demir HV. Color science of nanocrystal quantum dots for lighting and displays. *Nanophotonics.* 2013;2:57-81; Available from: <https://doi.org/10.1515/nanoph-2012-0031>.
- Ohta N, Robertson AR. Colorimetry Fundamentals and Applications. 2nd ed. John Wiley & Sons Ltd; 2005; Available from: <https://doi.org/10.1002/0470094745>.
- McCamy CS. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Res Appl.* 1992;17:142; Available from: <https://doi.org/10.1002/col.5080170211>.
- Nguyen TP, Giang NL, Phuc DH, Diem NN. Investigations on structural, photoluminescent, and photometric properties of poly(vinyl alcohol)-capped Mn doped-ZnO nanoparticles for white light emission. *Opt Mater.* 2023;143:114145; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114145>.

# Investigation on photometric and photoluminescent properties of Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS quantum dots

Nguyen Thanh Phuong\*

## ABSTRACT

ZnS and Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS quantum dots (ZnS QDs, ZnS:Mn<sup>2+</sup>QDs) are prepared by the coprecipitation route at 80°C in basic aqueous solutions. X-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL), photoluminescence excitation (PLE) spectroscopy, and photometric analysis were employed to characterize the samples. The ZnS QDs and ZnS:Mn<sup>2+</sup>QDs have a zinc-blende structure and a sphere in shape with average particle sizes of about 20 nm. The XRD and PLE analysis results indicate that the Mn<sup>2+</sup> ions have been successfully doped into the Zn<sup>2+</sup> ion position in the ZnS host lattice. The blue emission peak observed at about 430 nm is due to the ZnS host lattice, and the PL peak that appeared at about 540 nm is due to the energy transfer from the ZnS host lattice to the Mn<sup>2+</sup> impurity. The overlap between the ZnS:Mn<sup>2+</sup> QDs spectral power and the human eye sensitivity spectra is significantly enhanced with the efficient energy transfer process. The scotopic/photopic (S/P) ratios are proportional to the color correlated temperature (CCT) values. The CIE (x, y) chromaticity coordinates of ZnS QDs and ZnS:Mn<sup>2+</sup>QDs were also calculated from the tristimulus values X, Y, Z. Photometric and chromatic parameters of ZnS:Mn<sup>2+</sup> QDs with V<sub>TGA</sub> = 1.5 ml are LER = 331 (lm/W<sub>otp</sub>), S/P = 1.54, CCT = 4494 K, CRI = 64, CQS = 64 and CIE (x, y) = (0.38; 0.50). Thus, the ZnS:Mn<sup>2+</sup> QDs are suitable for developing tune color components in white thin film electroluminescent (TFEL) devices and light-emitting diodes (LEDs) for solid-state lighting applications.

**Key words:** Quantum dots, ZnS:Mn<sup>2+</sup>, Photoluminescence, Hiệu suất sáng, CCT, LER, CRI, CQS

Printing material lab, Faculty of Graphic Arts and Media, Ho Chi Minh City University of Technology and Education, Vietnam

## Correspondence

**Nguyen Thanh Phuong**, Printing material lab, Faculty of Graphic Arts and Media, Ho Chi Minh City University of Technology and Education, Vietnam

Email: phuongnt@hcmute.edu.vn

## History

- Received: 24-10-2023
- Accepted: 15-4-2024
- Published Online: 30-4-2024

DOI : <https://doi.org/10.32508/stdjet.v7i1.1293>



## Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



**Cite this article :** Phuong N T. Investigation on photometric and photoluminescent properties of Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS quantum dots. *Sci. Tech. Dev. J. – Engineering and Technology* 2024, 7(1):2139-2148.