

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA GIÁ TRỊ pH PHẢN ỨNG LÊN SỰ HÌNH THÀNH HẠT NANO ZnS BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA ƯỚT

Lê Thành Tài², Lê Thị Kim Hoàng² và Lê Minh Tùng¹

ABSTRACT

Homogeneously ZnS nano-particles were accomplished by precipitation in water solvent with the aid of buffer solution at room temperature. Effect of pH and type of buffer solution were studied by theoretical; through experimental synthetic ZnS nanoparticles, the optimal pH for reaction process was determined through X-ray diffraction measurements.

Keywords: ZnS, nanoparticles, wet chemical method

Title: Synthesis and study the effects of pH reaction on formation of ZnS nanoparticles prepared by wet chemical method

TÓM TẮT

Các hạt nano ZnS đã được tổng hợp bằng phương pháp hóa ướt trong dung môi nước với sự tham gia của dung dịch đệm ở nhiệt độ phòng. Ảnh hưởng của pH và loại dung dịch đệm đã được nghiên cứu bằng lý thuyết; thông qua thực nghiệm tổng hợp hạt nano ZnS, giá trị pH tối ưu của phản ứng đã được xác định thông qua phổ nhiễu xạ tia X và tính chất quang của vật liệu.

Từ khóa: ZnS, hạt nano, phương pháp hóa ướt

1 GIỚI THIỆU

Các tinh thể nano bán dẫn có tầm quan trọng trong khoa học và công nghệ do các tính chất vật lý của chúng rất khác biệt so với vật liệu khối tương ứng. Chính điều này đã mang lại cho chúng khả năng ứng dụng vô cùng to lớn trong nhiều lĩnh vực từ công nghệ điện tử, viễn thông, năng lượng đến các vấn đề về sức khỏe, y tế, môi trường, ... Trong các vật liệu nano, ZnS là một trong những vật liệu thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu với nhiều tiềm năng của nó trong các ứng dụng quang điện tử.

Việc tổng hợp hạt nano ZnS đã được rất nhiều nhà khoa học nghiên cứu và cũng có nhiều phương pháp tổng hợp hạt nano ZnS như: sol-gel [1,2], thể rắn (solid-state) [3], vi nhũ tương đảo (reverse micelle method) [4]... Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chọn phương pháp hóa ướt để tổng hợp nano-tinh thể ZnS ở nhiệt độ phòng. Bởi vì, phương pháp này có các ưu điểm như: (a) đơn giản, thuận tiện; (b) rẻ tiền và giảm thiểu ô nhiễm môi trường, (c) hiệu suất cao, hạt có kích thước nhỏ và chất lượng hạt khá tốt.

Trong các điều kiện tổng hợp nano tinh thể ZnS bằng phương pháp hóa ướt thì giá trị pH của phản ứng là rất quan trọng vì nó ảnh hưởng trực tiếp đến sự hình thành

¹Trường Đại học Tiền Giang

²Trường Đại học Cần Thơ

hạt nano. Tuy nhiên, hiện nay có rất ít nhà nghiên cứu quan tâm đến vấn đề này. Chính vì thế, chúng tôi nghiên cứu bằng lý thuyết về sự ảnh hưởng của độ pH lên quá trình tổng hợp hạt nano ZnS bằng phương pháp hóa ướt. Bên cạnh đó, thực nghiệm tổng hợp hạt nano ZnS cũng như là điều kiện tối ưu của phản ứng cũng được xác định.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Hóa chất

Các hóa chất tinh khiết được sử dụng: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99,5%, Merk), $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Spain), NaCH_3COO (99,5%, Prolabo), CH_3COOH (99,5%, Merk). Với dung môi được dùng trong thí nghiệm này là: methanol, nước cất. Tất cả các dụng cụ (ống nghiệm, cốc thủy tinh, pipet, ống đong ...) đều được rửa cẩn thận bằng nước, xà phòng, nước cất, ethanol và sấy khô trước khi thí nghiệm để đảm bảo mẫu không bị nhiễm bẩn.

2.2 Dung dịch đệm

Hệ đệm axetat có độ pH tính theo công thức sau:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4.75 + \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Chọn nồng độ axit axetic là 1M ta tính nồng độ natri axetat ta thực hiện pha các dung dịch đệm. Tất cả các dung dịch đệm sau khi pha đều được kiểm tra bằng máy đo pH.

Phản ứng: dung dịch (dd) Na_2S 1M được cho nhỏ giọt vào bình chứa dd $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ và dd đệm ở các độ pH đã chọn (đã được kiểm tra độ pH). Hỗn hợp tiếp tục được khuấy trộn bằng máy khuấy từ trong 3 giờ. Sản phẩm thu được là 1 dung dịch màu trắng đục dạng huyền phù. Bột ướt được tách khỏi dung dịch bằng máy quay li tâm tốc độ cao, được rửa nhiều lần bằng nước và cuối cùng bằng ethanol. Sau đó bột ướt được hút khô trong chân không ($10^{-2} - 10^{-3}$ torr) trong khoảng 10 giờ. Sản phẩm cuối cùng thu được là bột ZnS ở dạng khô và khá mịn.

Pha của vật liệu được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu được đo tại trung tâm phân tích, Viện Khoa học Vật Liệu TP Hồ Chí Minh thuộc Viện Khoa học và Công Nghệ Việt Nam. Mẫu được kích thích bằng bức xạ CuK_α với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ (máy Bruker axs D8 Advance); thông qua đó kích thước hạt cũng được xác định bởi công thức Scherrer, bên cạnh đó TEM cho ta biết một cách chính xác về kích thước hạt; PL cho biết tính chất quang của vật liệu.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Cơ sở lý thuyết của phản ứng

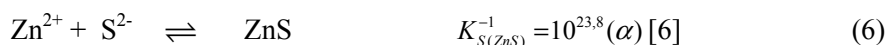
Khi sử dụng phương pháp hóa ướt để chế tạo mẫu thì giá trị pH của dung dịch trong quá trình phản ứng là một thông số rất quan trọng vì nó liên quan trực tiếp đến sự hình thành kết tủa trong dung dịch đồng thời pH thích hợp sẽ giúp loại bỏ

những phản ứng không mong muốn (VD: tạo hidroxit, tạo phức....) gây nên những pha lạ ảnh hưởng đến chất lượng mẫu.

Lý thuyết phản ứng kết tủa ZnS, từ những hóa chất trên, làm cơ sở chọn khoảng pH được nghiên cứu. Qua đó, chọn được dung dịch đệm phù hợp và độ pH tối ưu cho phản ứng tổng hợp ZnS.

3.1.1 Khoảng giá trị pH tổng hợp ZnS

Khi nhỏ từ từ dung dịch Na₂S 0,1M vào dung dịch Zn(CH₃COO)₂ 0,1M ta có các phản ứng như sau:



• Điều kiện để xuất hiện kết tủa ZnS là tích nồng độ của Zn²⁺ và S²⁻ lớn hơn tích số tan của ZnS:

$$C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot C_{\text{S}^{2-}} > K_{S(\text{ZnS})} \quad (7)$$

Dung dịch có môi trường axit có thể bỏ qua sự tạo phức hidroxo của Zn²⁺

$$C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,1M, \text{ vì vậy } C_{\text{S}^{2-}} > \frac{10^{-23,8}}{10^{-1}} = 10^{-22,8} \quad (8)$$

Từ (2) ta có:

$$K_{b1} = K_w \cdot K_{a2}^{-1} = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} \Rightarrow K_{a2}^{-1} = \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}] \cdot [\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{HS}^-] = K_{a2}^{-1} \cdot h \cdot [\text{S}^{2-}]$$

Với $h = [\text{H}^+]$, K_{b1} là hằng số phân ly bazơ bậc I, $K_{\text{HS}^-} = K_{a2} = 10^{-12,9}$ [6]

Từ (3) ta có:

$$K_{b2} = K_w \cdot K_{a1}^{-1} = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HS}^-]} \Rightarrow K_{a1}^{-1} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-] \cdot [\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{H}_2\text{S}] = K_{a1}^{-1} \cdot [\text{HS}^-] \cdot h = K_{a1}^{-1} \cdot K_{a2}^{-1} \cdot h^2 \cdot [\text{S}^{2-}]$$

Với K_{b2} là hằng số phân ly bazơ bậc II, $K_{\text{H}_2\text{S}} = K_{a1} = 10^{-7,02}$ [6]

$$\text{Ta có: } C_{\text{S}^{2-}}^0 = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}] \cdot (1 + K_{a1}^{-1} \cdot K_{a2}^{-1} \cdot h^2 + K_{a2}^{-1} \cdot h) = \frac{h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \cdot [\text{S}^{2-}]$$

Với $C_{\text{S}^{2-}}^0$ là nồng độ ban đầu của ion S²⁻, $[\text{S}^{2-}]$ là nồng độ cân bằng của ion S²⁻ trong dung dịch.

$$\Rightarrow [S^{2-}] = C_{S^{2-}}^o \cdot \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{h^2 + K_{a_1} \cdot h + K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \quad (9)$$

Kết hợp (7) và (8):
$$h^2 + K_{a_1} \cdot h + K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot \left\langle \frac{C_{S^{2-}}^o \cdot K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{10^{-22,8}} \right\rangle \quad (10)$$

$$\Rightarrow h^2 + K_{a_1} \cdot h + K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot \left\langle \frac{C_{S^{2-}}^o \cdot K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{10^{-22,8}} \right\rangle = \frac{10^{-1} \cdot 10^{-7,02} \cdot 10^{-12,9}}{10^{-22,8}} = 10^{1,88}$$

$$\Leftrightarrow h^2 + 10^{-7,02} h - 10^{1,88} < 0 \Rightarrow h < 8,709$$

Vậy với nồng độ $[H^+] < 8,709$ (pH > - 0,94) thì luôn có kết tủa ZnS

- Điều kiện để kết tủa hoàn toàn ZnS

Để có kết tủa hoàn toàn ZnS ta coi $[Zn^{2+}] < 10^{-6}$ và từ (7) $C_{S^{2-}} \cdot \frac{10^{-23,8}}{10^{-6}} = 10^{-17,8}$

Tương tự trên:
$$h^2 + K_{a_1} \cdot h + K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot \left\langle \frac{C_{S^{2-}} \cdot K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{10^{-17,8}} \right\rangle = 10^{-3,12}$$

$$\Rightarrow h^2 + 10^{-7,02} h - 10^{-3,12} < 0 \text{ hay } h < 0,0275$$

Vậy pH > 1,56.

- Điều kiện có kết tủa ZnS, không có kết tủa $Zn(OH)_2$:

Điều kiện không xuất hiện kết tủa $Zn(OH)_2$ là tích nồng độ của Zn^{2+} và $(OH^-)^2$ nhỏ hơn tích số tan của $Zn(OH)_2$

$$C_{Zn^{2+}} \cdot (C_{OH^-})^2 < K_{Zn(OH)_2} \Rightarrow C_{OH^-} = \frac{K_w}{h} \cdot \sqrt{\frac{K_{Zn(OH)_2}}{C_{Zn^{2+}}}} \quad \text{Với } K_{Zn(OH)_2} = 10^{-16,9} (\epsilon) [6] \quad (11)$$

$$\text{Suy ra : } h \cdot \frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_{Zn(OH)_2}}{C_{Zn^{2+}}}}} = \frac{10^{-14}}{\sqrt{\frac{10^{-16,9}}{0,1}}} = 10^{-6,05} \Rightarrow \text{pH} < 6,05.$$

3.1.2 Khoảng giá trị pH khảo sát và loại dung dịch đệm

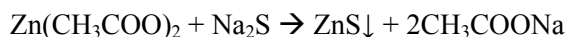
Theo tính toán trên, nếu pH môi trường thuộc phạm vi $1,56 \leq \text{pH} \leq 6,05$ thì ZnS kết tủa hoàn toàn đồng thời không có kết tủa $Zn(OH)_2$. Tuy nhiên, khoảng pH được chọn khảo sát trong nghiên cứu này từ 3.25 đến 6 vì một số lý do sau:

- Các nghiên cứu tổng hợp hạt nano tinh thể ZnS với các loại dung dịch đệm khác đã được nghiên cứu với độ pH của dung dịch phản ứng đã được khảo sát từ 4 - 5 [5,7].
- Khó chọn dung dịch đệm với khoảng giá trị pH khảo sát rộng từ $1,56 \leq \text{pH} \leq 6,05$

Trên cơ sở tính toán lý thuyết và điều kiện phản ứng việc chọn hệ đệm axetat (axit axetic 1M và natri axetat) trong nghiên cứu này vì:

- Hệ đệm axetat có khoảng pH đệm từ 3.5 đến 5.6 rất phù hợp với khoảng pH cần khảo sát của phản ứng.

- Phương trình chính của phản ứng:



Trong quá trình phản ứng tạo ra muối CH_3COONa là một thành phần của hệ đệm nên sẽ ít ảnh hưởng đến pH dung dịch phản ứng.

- Khoảng pH tối ưu được dự đoán dao động quanh 4.75 là giá trị mà tại đó đệm năng của hệ đệm axetat là tốt nhất.
- Axit axetic và natri axetat là các hóa chất thông dụng, rẻ tiền và dễ mua.

3.2 Tác dụng của dung dịch đệm

Các giá trị tính toán trên lý thuyết cần được kiểm tra trong thực tế điều kiện thí nghiệm. Bảng dưới đây cho ta các giá trị pH thực tế trong quá trình tạo hạt. Các giá trị được đo bằng máy Toledo Inlab Mettler Delta 320 tại phòng Hóa Lý – Khoa Sư Phạm – ĐH Cần Thơ.

Bảng 1: Giá trị pH đo được của các dd $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ trước và sau phản ứng

Giá trị pH dd đệm của mẫu trên lý thuyết	Giá trị thực đo của dd đệm	Giá trị pH dd $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ trước phản ứng	Giá trị pH dd $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ sau phản ứng
P ₁ (3.25)	3.37	3.51	3.68
P ₂ (4.0)	4.1	4.18	4.28
P ₃ (4.5)	4.52	4.58	4.64
P ₄ (5.0)	5.03	5.08	5.15
P ₅ (5.5)	5.6	5.68	5.8
P ₆ (Không dd đệm)		6.45	6.25

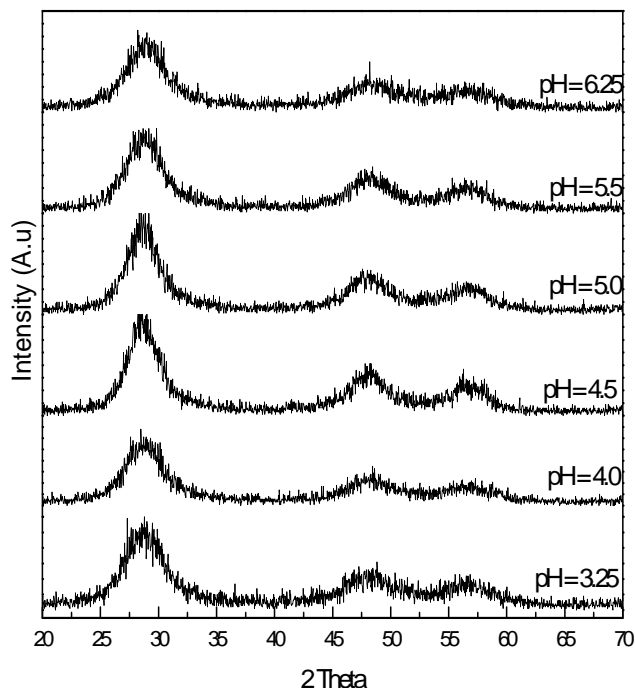
Kết quả các giá trị pH ở bảng 1 cho thấy rằng: giá trị pH thực tế đo của các dung dịch đệm có sai lệch so với tính toán có thể là do ảnh hưởng của dung môi nước, hóa chất và điện cực thủy tinh của máy đo.

Ngoài mẫu có pH = 3.25, độ biến thiên giá trị pH của dung dịch trước và sau phản ứng của các mẫu còn lại là không nhiều, nhất là với khoảng pH từ 4.5 đến 5.0 chứng tỏ đệm năng của hệ đệm trong khoảng này rất tốt.

Đối với mẫu không dùng dung dịch đệm trước phản ứng pH = 6.45 > 6.05 (giá trị pH bắt đầu xuất hiện tủa hidroxit) sẽ xuất hiện kết tủa trắng do phản ứng thủy phân tạo $\text{Zn}(\text{OH})_2$ trong dung dịch trước phản ứng. Tuy nhiên, điều đặc biệt ở đây là độ pH của mẫu này giảm xuống còn 6.25 sau phản ứng. Điều này có nghĩa là trong phản ứng sinh ra CH_3COONa làm giảm độ pH dung dịch.

3.3 Kết quả đo nhiễu xạ tia X

3.3.1 Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu:



Hình 1: Phổ Rơnghen (XRD) của các mẫu bột nano ZnS tổng hợp ở các giá trị pH từ 3.25 đến 6.45

Từ giản đồ XRD hình và kết quả so sánh với phổ chuẩn từ dữ liệu, ta có các nhận xét:

- + Các mẫu ZnS có vị trí các đỉnh nhiễu xạ phù hợp với các đỉnh nhiễu xạ của dữ liệu chuẩn JCPDS – ICDD 05-0566. Điều này có thể kết luận rằng hạt nano ZnS đã được chế tạo thành công
- + Trên phổ nhiễu xạ của các mẫu khác nhau đều xuất hiện các đỉnh tương ứng thuộc các họ mặt (111), (220), (311) chứng tỏ các mẫu này đều có chung loại cấu trúc lập phương giả kim thuộc nhóm không gian $T_d^2 - F_{43m}$ (216) và không thấy xuất hiện các pha lạ. Các đỉnh khá rộng thể hiện kích thước hạt khá nhỏ.
- + Sự kết tinh của mẫu phụ thuộc vào độ pH được thể hiện rất rõ qua đồ thị XRD ở trên. Giá trị tối ưu của độ pH được xác định trong thí nghiệm này trong khoảng từ 4.5 – 5.0.

3.3.2 Hằng số mạng của các mẫu bột ZnS

Áp dụng công thức liên hệ giữa khoảng cách các mặt mạng d_{hkl} với các chỉ số Miller và hằng số mạng:

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

Đối với mạng lập phương: $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ (sai số $\Delta a = a \Delta \theta \cot \theta$)

Kết quả tính toán hằng số mạng của các mẫu ứng với đỉnh nhiễu xạ (111) và (220) được trình bày ở bảng 2

Bảng 2: Hằng số mạng của các mẫu bột ZnS

Mẫu	d_1	a_1	d_2	a_2	a
P ₁ (3.25)	3.101	5.371	1.903	5.382	5.376
P ₂ (4.0)	3.081	5.336	1.884	5.329	5.333
P ₃ (4.5)	3.128	5.418	1.888	5.339	5.379
P ₄ (5.0)	3.139	5.437	1.909	5.396	5.416
P ₅ (5.5)	3.108	5.383	1.882	5.323	5.353
P ₆ (6.45)	3.054	5.290	1.881	5.321	5.306

Kết quả tính toán ở bảng 2 cho thấy rằng: hằng số mạng của các mẫu biến thiên trong khoảng từ 5.306 Å⁰ đến 5.416 Å⁰ các kết quả này rất gần với kết quả hằng số mạng của thể chuẩn (5,41 Å⁰) cho thấy các mẫu đã kết tinh khá tốt. Đặc biệt là với mẫu có độ pH khoảng 4.5 - 5.0 thì giá trị hằng số mạng là 5.379 Å⁰ và 5,416 Å⁰ các kết quả này phù hợp với dự đoán ban đầu về điều kiện của pH tối ưu trong thí nghiệm.

3.3.3 Tính kích thước hạt bằng công thức Scherrer

Dựa vào giản đồ nhiễu xạ XRD ta có thể tính kích thước hạt tinh thể bằng công

thức Scherrer:
$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta_\beta} \quad (12)$$

Kết quả tính kích thước hạt được trình bày trong bảng 3.7.

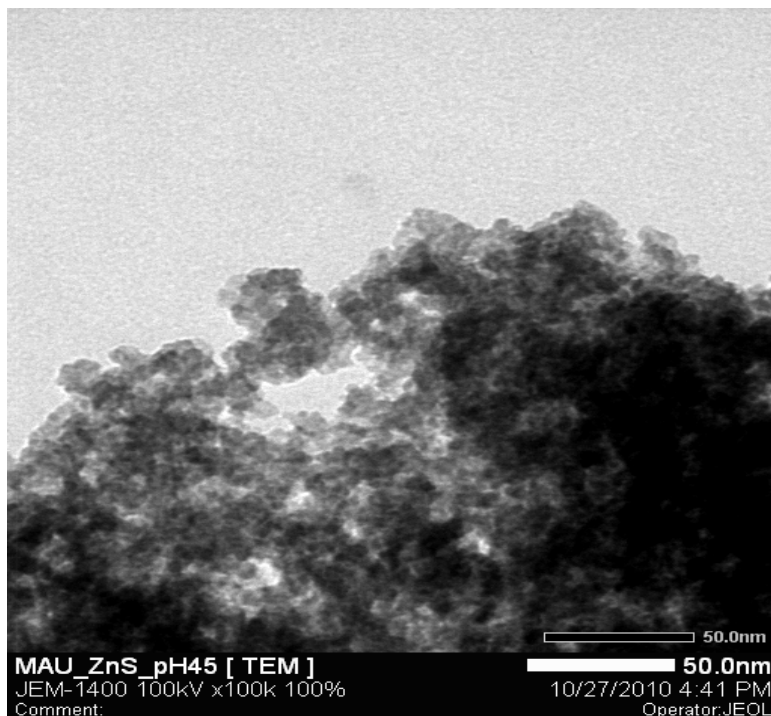
Bảng 3: Kết quả tính kích thước hạt từ công thức Scherrer

Tên mẫu	$\lambda(\text{nm})$	$2\theta(\text{độ})$	$\beta(\text{rad})$	$L(\text{nm})$
P1 (3.25)	0,15406	28.76	0.0571	2.77
P2 (4.0)	0,15406	28.73	0.0581	2.72
P3 (4.5)	0,15406	28.64	0.0576	2.74
P4 (5.0)	0,15406	28.67	0.0550	2.87
P5 (5.5)	0,15406	28.76	0.0579	2.73
P6 (6.45)	0,15406	28.97	0.0549	2.89

Bảng 3 cho thấy rằng kích thước trung bình của các hạt khoảng 2.8 nm, sự chênh lệch về kích thước hạt giữa các mẫu là không đáng kể. Điều đó cho thấy các giá pH được chọn trong thí nghiệm không ảnh hưởng nhiều đến kích thước hạt

3.4 Kết quả ảnh TEM

Hình thái học và kích thước các hạt ZnS cấu trúc nano có thể được thấy rõ hơn qua kết quả phân tích ảnh TEM (Hình 2).

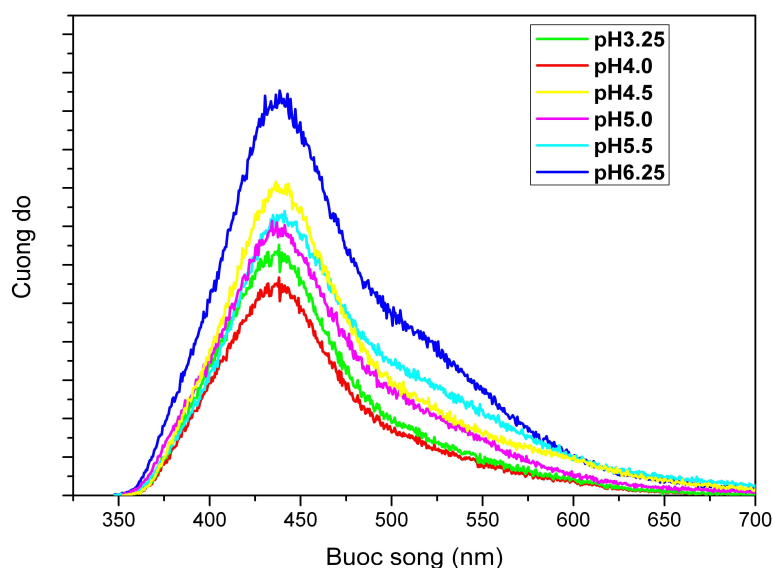


Hình 2: Ảnh TEM của mẫu ZnS tổng hợp ở pH 4,5

Kết quả ảnh TEM từ hình 2 cho thấy các hạt rất đồng đều có kích thước ≈ 3 nm, kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả tính bằng công thức Scherrer. Qua đó cho thấy việc chọn các chất đệm và độ pH trong nghiên cứu này là hoàn toàn phù hợp, hạt nano ZnS được tổng hợp thành công với kích thước hạt khoảng 3 nm.

3.5 Kết quả đo phổ huỳnh quang

Để nghiên cứu sự phát quang của các mẫu ZnS tổng hợp ở các giá trị pH khác nhau, chúng tôi tiến hành sử dụng phép đo phổ huỳnh quang PL của các mẫu bằng máy iHR320 với bước sóng kích thích là 325nm và nhiệt độ 300K. Khối lượng mẫu trong các lần đo là như nhau. Chồng chập phổ huỳnh quang của các mẫu được chỉ ra trên hình 3.



Hình 3: Chồng chập phổ huỳnh quang các mẫu ZnS ở các giá trị pH từ 3,25 đến 6,45

Nhiều nhóm khác nhau [8-12] đã nghiên cứu về nguồn gốc phát xạ màu xanh của hạt nano ZnS không pha tạp. Sự bất đối xứng cao và mở rộng phát xạ với nhiều đỉnh cao cực đại trong phổ huỳnh quang cho thấy sự tham gia của nhiều tâm phát quang khác nhau trong quá trình bức xạ [9]. Karar và cộng sự [10] quan sát phổ huỳnh quang phát xạ từ hạt nano ZnS 4 nm. Đỉnh huỳnh quang tại 460 nm được cho là của các tạp trong hóa chất. Sapara và cộng sự [11] cho rằng phát xạ huỳnh quang tại 425 nm từ mẫu ZnS không pha tạp do sự tái kích thích (de-excitation) của các trạng thái khuyết tật khi kích thích dưới bước sóng 290 nm. Chen và cộng sự [12] cũng báo cáo một đỉnh phát xạ huỳnh quang tại 445 nm từ cặp donor-acceptor trong mẫu ZnS không pha tạp.

Đồ thị huỳnh quang của các mẫu ZnS không pha tạp đều có dạng giống nhau, sự bất đối xứng của phổ huỳnh quang cho ta thấy sự chồng chập của nhiều đỉnh phát quang trong vùng 420 – 475 phù hợp với các nghiên cứu trước đây [11,12,13,14]. Cường độ phát xạ của các mẫu không có sự chênh lệch nhiều.

4 KẾT LUẬN

Chúng tôi đã thành công trong việc nghiên cứu tổng hợp tinh thể nano ZnS có chất lượng tốt bằng phương pháp hóa ướt, thông qua việc xây dựng lý thuyết phản ứng và khảo sát ảnh hưởng của giá trị pH lên sự hình thành hạt. Kích thước hạt khoảng 3 nm được xác định nhờ vào XRD và TEM, tương ứng với giá trị pH tối ưu để tổng hợp mẫu là 4,5. Các mẫu ZnS đều phát xạ trong vùng 420 – 475 phù hợp với các nghiên cứu trước đây.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Shin-ichiro Yanagiya, Yuji Iseki, Takamasa Kaito, Atsushi Mori, Chihiro Kaito, Takashi Sekiguchi, Tetsuo Inoue, Growth of ZnS nano-crystallites in gel and their characterization, *Materials Chemistry and Physics* 105 (2007) 250–252.
2. S.W. Lu, H.K. Schmidt, Photoluminescence and XPS analyses of Mn^{2+} doped ZnS nanocrystals embedded in sol–gel derived hybrid coatings, *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 583–589.
3. Xi-Bin Yu, Li-Hong Mao, Zhang-Fan, Liang-Zhun Yang, Shi-Ping Yang, The synthesis of $ZnS:Mn^{2+}$ nano-particles by solid-state method at low temperature and their photoluminescence characteristics, *Materials Letters* 58 (2004) 3661–3664.
4. Hao Tang, Guoyue Xu, Luqian Weng, Lijia Pan, Ling Wang, Luminescence and photophysical properties of colloidal ZnS nanoparticles, *Acta Materialia* 52 (2004) 1489–1494.
5. Hoàng Anh Tuấn, "Nghiên cứu chế tạo và một số tính chất quang của vật liệu nano bột và màng $ZnS:Ni$ " Luận văn thạc sỹ 2009, Đại học sư phạm Hà Nội
6. Nguyễn Tinh Dung, "Hóa học phân tích. Phần II. Các phản ứng ion trong dung dịch nước", NXB Giáo dục, 2007
7. Nguyễn Minh Vương, "Nghiên cứu chế tạo và một số tính chất quang của vật liệu nano $ZnS:Mn$ không bọc phủ và bọc phủ Polyme", Luận văn thạc sỹ 2008, Đại học sư phạm Hà Nội.
8. R. Sarkar, C.S.Tiwary, P.Kumbhakar, A.K.Mitra, Enhanced visible light emission from Co^{2+} doped ZnS nanoparticles, *Physica B* 404 (2009) 3855–3858.
9. R. Sarkar, C.S. Tiwary, P. Kumbhakar, S. Basu, A.K. Mitra, *Physica E* 40 (2008) 3115.
10. N. Karar, F. Singh, B.R. Mehta, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 656.
11. S. Sapara, A. Prakash, A. Ghangrekar, N. Periasamy, D.D. Sharma, *J. Phys. Chem.B* 109 (2005) 1663.
12. W. Chen, V.F. Aguekian, N. Vassiliev, A.Yu. Serov, N.G. Filosofov, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 124707.
13. N. Karar, *Solid State Communications* 142 (2007) 261–264.
14. Trần Minh Thị, Nguyễn Thị Hồng Thoa, Phạm Văn Hải, Phạm Văn Bền, Ảnh hưởng của hàm lượng Pb lên tính chất quang của bột nano ZnS, *Hội nghị Vật lý chất rắn và Khoa học vật liệu toàn quốc lần thứ 6 (SPMS-2009)*.