

VẬT LIỆU HUỖNH QUANG NANÔ: CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO, TÍNH CHẤT QUANG ĐIỆN TỬ VÀ TRIỂN VỌNG ỨNG DỤNG

Ứng Thị Diệu Thuý, Trần Thị Kim Chi, Nguyễn Thị Minh Thuý, Phạm Thị Thuý, Nguyễn Ngọc Hải, Nguyễn Hải Yến, Nguyễn Thu Loan, Phạm Thu Nga, Nguyễn Quang Liêm

*Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội*

*Email: liemnq@ims.vast.vn

Tóm tắt. Trong khoảng 10 năm trở lại đây, tập thể khoa học thuộc Phòng Vật liệu quang điện tử, Viện Khoa học vật liệu đã tập trung các nghiên cứu về vật liệu quang điện tử cấu trúc nanô, trong đó có một nhánh quan trọng là vật liệu huỳnh quang nanô. Một số tính chất hấp dẫn đặc biệt của vật liệu huỳnh quang nanô là hiệu suất lượng tử huỳnh quang cao trong vùng phổ điều khiển được bằng kích thước hoặc thành phần hoặc cấu trúc vật liệu, và kích thước "nanô" của vật liệu cho phép những ứng dụng trực tiếp với các đối tượng cần đánh dấu như tế bào hay cụm phân tử. Các nghiên cứu được triển khai cả về phát triển công nghệ chế tạo vật liệu, nghiên cứu tính chất/các quá trình quang điện tử cũng như nghiên cứu về triển vọng ứng dụng chúng. Ba nhóm vật liệu huỳnh quang cấu trúc nanô được quan tâm là: (i) chấm lượng tử bán dẫn loại I huỳnh quang hiệu suất cao vùng khả kiến như CdSe, CdTe, InP, CuInS₂ và vật liệu nanô ba thành phần CdZnSe, CdSeTe, In(Zn)P với vật liệu vỏ là CdS, ZnSe hoặc ZnS; (ii) vật liệu lõi/vỏ cấu trúc lượng tử loại II CdTe/CdS định hướng ứng dụng làm vật liệu huỳnh quang vùng hồng ngoại gần có thời gian sống huỳnh quang dài; (iii) chấm lượng tử bán dẫn In(Zn)P/ZnS pha tạp ion đất hiếm Eu³⁺ phát huỳnh quang đặc trưng của ion đất hiếm. Để phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm ở Việt Nam, các loại vật liệu trên được nghiên cứu chế tạo chủ yếu bằng phương pháp hóa ở nhiệt độ thấp: trong khoảng 200–300 °C trong dung môi hữu cơ hoặc ~30–120 °C trong môi trường nước. Các nghiên cứu vi hình thái và cấu trúc trên thiết bị hiện đại (FE-SEM S4800, HR-TEM JEM 2100,...) đã cho phép khẳng định chất lượng tốt của vật liệu nanô chế tạo được. Các quá trình quang điện tử (hấp thụ, huỳnh quang, động học huỳnh quang) của vật liệu được nghiên cứu khá chi tiết và hệ thống bằng các kỹ thuật quang phổ thích hợp như phổ hấp thụ, huỳnh quang dừng, huỳnh quang phân giải thời gian, huỳnh quang theo nhiệt độ và mật độ công suất kích thích,... cho thấy các chấm lượng tử loại I chế tạo được có tính chất huỳnh quang tốt, hiệu suất cao (nhiều mẫu tới 85%) trong vùng phổ khả kiến (470–700 nm) và chấm lượng tử loại II phát huỳnh quang vùng phổ hồng ngoại gần 700–850 nm với thời gian sống huỳnh quang dài ~200 ns, rất thích hợp cho ứng dụng làm cảm biến sinh học huỳnh quang nhằm phát hiện nhanh với độ nhạy cao một số loại thuốc trừ sâu, vi-rút cúm gia cầm,...

Với những kết quả nghiên cứu đã đạt được về vật liệu huỳnh quang nanô, chúng tôi cho rằng Viện Khoa học vật liệu đã đạt được trình độ để hoàn toàn có thể hợp tác, chia sẻ với các phòng thí nghiệm tiên tiến trên thế giới trong một số đề tài/lĩnh vực nghiên cứu liên quan.

Từ khóa: huỳnh quang, vật liệu nanô, chấm lượng tử, quang điện tử, cảm biến sinh học.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu quang điện tử cấu trúc nanô được quan tâm nghiên cứu nhiều do có tính chất quang lý thú và có triển vọng ứng dụng thực tế rất tốt. Cơ sở khoa học của những điểm nêu trên là do cấu trúc nanô sở hữu hai tính chất cơ bản: (i) số nguyên tử trên bề mặt hạt vật liệu chiếm tỉ lệ lớn so với số nguyên tử phân bố bên trong vật liệu, và (ii) hiệu ứng giam hãm hạt tải điện khi kích thước hạt vật liệu nhỏ so sánh được với bán kính Bohr của exciton. Các quá trình quang điện tử trong vật liệu cấu trúc nanô có những khác biệt lý thú liên quan tới cả bề mặt hạt vật liệu và sự giam hãm lượng tử các hạt tải điện sinh ra do hấp thụ quang. Trong các loại vật liệu quang điện tử cấu trúc nanô, vật liệu bán dẫn huỳnh quang được đặc biệt quan tâm nghiên cứu. Trước hết, rất nhiều ứng dụng đòi hỏi có được vật liệu huỳnh quang hiệu suất cao, vùng phổ điều khiển được theo mong muốn, và trong một số ứng dụng lại cần kích thước “nanô” của vật liệu huỳnh quang. Về mặt thuật ngữ, vật liệu huỳnh quang nanô trong đó hiệu ứng giam hãm lượng tử các hạt tải điện đóng vai trò quan trọng, thì thường được gọi là chấm lượng tử huỳnh quang. Để có được các loại chấm lượng tử huỳnh quang, cần rất nhiều nghiên cứu cơ bản về công nghệ chế tạo vật liệu, về cấu trúc và tính chất đặc trưng, về những hiệu ứng giam hãm lượng tử theo kích thước và thành phần vật liệu, về vai trò của các nguyên tử và các liên kết hờ trên bề mặt hạt vật liệu, về thụ động hoá bề mặt/bọc vỏ cho các hạt vật liệu nanô,... Một số vật liệu huỳnh quang nanô được nghiên cứu mạnh mẽ và nhiều công bố đã trình bày các kết quả nghiên cứu lý thú. Có lẽ, nhiều nhất là các nghiên cứu trên hệ vật liệu CdSe, CdTe [1-5] và sau đó là InP [6-8], CuInS₂ [9-11],... và gần đây là hệ vật liệu ba thành phần CdZnSe, CdSeTe [12,13] và một số vật liệu pha tạp kim loại chuyển tiếp Mn hoặc đất hiếm Eu [14-16]. Loại trừ được ảnh hưởng của các trạng thái bề mặt (thường làm giảm hiệu suất huỳnh quang exciton) bằng các kỹ thuật bọc vỏ/thụ động hoá bề mặt, vật liệu huỳnh quang nanô thường đạt hiệu suất lượng tử huỳnh quang cao do sự giam giữ các hạt tải điện kích thích (điện tử và lỗ trống sinh ra do vật liệu nhận được kích thích quang) trong hạt vật liệu có kích thước vài nanô mét, làm tăng xác suất tái hợp/chuyển dời huỳnh quang rất nhiều so với vật liệu khối. Hơn nữa, năng lượng liên kết exciton cũng tăng rất mạnh ở vùng kích thước này, làm cho exciton bền ngay ở vùng nhiệt độ phòng hoặc cao hơn với nhiều bán dẫn (trong khi đó, với đa số vật liệu bán dẫn khối, năng lượng liên kết exciton nhỏ hơn nhiều năng lượng nhiệt kT tương ứng ở nhiệt độ phòng, làm cho exciton dễ dàng bị phân rã, không thể cho huỳnh quang exciton ở nhiệt độ phòng). Vùng phổ huỳnh quang của các vật liệu huỳnh quang nanô có thể được điều khiển bằng kích thước hoặc thành phần hoặc cấu trúc vật liệu. Với những vật liệu bán dẫn hồng ngoại như CdSe, CdTe, InP, do điều khiển hiệu ứng giam hãm lượng tử thông qua kích thước nanô hoặc thông qua thành phần CdZnSe, CdSeTe, In(Zn)P, có thể chế tạo vật liệu huỳnh quang ở các vùng phổ khả kiến khác nhau (Hình 1). Một giải pháp nữa cũng được sử dụng để có vùng phổ huỳnh quang khả kiến theo ý muốn là pha tạp Mn²⁺ để có huỳnh quang vùng phổ ~580 nm hoặc Eu³⁺ để có huỳnh quang vùng 610 nm. Kích thước vài nanô mét của các vật liệu huỳnh quang nanô cho phép những ứng dụng đánh dấu huỳnh quang trực tiếp trên đối tượng kích thước nhỏ như tế bào hay cụm phân tử. Với một số ứng dụng yêu cầu vật liệu huỳnh quang nanô có huỳnh quang vùng phổ hồng ngoại gần với thời gian sống huỳnh quang rất dài, một số cấu trúc lượng tử loại II như CdSe/ZnSe, CdTe/CdSe, CdTe/CdS đã được thiết kế, chế tạo [5,17,18].

Trong khoảng hơn 20 năm kể từ khi vật liệu quang điện tử nano được quan tâm nghiên cứu mạnh mẽ, các nghiên cứu được tiến hành trên các hệ vật liệu cấu trúc nano trải qua những giai đoạn nghiên cứu các phương pháp tổng hợp vật liệu có chất lượng cao, nghiên cứu các tính chất quang điện tử, nghiên cứu khả năng ứng dụng khác nhau, ... Cho đến nay, có một số phương pháp lý và hoá đang được sử dụng để chế tạo các chấm lượng tử bán dẫn. Các phương pháp vật lý thường được sử dụng để chế tạo các cấu trúc linh kiện điện tử có chứa các giếng lượng tử hoặc các lớp chấm lượng tử trong miền tích cực, ví dụ các chấm lượng tử bán dẫn InGaN trong đi-ốt phát quang (LED) trên cơ sở GaN [15,16,19]. Phương pháp hoá đặc biệt thể hiện ưu thế khi chế tạo các dung dịch keo (colloid) của chấm lượng tử; trong đó các chấm lượng tử bán dẫn hợp chất II-VI như CdS, CdSe, CdTe được nghiên cứu chế tạo thành công nhất, cho các tính chất cấu trúc cũng như tính chất quang vượt trội.

Trong số các chấm lượng tử bán dẫn II-VI, CdSe là ví dụ điển hình được quan tâm nghiên cứu chế tạo nhiều nhất trong những năm qua. Với phương pháp hoá-lý, có thể kể một số công nghệ cho phép chế tạo các tinh thể nano/các chấm lượng tử bán dẫn CdSe chất lượng cao như phương pháp gia nhiệt hỗn hợp tiền chất cơ-kim (heating-up) [1], phương pháp phun tiền chất Cd và Se vào dung dịch nóng (hot-injection) [2], phương pháp chế tạo trong môi trường nước (aqueous phase synthesis) [3-5], ... Trong các phương pháp này, các chất hoạt động bề mặt (surfactant) đã được sử dụng một cách hợp lý với các tiền chất thành phần để có thể điều khiển kích thước và hình dạng của các tinh thể nano/chấm lượng tử. CdTe là loại vật liệu được quan tâm nhiều trong thời gian gần đây vì có thể chế tạo lượng lớn với chất lượng tốt trong môi trường nước, rất thuận tiện cho ứng dụng trong đánh dấu huỳnh quang nông-sinh-y (fluorescence labeling for agricol-bio-medicine applications) [20-23]. Hai loại vật liệu trên, bên cạnh rất nhiều ưu điểm như phát huỳnh quang hiệu suất cao vùng phổ khả kiến khi có kích thước vài nano mét, nhưng có chứa Cd là kim loại nặng được xem là rất độc hại khi tích tụ trong cơ thể người. Vì vậy, các vật liệu đánh dấu huỳnh quang khác đang được tích cực nghiên cứu tìm kiếm. Trong ít năm gần đây, ZnSe, InP và CuInS₂ được quan tâm nghiên cứu nhằm có được vật liệu phát quang hiệu suất cao thay thế các chấm lượng tử CdSe và CdTe. ZnSe thuộc họ bán dẫn hợp chất II-VI có năng lượng vùng cấm ~2,65 eV nên khi xuất hiện hiệu ứng giam hãm lượng tử đã phát quang tương ứng ở vùng phổ tím 400–450 nm, không thuận tiện cho các ứng dụng đánh dấu huỳnh quang. Hai loại vật liệu InP và CuInS₂ được nghiên cứu chế tạo trong dung môi hữu cơ có nhiệt độ sôi cao có chất lượng tốt, rất có triển vọng ứng dụng trong đánh dấu huỳnh quang y-sinh [8,9]. Một công bố chung của chúng tôi với các đồng nghiệp Pháp về vật liệu huỳnh quang nano CuInS₂/ZnS [9] đã được download 899 lần và trích dẫn 204 lần.

Chấm lượng tử bán dẫn chế tạo được bằng công nghệ ngày càng hoàn thiện, có giá thành hợp lý, cho phép các ứng dụng có yêu cầu lượng sử dụng lớn hơn, ví dụ như làm vật liệu huỳnh quang trong một cấu trúc linh kiện chiếu sáng rắn. Chiếu sáng rắn (solid state lighting, SSL) – một cấu trúc gồm có LED và vật liệu huỳnh quang hiệu suất cao có thể hấp thụ một phần ánh sáng phát ra từ LED chuyển thành ánh sáng ở vùng phổ mong muốn, góp phần làm cho ánh sáng tổng hợp phát ra từ tổ hợp LED+bột huỳnh quang có màu sắc mong muốn – đang phát triển mạnh mẽ do tính chất thân thiện môi trường, hiệu suất cao, tiết kiệm năng lượng và tạo khả năng linh động trong thiết kế nguồn chiếu sáng chất lượng cao. Nhằm mục tiêu ứng dụng cụ thể trong

SSL hiệu suất cao, các chấm lượng tử bán dẫn phát quang tại ba vùng phổ cơ bản: lam (~480 nm), lục (~550 nm) và đỏ (~610 nm) trên cơ sở vật liệu bán dẫn CdSe, CdZnSe đang được quan tâm nghiên cứu chế tạo tại một số phòng thí nghiệm và hãng trên thế giới (ví dụ, tại Evident Technologies, Sigma-Aldrich,...). Cho tới nay, công nghệ chế tạo các chấm lượng tử CdSe ở quy mô hàng gam đến hàng chục gam mỗi mẻ đã rất hoàn chỉnh, trong một hệ thống phản ứng kín, điều khiển được kích thước các chấm lượng tử bằng nhiệt độ phản ứng và thời gian phát triển tinh thể. Khi sử dụng chấm lượng tử bán dẫn làm chất phát quang trong cấu trúc của một SSL, ngoài hiệu suất huỳnh quang cao thì ưu điểm nổi bật nữa là có thể đạt độ trả màu tới 85.

Trong một số bài báo trước đây [20,24] chúng tôi đã trình bày tổng quan kết quả nghiên cứu về vật liệu quang tử bán dẫn nano, bao gồm cả các chấm lượng tử huỳnh quang CdSe, CdTe, và vật liệu quang xúc tác nano trên cơ sở Cu như CuO, CuS và CuSe. Báo cáo này tập trung trình bày về (i) chấm lượng tử bán dẫn loại I huỳnh quang hiệu suất cao vùng khả kiến như CdSe, CdTe, InP, CuInS₂ và vật liệu nano ba thành phần CdZnSe, CdSeTe, In(Zn)P với vật liệu vỏ là CdS, ZnSe hoặc ZnS; (ii) vật liệu lõi/vỏ cấu trúc lượng tử loại II CdTe/CdS định hướng ứng dụng làm vật liệu huỳnh quang vùng hồng ngoại gần có thời gian sống huỳnh quang dài; (iii) chấm lượng tử bán dẫn In(Zn)P/ZnS pha tạp ion đất hiếm Eu³⁺ phát huỳnh quang đặc trưng của ion đất hiếm. Kết quả nghiên cứu bao gồm những thành công về phát triển phương pháp chế tạo vật liệu nano bằng phương pháp hóa ở nhiệt độ thấp (trong khoảng 200–300 °C trong dung môi hữu cơ hoặc ~30–120 °C trong môi trường nước), những nghiên cứu chi tiết cấu trúc và tính chất huỳnh quang, và một số kết quả thử nghiệm ban đầu ứng dụng chấm lượng tử huỳnh quang CdTe và CdSe trong chế tạo biosensor phát hiện/phân tích nhanh với độ nhạy cao một số loại thuốc trừ sâu, chất kích thích tăng trưởng, vi-rút cúm gia cầm,...

2. THỰC NGHIỆM

Chi tiết về các phương pháp chế tạo vật liệu chấm lượng tử huỳnh quang đã được trình bày trong một quyển sách chuyên khảo của chúng tôi [25]. Ở đây chúng tôi chỉ hệ thống hoá kết quả nghiên cứu phát triển phương pháp chế tạo vật liệu nhằm có được vật liệu huỳnh quang nano chất lượng cao, huỳnh quang trong vùng phổ mong muốn với các tính chất quang học mãn yêu cầu định trước cho những ứng dụng cụ thể. Một số “triết lý cơ bản” được xây dựng để định hướng cho các nghiên cứu về vật liệu nano huỳnh quang của chúng tôi là: (i) phải phát triển, làm chủ được công nghệ thích hợp với điều kiện phòng thí nghiệm Việt Nam; (ii) công nghệ đó phải tạo ra được vật liệu nano chất lượng cao theo tiêu chuẩn quốc tế, theo ý định thiết kế vật liệu từ trước; (iii) vật liệu nano chất lượng cao phải được sử dụng thử nghiệm cho những ứng dụng công nghệ cao.

(i) Trước tiên, để có thể phù hợp điều kiện phòng thí nghiệm Việt Nam, chúng tôi đã lựa chọn phát triển phương pháp hoá, đã triển khai thực hiện các thí nghiệm, nghiên cứu chi tiết công nghệ để chế tạo vật liệu nano. Kết quả tốt đẹp là hai loại công nghệ chính đã được chúng tôi phát triển thành công để chế tạo chấm lượng tử lõi và cấu trúc lõi/vỏ trong dung môi hữu cơ có nhiệt độ sôi cao và trong môi trường nước. Dung môi hữu cơ có nhiệt độ sôi cao thường được sử dụng bao gồm tri-n-octylphosphine oxide (TOPO), oleylamine (OA), 1-octadecene (ODE), hoặc diesel cho phép chế tạo chấm

lượng từ CdSe, CdZnSe, CdSeTe, InP, CuInS₂ trong khoảng nhiệt độ 200–300 °C; với các phân tử ligand không phân cực bao quanh, nên vật liệu nano sau đó có thể phân tán tốt trong các dung môi hữu cơ không phân cực như n-hexane, toluene, chlorform, một số loại polyme. Môi trường nước được sử dụng để chế tạo các loại chấm lượng tử CdTe, CdSe, CdS, CuInS₂ ở nhiệt độ khá thấp - thường phản ứng tạo mầm vi tinh thể ở nhiệt độ phòng và phát triển tinh thể ở 120 °C. Chất lượng tinh thể nano đạt được bằng hai công nghệ sử dụng hai loại môi trường phản ứng là tương đương, cho phép chủ động chế tạo vật liệu tùy thuộc vào định hướng ứng dụng vật liệu tiếp theo, tránh được việc phải thực hiện trao đổi ligand thường làm giảm chất lượng huỳnh quang của vật liệu nano. Trong khi nghiên cứu phát triển công nghệ chế tạo ống phun tiền chất nhiều lỗ nhỏ ~100 μm cho phép phun rất nhanh lượng lớn tiền chất để tạo phản ứng tức thời tạo thành các mầm vi tinh thể đồng đều là một sáng kiến công nghệ, cho phép chúng tôi có thể chế tạo các chấm lượng tử bán dẫn chất lượng huỳnh quang rất cao. Với thành công về công nghệ chế tạo vật liệu nano ở nhiệt độ dưới 120 °C, nổi bật lớn có thể được sử dụng, cho phép chế tạo lượng lớn sản phẩm với giá thành rất rẻ, cũng là một sáng kiến đáng ghi nhận.

(ii) Làm chủ được công nghệ chế tạo được các loại chấm lượng tử huỳnh quang nano đã cho phép chúng tôi chủ động chế tạo các loại chấm lượng tử CdSe, CdTe, CdZnSe, CdSeTe, InP, In(Zn)P, CuInS₂, In(Zn)P:Eu³⁺ và cấu trúc lõi/vỏ của chúng với vật liệu vỏ là CdS, ZnS, ZnSe, ZnTe. Các loại chấm lượng tử trên được lựa chọn chế tạo vì có vùng kích thước vài đến gần chục nano mét chúng thể hiện hiệu ứng giam giữ lượng tử rõ ràng, cho phép điều khiển được vùng phổ huỳnh quang theo kích thước hạt vật liệu. Chấm lượng tử bán dẫn huỳnh quang được chế tạo có chất lượng ngày càng cao, có giá thành hợp lý, cho phép triển khai rất nhiều các ứng dụng với yêu cầu lượng sử dụng lớn (Khi chúng tôi bắt đầu triển khai đề tài nghiên cứu cấp Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam năm 2005 [26] giá của chấm lượng tử huỳnh quang CdSe do Sigma-Aldrich bán là ~1600 USD/mg, hiện nay ~300 USD/mg; chúng tôi chế tạo được với giá thành thấp hơn nhiều chục lần, và quan trọng hơn là có thể chủ động, không mất thời gian đặt hàng, chờ đợi,...)

(iii) Chủ động chế tạo được các loại chấm lượng tử huỳnh quang chất lượng cao là tiền đề cho phép triển khai các nghiên cứu ứng dụng có sử dụng chấm lượng tử bán dẫn huỳnh quang. Trong một số đề tài Nghiên cứu cơ bản định hướng ứng dụng, chúng tôi đã sử dụng chấm lượng tử huỳnh quang để chế tạo thử nghiệm cảm biến sinh học nhằm phát hiện/phân tích dư lượng thuốc trừ sâu, chất kích thích tăng trưởng, vi-rút cúm gia cầm,... Các ứng dụng thử nghiệm này được triển khai với sự hợp tác chuyên môn chặt chẽ với các nhà sinh học và hoá học.

Nhiều kỹ thuật hiện đại đã được sử dụng trong các nghiên cứu của chúng tôi. Có thể điểm qua: kỹ thuật ghi ảnh hiển vi điện tử quét SEM (scanning electron microscopy), TEM (transmission electron microscopy), ghi gián tiếp nhiễu xạ tia X, phân tán xạ Raman đã được sử dụng để nghiên cứu vi hình thái và cấu trúc. Thiết bị TEM phân giải cao (đến 0,14 nm) cho phép ghi ảnh các lớp nguyên tử trong một hạt tinh thể nano. Để nghiên cứu tính chất quang và các quá trình huỳnh quang trong các loại tinh thể nano, các kỹ thuật quang phổ hấp thụ, huỳnh quang (dùng và phân giải thời gian) và kích thích huỳnh quang đã được sử dụng một cách kết hợp và hệ thống. Nhiều loại laser liên tục và laser xung phát ở các bước sóng 630 nm, 532 nm, 405 nm, 355 nm và 266 nm đã được sử dụng một cách thích hợp. Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tạo

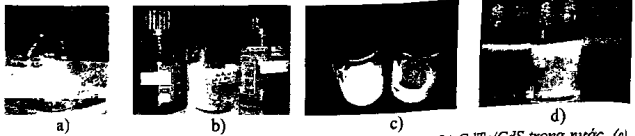
xạ và phân bố của hệ hạt tải điện không cân bằng sinh ra do kích thích quang như nhiệt độ và mật độ công suất kích thích được khai thác để làm rõ hơn các quá trình vật lý liên quan trong cấu trúc nano. Các kỹ thuật phân tích phổ thành các thành phần (deconvolution) sử dụng một số phần mềm chuyên dụng (ví dụ, Microcal Origin, Labspec) trên cơ sở mô hình vật lý về các quá trình có thể xảy ra trong vật liệu đã được thực hiện giúp cho việc giải đoán kết quả tiệm cận đúng hơn.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Chế tạo các loại chấm lượng tử

Trên cơ sở chủ động công nghệ, chúng tôi đã chế tạo các loại chấm lượng tử huỳnh quang ở các vùng phổ khác nhau theo thiết kế trước, bằng sự lựa chọn vật liệu và kích thước chấm lượng tử lõi/vật liệu và độ dày lớp vật liệu vỏ thích hợp. Lớp vật liệu vỏ vừa đóng vai trò bảo vệ/thụ động hoá các trạng thái bề mặt của chấm lượng tử lõi, vừa tạo cấu trúc lượng tử loại I hoặc loại II theo ý muốn. Với sự hiểu biết sâu sắc và làm chủ công nghệ, chúng tôi đã chế tạo các loại chấm lượng tử CdSe, CdTe, CdZnSe, CdSeTe, InP, In(Zn)P, CuInS₂, In(Zn)P:Eu³⁺ và cấu trúc lõi/vỏ của chúng với vật liệu vỏ là CdS, ZnS, ZnSe, ZnTe. Tùy thuộc vào nhiệt độ phản ứng và thời gian phát triển tinh thể, có thể chế tạo các loại chấm lượng tử bán dẫn trên với kích thước thay đổi trong vùng 2–6 nm. Việc sử dụng các môi trường phản ứng khác nhau – dung môi hữu cơ có nhiệt độ sôi cao hoặc nước – cho phép chế tạo linh hoạt các loại chấm lượng tử huỳnh quang cho các loại mục đích ứng dụng khác nhau. Trong số các dung môi hữu cơ, diesel được sử dụng làm môi trường phản ứng có một số lợi ích rõ ràng: thứ nhất, đây là dung môi hữu cơ rẻ tiền có thể mua ngay dễ dàng; thứ hai, khi chế tạo các tinh thể nano ở ~210 °C rất gần với nhiệt độ sôi của diesel làm cho động học phản ứng hoá học tăng mạnh. Các loại chấm lượng tử chế tạo được có hiệu suất lượng tử huỳnh quang cao (hầu hết trên 30%, nhiều mẫu đạt 85%), phát huỳnh quang trong vùng phổ khả kiến 485-590 nm (InP), 470-600 nm (CdSe), 520-700 nm (CdTe/CdS cấu trúc lượng tử loại I) và vùng hồng ngoại gần 700-850 nm (CdTe/CdS cấu trúc lượng tử loại II),... Lưu ý rằng loại vật liệu huỳnh quang vùng hồng ngoại gần với thời gian sống huỳnh quang dài được sử dụng rất thuận lợi cho đánh dấu huỳnh quang y-sinh để có thể ghi ảnh huỳnh quang phân giải thời gian, loại bỏ được sự lẫn của huỳnh quang do nền hữu cơ của đối tượng cần đánh dấu (thường có thời gian sống huỳnh quang ngắn khoảng chục nano giây),...

Các chấm lượng tử đã được khảo sát vi hình thái và nghiên cứu cấu trúc (ghi ảnh TEM, gián đồ nhiễu xạ tia X, phổ tán xạ Raman), khẳng định chất lượng tinh thể tốt của vật liệu chế tạo được [25]. Tuy nhiên, biểu hiện cuối cùng, rõ ràng nhất về chất lượng của các chấm lượng tử bán dẫn huỳnh quang chính là tính chất huỳnh quang tốt, có thể đáp ứng mục tiêu ứng dụng trong các cảm biến huỳnh quang hoặc trong các linh kiện hiển thị. Hình 1 trình bày ví dụ về các sản phẩm chấm lượng tử cấu trúc lõi/vỏ CdSe/ZnS, CdTe/CdS, In(Zn)P/ZnS và CuInS₂/ZnS do chúng tôi chế tạo. Hầu hết các chấm lượng tử CdSe/ZnS, CdTe/CdS và In(Zn)P/ZnS chế tạo được có huỳnh quang rõ ngay dưới ánh sáng thường trong phòng, cho thấy hiệu suất lượng tử huỳnh quang rất cao (>50%; đối với CuInS₂/ZnS, thường hiệu suất lượng tử huỳnh quang đạt ~15%, một số mẫu phát huỳnh quang mạnh với hiệu suất lượng tử huỳnh quang đạt tới 60%).



Hình 1. (a) sản phẩm chấm lượng tử CdSe/ZnS trong n-hexane, (b) CdTe/CdS trong nước, (c) InP/ZnS trong n-hexane, và (d) CuInS₂/ZnS trong n-hexane. Ở nồng độ tối, hiệu suất lượng tử huỳnh quang cao, các chấm lượng tử huỳnh quang ngay dưới ánh sáng trong phòng.

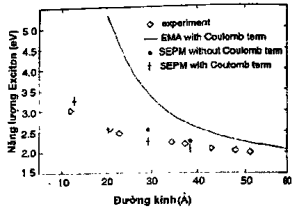
3.2 Tính chất huỳnh quang của các loại chấm lượng tử chế tạo được

3.2.1 Tính chất huỳnh quang phụ thuộc kích thước, cấu trúc và thành phần vật liệu

Trong chế độ giam giữ mạnh, năng lượng chuyển dời tương ứng với trạng thái kích thích cơ bản ($1s_e 1s_h$) của cặp điện tử-lỗ trống trong một chấm lượng tử được xác định bằng biểu thức:

$$E_{1,1,1} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} - 1.8 \frac{e^2}{\epsilon a}$$

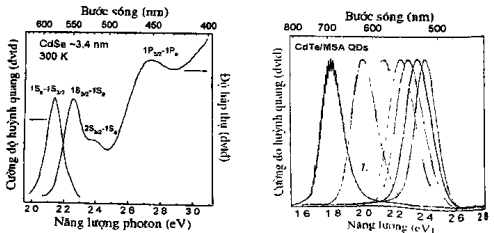
trong đó E_g là năng lượng vùng cấm tương ứng của vật liệu khối, số hạng thứ hai là đóng góp của hiệu ứng giam hãm lượng tử các hạt tải điện (điện tử và lỗ trống) phụ thuộc tỉ lệ nghịch với bình phương kích thước hạt vật liệu và số hạng thứ ba thể hiện năng lượng tương tác Coulomb, tỉ lệ nghịch với kích thước hạt vật liệu. Vì sự phụ thuộc $1/a^2$, nên đối với các chấm lượng tử có kích thước rất nhỏ, hiệu ứng giam giữ lượng tử đóng góp phần năng lượng rất đáng kể trong năng lượng chung của exciton, như trình bày trên Hình 2.



Hình 2. Sự phụ thuộc năng lượng exciton vào kích thước của chấm lượng tử CdSe: tính toán gần đúng khối lượng hiệu dụng (effective-mass approximation, EMA - đường liền nét), gần đúng giả thế bán kính nghiệm (semipirical pseudopotential method, SEPM - các chấm tròn và dấu chữ thập), và kết quả thực nghiệm (các ô nhỏ hình thoi) [27].

như trình bày trên Hình 2.

Như vậy, có thể điều khiển vùng phổ huỳnh quang do chuyển dời exciton trong các chấm lượng tử bán dẫn bằng việc điều khiển kích thước hạt vật liệu, thông qua việc điều khiển phần



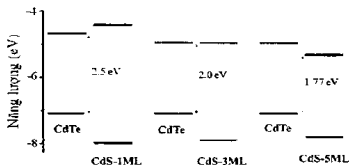
Hình 3. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe có kích thước $\sim 3,4$ nm và CdTe có kích thước trong khoảng 3-6 nm

đóng góp của hiệu ứng giam hãm lượng tử. Hình 3 trình bày ví dụ về các phổ huỳnh quang và hấp thụ của chấm lượng tử CdSe có kích thước trong vùng 3,4 nm, với các chuyển dời điện tử được chỉ rõ trên hình; và phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdTe có kích thước trong khoảng 3-6 nm. Đối với CdSe và CdTe, nồng độ tiền chất phản ứng cao, thời gian phát triển tinh thể ngắn và chất hoạt động bề mặt phù hợp được cho là có đóng góp rõ ràng tới sự phân bố hẹp kích thước của hạt vật liệu chế tạo được, do có thể hạn chế được quá trình “bồi-lớ” Oswald.

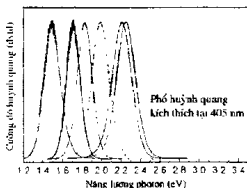
Một giải pháp nữa đã được chúng tôi nghiên cứu áp dụng để có được vật liệu nano huỳnh quang vùng hồng ngoại, là tạo được cấu trúc lượng tử loại II, bằng cách điều khiển năng lượng tương đối của điện tử/lỗ trống ở vật liệu lõi và vỏ. Hình 4 trình bày sự chuyển cấu trúc lượng tử loại I thành cấu trúc lượng tử loại II bằng cách giữ nguyên kích thước chấm lượng tử lõi CdTe, thay đổi độ dày lớp vỏ CdS để tạo được sự chênh lệch năng lượng tương đối của điện tử/lỗ trống ở vật liệu vỏ so với ở lõi. Chuyển dời huỳnh quang trong trường hợp này xảy ra giữa hai loại vật liệu lõi và vỏ. Mặc dù có vẻ chuyển dời điện tử huỳnh quang không thuận lợi, chúng tôi đã chế tạo được vật liệu huỳnh quang loại II CdTe/CdS với hiệu suất lượng tử huỳnh quang đến 30% ở vùng phổ 800 nm. Hình 5 trình bày phổ huỳnh quang của chấm lượng tử CdTe/CdS với độ dày lớp vỏ CdS thay đổi 0, 1, 2, 3, 5 và 7 đơn lớp (ML). Ở độ dày lớp vỏ 3 ML CdS, tính chất lượng tử loại II bắt đầu thể hiện rõ.

Vùng phổ huỳnh quang có thể được điều chỉnh bằng bản chất vật liệu (CdSe hoặc CdTe, InP,...), kích thước chấm lượng tử, và có thể chế tạo hợp kim (ví dụ CdZnSe hoặc CdSeTe,...). Hình 6 trình bày ví dụ về phổ hấp thụ và huỳnh quang của các vật liệu ba nguyên tố có vùng phổ thay đổi theo tỉ lệ nguyên tố thành phần.

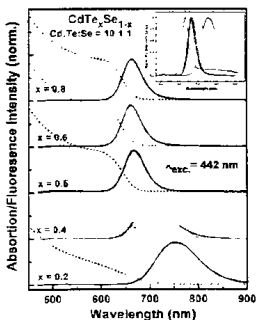
Huỳnh quang của các chấm lượng tử bán



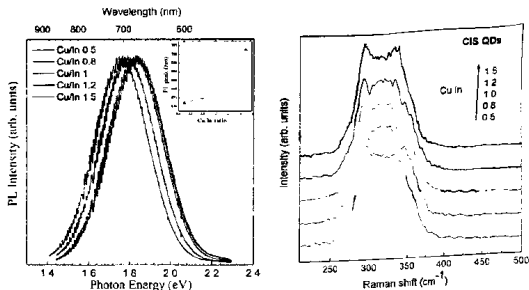
Hình 4. Sự chuyển cấu trúc lượng tử loại I (với 1 ML CdS) thành cấu trúc lượng tử loại II (3-5... ML CdS) bằng cách giữ nguyên kích thước chấm lượng tử lõi CdTe, thay đổi độ dày lớp vỏ CdS



Hình 5. Phổ huỳnh quang của chấm lượng tử CdTe/CdS với độ dày lớp vỏ CdS thay đổi 0, 1, 2, 3, 5 và 7 ML (từ phải sang trái).



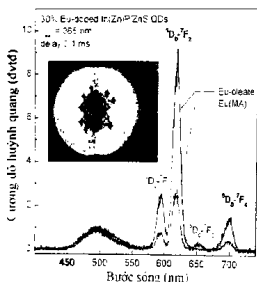
Hình 6. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của chấm lượng tử CdTe_xSe_{1-x} với các tỉ lệ mol tiền chất khác nhau



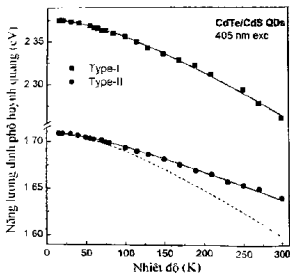
Hình 7. Phổ huỳnh quang (a) và phổ tán xạ Raman (b) của chấm lượng tử $CuInS_2$ chế tạo trong diesel phụ thuộc tỉ lệ nguyên tố thành phần Cu:In khác nhau

dẫn có thể do chuyển dời exciton, cũng có thể do tái hợp điện tử-lỗ trống trên các trạng thái donor-acceptor. Trong tinh thể nano $CuInS_2$ cho đến nay không ghi nhận được huỳnh quang exciton, chỉ có huỳnh quang có bản chất là tái hợp điện tử-lỗ trống trên các trạng thái donor-acceptor [9]. Các trạng thái donor, acceptor khá sâu nên năng lượng huỳnh quang thấp hơn năng lượng exciton nhiều, và phụ thuộc vào tỉ lệ của Cu:In trong cấu trúc vật liệu. Hình 7 trình bày phổ huỳnh quang và phổ tán xạ Raman (tương ứng với phonon của cấu trúc vi tinh thể nano) của chấm lượng tử $CuInS_2$ với các tỉ lệ nguyên tố thành phần Cu:In khác nhau.

Trong một số trường hợp, ví dụ trong tạo nguồn sáng, huỳnh quang đặc trưng của ion kim loại chuyển tiếp hoặc ion đất hiếm là yêu cầu bắt buộc. Trong một số công bố, chúng tôi đã trình bày những kết quả nghiên cứu về tính chất huỳnh quang của ion



Hình 8. Huỳnh quang đặc trưng của ion Eu^{3+} trong cấu trúc $InZnP:Eu^{3+}/ZnS$ Ion Eu^{3+} được pha tạp từ nguồn Eu-oleate và Eu-myristate.



Hình 9. Năng lượng đỉnh phổ huỳnh quang của chấm lượng tử $CdTe/CdS$ cấu trúc loại I và II phụ thuộc nhiệt độ. Đường --- phía dưới để dễ so sánh mức độ phụ thuộc nhiệt độ của hai loại chấm lượng tử $CdTe/CdS$

Tm^{3+} và Eu^{3+} trong nền vật liệu GaN hoặc InGaN, cho huỳnh quang xanh lam và đỏ đặc trưng của hai loại ion đất hiếm trên. Việc pha tạp vào các tinh thể nano trong quá trình kết tinh là rất khó khăn. Chúng tôi đã phát triển thành công phương pháp hai bước [28] để chế tạo được chấm lượng tử huỳnh quang $InZnP:Eu^{3+}$. Ở đây, việc đưa Zn thay thế cho một phần của In để tạo thành vật liệu hợp kim $InZnP$ đã cho phổ huỳnh quang exciton rõ ràng ở vùng năng lượng cao hơn so với InP, vùng phổ huỳnh quang ổn định trong suốt quá bọc vỏ ZnS. Sự ổn định huỳnh quang trong suốt quá bọc vỏ ZnS là yếu tố rất quan trọng, cho thấy kích thước chấm lượng tử không thay đổi, là tiền đề cho các nghiên cứu pha tạp với các nồng độ khác nhau. Quá trình pha tạp Eu^{3+} vào các chấm lượng tử $InZnP$ được thực hiện trước, tiếp theo là quá trình bọc vỏ ZnS, cho phép bao bọc/giữ được các ion Eu^{3+} trong cấu trúc $InZnP:Eu^{3+}/ZnS$ lõi/vỏ. Kết quả nghiên cứu công nghệ chế tạo và tính chất huỳnh quang đặc trưng của tinh thể nano $InZnP:Eu^{3+}/ZnS$ lõi/vỏ (Hình 8) đã được vinh dự công bố như bài báo bìa (cover article) trên tạp chí *Dalton Transactions* có IF 4,197 (2014) [29].

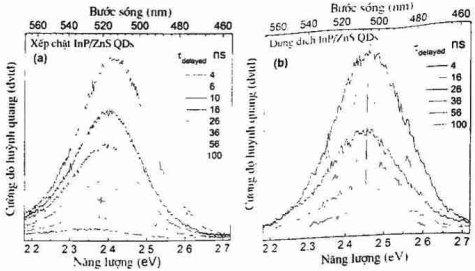
3.2.2 Tính chất huỳnh quang phụ thuộc nhiệt độ

Nghiên cứu tính chất huỳnh quang phụ thuộc nhiệt độ có thể thu nhận được thông tin về tương tác của hạt tải điện với phonon. Trong khoảng nhiệt độ hàng chục K tới nhiệt độ phòng, sự giãn nở nhiệt của hằng số mạng tinh thể đóng góp khoảng dưới 20% trong thay đổi năng lượng vùng cấm, còn lại là do tương tác của hạt tải điện với vi trường sinh ra do phonon [30]. Kết quả nghiên cứu tính chất huỳnh quang phụ thuộc nhiệt độ cho thấy dù chỉ là tập hợp của hàng nghìn nguyên tử (gần đúng là mỗi chiều chỉ hàng chục nguyên tử) nhưng tinh thể nano thể hiện đầy đủ các tính chất tương tác của hạt tải điện với dao động tinh thể như trong một tinh thể khối. Hình 9 trình bày sự phụ thuộc của năng lượng huỳnh quang của chấm lượng tử CdTe/CdS theo nhiệt độ, với các hệ số Varshni tương tự như của vật liệu khối. Biểu thức Varshni về sự phụ thuộc nhiệt độ của dải huỳnh quang gần bờ vùng cấm là $E(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}$ với E_0 là năng lượng tương ứng ở 0 K và α, β là các hệ số Varshni. Nghiên cứu chi tiết hơn cấu trúc lõi/vỏ của các loại chấm lượng tử CdTe/CdS loại I và loại II, có thể thấy sự khác biệt: huỳnh quang do exciton trong chấm lượng tử loại I phụ thuộc nhiệt độ mạnh hơn so với huỳnh quang trong chấm lượng tử loại II, được giải thích là do tương tác exciton-phonon trong chấm lượng tử loại I mạnh hơn vì exciton bị giam giữ trong vật liệu lõi, trong khi đó exciton trong chấm lượng tử loại II được hình thành từ điện tử và lỗ trống ở hai loại vật liệu lõi/vỏ khác nhau. Các giá trị năng lượng, hệ số Varshni cho chấm lượng tử CdTe/CdS loại I là $E_0 = 2.376$ eV, $\alpha = 6.5 \cdot 10^{-4}$ eV/K, $\beta = 223$ K; và cho loại II tương ứng là $E_0 = 1.71$ eV, $\alpha = 3.4 \cdot 10^{-4}$ eV/K, $\beta = 126$ K.

3.2.3 Tính chất huỳnh quang phân giải thời gian

Huỳnh quang trong các chấm lượng tử bán dẫn có bản chất chuyển dời exciton hoặc tái hợp cặp điện tử-lỗ trống trên các trạng thái donor-acceptor. Sử dụng kỹ thuật huỳnh quang phân giải thời gian có thể góp phần phân biệt các loại bản chất huỳnh quang này. Thường thì với bản chất chuyển dời exciton cho dải huỳnh quang hẹp, có đỉnh rất gần với đỉnh phổ hấp thụ, và có thời gian sống huỳnh quang khá ngắn. Trong đa số các chấm lượng tử CdSe, CdTe, InP thời gian sống huỳnh quang exciton vào khoảng một vài chục nano giây; trong khi đó huỳnh quang của $CuInS_2$ do tái hợp điện tử-lỗ trống trên các trạng thái donor và acceptor, với thời gian sống huỳnh quang hàng vài trăm nano giây [9,10]. Sử dụng phương pháp phổ huỳnh quang phân giải thời gian cho phép

ngiên cứu sự truyền năng lượng, điện tích giữa các chấm lượng tử [7]. Hình 10 trình bày sự dịch đỉnh phổ huỳnh quang phân giải thời gian về năng lượng thấp sau thời gian trễ so với thời điểm xung kích thích quang của chấm lượng tử lõi hợp kim In(Zn)P/vô



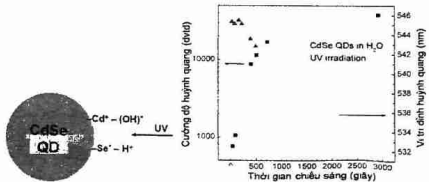
Hình 10. Phổ huỳnh quang phân giải thời gian của chấm lượng tử lõi hợp kim In(Zn)P/vô ZnS dạng các hạt xếp chặt (a) và dạng dung dịch keo (b). Đường kẻ thẳng trong hình để chỉ rõ sự dịch đỉnh phổ về năng lượng thấp trong mẫu dạng các hạt xếp chặt, do có tương tác giữa các chấm lượng tử.

ZnS dạng các hạt xếp chặt, do có tương tác truyền năng lượng, truyền điện tích giữa các chấm lượng tử. Đối với các chấm lượng tử In(Zn)P/ZnS trong dung dịch keo, do khoảng cách giữa các chấm lượng tử xa nhau nên gần như không có sự tương tác, không có sự truyền năng lượng giữa các chấm lượng tử, nên đỉnh phổ huỳnh quang không thay đổi dù ghi phổ ở thời gian trễ rất dài sau thời điểm xung kích thích quang.

Chấm lượng tử CdTe/CdS cấu trúc lượng tử loại II có thời gian sống huỳnh quang exciton rất dài, ~200 nanô giây, rất thuận lợi cho những ứng dụng ghi ảnh huỳnh quang phân giải thời gian để loại bỏ huỳnh quang nền sinh chất. Do có thể chủ động công nghệ chế tạo chấm lượng tử bán dẫn và điều khiển độ dày lớp vật liệu vỏ, nên chúng tôi đã chế tạo một số loại chấm lượng tử loại II chất lượng cao có thể ứng dụng trong đánh dấu huỳnh quang γ -sinh, trong linh kiện pin mặt trời, hoặc làm vật liệu quang xúc tác.

3.2.4 Tính chất huỳnh quang phụ thuộc mức độ thụ động hoá bề mặt và dịch chuyển Stark

Thực tế, do sự phân bố không đối xứng tâm của các trạng thái bề mặt, nên các chấm lượng tử bán dẫn cho dù là có hình dạng tựa cầu vẫn tồn tại một độ phân cực nhất định. Độ phân cực của chấm lượng tử cùng với các điện trường do độ phân cực bù trừ của ligand và dung môi



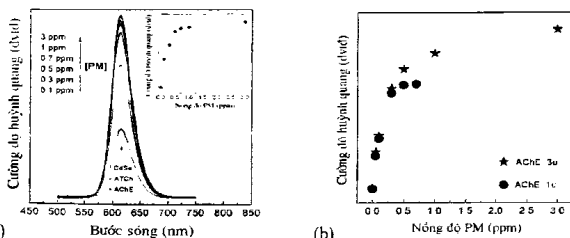
Hình 11. Sự dịch đỉnh phổ và tăng cường độ huỳnh quang (hình bên phải) do thụ động hoá các liên kết hờ trên bề mặt chấm lượng tử CdSe bằng H^+ và OH^- (hình trái) sinh ra do chiếu tử ngoại 370 nm các chấm lượng tử CdSe phân tán trong nước.

làm cho chấm lượng tử chịu một điện trường hiệu dụng, tạo nên sự dịch năng lượng chuyển dời điện tử theo hiệu ứng Stark [2]. Thông thường, các chấm lượng tử bán dẫn được chế tạo trong dung môi hữu cơ (TOPO/HDA, ODE,...) hoặc trong môi trường nước đều tạo thành lớp phân tử ligand bao bọc, thụ động hoá các liên kết hở của các nguyên tử nằm trên bề mặt. Có thể thực hiện quá trình thụ động hoá các liên kết hở Se^{2-} và Cd^{2+} của chấm lượng tử CdSe bằng chính các ion H^+ và OH^- được sinh ra do chiếu ánh sáng tử ngoại (UV) vào dung dịch chứa các chấm lượng tử CdSe phân tán trong nước (Hình 11) [3]. Sau khi thụ động hoá bằng các ion H^+/OH^- , huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe tăng đến ~60 lần. Đối với những chấm lượng tử đã được thụ động hoá bề mặt tốt bằng lớp vỏ CdS hoặc ZnS, việc chiếu tử ngoại để tiếp tục thụ động hoá lớp vỏ hầu như không làm thay đổi tính chất quang của cả cấu trúc lõi/vỏ.

3.3. Thử nghiệm một số loại cảm biến huỳnh quang

3.3.1. Phát hiện và xác định dư lượng thuốc trừ sâu

Các chấm lượng tử CdTe/CdS dạng lõi/vỏ và CdSe/ZnSe/ZnS dạng lõi/vỏ/vỏ đã được sử dụng để thử nghiệm chế tạo cảm biến huỳnh quang (fluorescence sensor) nhằm phát hiện và xác định định lượng một số loại thuốc trừ sâu. Nguyên lý hoạt động của sensor dựa trên sự thay đổi cường độ huỳnh quang của chấm lượng tử theo pH, mà pH thay đổi theo mức độ ức chế của enzyme AChE (acetylcholinesterase) bởi thuốc trừ sâu [22,23]. Chi tiết hơn của quá trình là enzyme AChE xúc tác cho quá trình thủy phân ATCh (acetylcholine – phân tử truyền thông tín thần kinh) để sinh ra TCh (thiolcholine) làm tăng thêm nhóm thiol (-SH), dẫn tới làm tăng pH của môi trường chứa chấm lượng tử CdTe hoặc CdSe, làm giảm cường độ huỳnh quang của các chấm lượng tử này. Trên nguyên lý hoạt động này, cấu trúc của cảm biến huỳnh quang gồm hỗn hợp của chấm lượng tử huỳnh quang + AChE + ATCh, có cường độ huỳnh quang thấp nhất khi chưa có mặt thuốc trừ sâu. Nồng độ enzyme AChE được chọn tương ứng để có thể thủy phân hết lượng ATCh. Khi có mặt thuốc trừ sâu làm ức chế hoạt động của enzyme AChE, lượng ATCh bị thủy phân ít đi, làm giảm pH, sẽ làm tăng cường độ huỳnh quang của chấm lượng tử. Khi toàn bộ enzyme AChE bị ức chế bởi thuốc trừ sâu, cường độ huỳnh quang của chấm lượng tử đạt cao nhất vì khi đó pH thấp nhất.



Hình 12. (a) Phổ huỳnh quang của cảm biến CdSe+ACHe+ATCh (kích thích bằng laser 405 nm) với các nồng độ PM khác nhau. Hình chèn là cường độ huỳnh quang theo nồng độ PM; (b) Cường độ huỳnh quang của cảm biến CdTe+ACHe+ATCh với hai lượng enzyme AChE 1 và 3 đơn vị, cho thấy độ nhạy ~0,05 ppm nhưng khoảng xác định nồng độ PM khác nhau.

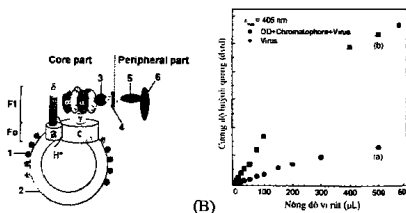
Hình 12 trình bày kết quả thử nghiệm cảm biến huỳnh quang trên cơ sở chấm lượng tử CdTe/CdS dạng lõi/vỏ và CdSe/ZnSe/ZnS, cho phép xác định thuốc trừ sâu PM (parathion methyl) đến nồng độ rất nhỏ $\sim 0,05$ ppm; với khoảng nồng độ thuốc trừ sâu có thể phân tích được phụ thuộc vào nồng độ sử dụng ban đầu của AChE và ATCh (lượng chấm lượng tử thường được dùng dư).

3.3.2. Phát hiện vi-rút cúm gia cầm H5N1

Cảm biến huỳnh quang phát hiện vi-rút cúm gia cầm H5N1 cũng được chế tạo dựa trên nguyên lý ghi phổ huỳnh quang của chấm lượng tử CdTe/CdS thay đổi theo pH; trong trường hợp này pH được thay đổi đặc hiệu theo tác động của vi-rút H5N1 thông qua phản ứng của hệ enzyme FoF1-ATPase của chromatophore [21]. Theo cấu trúc này, chúng tôi đã thiết kế cảm biến huỳnh quang với phần "lõi" hoạt động giống nhau với các loại kháng nguyên cần ghi nhận, chỉ cần thay đổi kháng thể tương ứng ở phần "ngoại vi" để có thể ghi nhận chọn lọc đúng loại kháng nguyên. Cảm biến huỳnh quang chế tạo được đã được thử nghiệm để phát hiện vi-rút H5N1 phòng thí nghiệm với nồng độ thấp ~ 3 ng/ μ l. Hình 13 trình bày cấu trúc của cảm biến huỳnh quang và cường độ huỳnh quang theo nồng độ vi-rút H5N1 phòng thí nghiệm.

4. KẾT LUẬN

Bài báo đã trình bày tổng quan những kết quả nghiên cứu về ba nhóm vật liệu huỳnh quang cấu trúc nano: (i) các chấm lượng tử bán dẫn loại I huỳnh quang vùng khả kiến như CdSe, CdTe, InP, CuInS₂ và vật liệu nano ba thành phần CdZnSe, CdSeTe, In(Zn)P với vật liệu vỏ là CdS, ZnSe hoặc ZnS; (ii) vật liệu lõi/vỏ cấu trúc lượng tử loại II CdTe/CdS định hướng ứng dụng làm vật liệu huỳnh quang vùng hồng ngoại gần có thời gian sống huỳnh quang dài; (iii) chấm lượng tử bán dẫn In(Zn)P/ZnS pha tạp ion đất hiếm Eu³⁺ phát huỳnh quang đặc trưng của ion đất hiếm. Chúng tôi đã phát triển thành công công nghệ chế tạo vật liệu bằng phương pháp hóa ở nhiệt độ thấp: (trong khoảng 200–300 °C trong dung môi hữu cơ hoặc ~ 30 –120 °C trong môi trường nước) để chủ động chế tạo được các chấm lượng tử chất lượng tinh thể tốt. Triển khai nghiên cứu chi tiết và hệ thống các quá trình quang điện tử (hấp thụ, huỳnh quang, động học huỳnh quang) của các chấm lượng tử chế tạo được đã cho thấy các chấm lượng tử loại I chế tạo được có tính chất huỳnh quang tốt, hiệu suất cao (nhiều mẫu tới 85%) trong



Hình 13. (A) Cấu trúc của cảm biến huỳnh quang dựa trên phản ứng của enzyme FoF1-ATPase khi có mặt kháng nguyên (6) nhận biết bằng kháng thể (5) thông qua cầu gắn kết biotin-streptavidin-biotin (4) tác động lên beta-subunit (3), làm thay đổi dòng proton bơm qua chromatophore (2), dẫn tới sự thay đổi cường độ huỳnh quang của chấm lượng tử CdTe/CdS (1); (B) Cường độ huỳnh quang của riêng vi-rút (a) và của toàn bộ cảm biến (b) theo nồng độ vi-rút.

vùng phổ khả kiến (470–700 nm) và chấm lượng tử loại II phát huỳnh quang vùng phổ hồng ngoại gần 700–850 nm với thời gian sống huỳnh quang dài ~200 ns, rất thích hợp cho ứng dụng làm cảm biến sinh học huỳnh quang. Một số kết quả nghiên cứu thử nghiệm sử dụng các chấm lượng tử huỳnh quang trong chế tạo cảm biến nhằm phát hiện nhanh với độ nhạy cao một số loại thuốc trừ sâu, vi-rút cúm gia cầm,... đã được trình bày, cho triển vọng ứng dụng tốt.

Thực tế, Việt Nam đã bắt đầu tham gia các nghiên cứu khoa học công nghệ vật liệu cấu trúc nano từ trước năm 2000, không quá muộn so với thế giới. Hiện nay, với những kết quả nghiên cứu đã đạt được về vật liệu huỳnh quang nano, chúng ta đã đạt đến trình độ hoàn toàn có thể triển khai hợp tác nghiên cứu với các phòng thí nghiệm tiên tiến trên thế giới.

Lời cảm ơn. Các tác giả xin cảm ơn các đồng nghiệp (Peter Reiss, Nguyễn Đức Nghĩa, Đinh Duy Kháng) đã đóng góp trong các nghiên cứu liên quan; Viện Hàn lâm KHCNVN, Bộ KHCN và Quỹ NAFOSTED đã tài trợ; Phòng thí nghiệm trọng điểm về Vật liệu và Linh kiện điện tử-Viện Khoa học vật liệu đã cho phép sử dụng trang thiết bị.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. B. Murray, D. J. Norris and M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706-8715 (1993). Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites.
2. U. T. D. Thuy, N. Q. Liem, D. X. Thanh, M. Protière, P. Reiss, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 241908. Optical transitions in polarized CdSe, CdSe/ZnSe, and CdSe/CdS/ZnS quantum dots dispersed in various polar solvents
3. Liem N. Q., Phuong L. Q., Chi T. T. K., Thuy U. T. D., Thanh D. X., *J. Korean Phys. Society* **53** (2008) 1570. Polarization of colloidal CdSe quantum dots.
4. Ứng Thị Diệu Thúy, Phạm Song Toàn, Nguyễn Quang Liêm, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ* **48** (2010) 127. Ảnh hưởng của pH đến sự hình thành và phát triển của chấm lượng tử CdTe.
5. Ung Thi Dieu Thuy and Nguyen Quang Liem, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **4** (2013) 045010. Transition from type-I to type-II CdTe/CdS core/shell quantum dots synthesized in water at low temperature.
6. U. T. D. Thuy, T. T. T. Huyen, N. Q. Liem, P. Reiss, *Materials Chem. Phys.* **112** (2008) 1120-1123. Low temperature synthesis of InP nanocrystals.
7. U. T. D. Thuy, P. T. Thuy, N. Q. Liem, L. Li, P. Reiss, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 073102. Comparative photoluminescence study of close-packed and colloidal InP/ZnS quantum dots.
8. U. T. D. Thuy, P. Reiss, N. Q. Liem, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 193104. Luminescence properties of In(Zn)P alloy core/ZnS shell quantum dots.
9. L. Li, T. J. Daou, I. Texier, T. T. K. Chi, N. Q. Liem, P. Reiss, *Chem. Mater.* **21** (2009) 2422. Highly Luminescent CuInS₂/ZnS Core/Shell nanocrystals: Cadmium-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging.
10. T. T. K. Chi, L. Q. Phuong, N. Q. Liem, L. Li and P. Reiss, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **1**, 25007 (2010). Time-resolved photoluminescence study of CuInS₂/ZnS Nanocrystals.

11. Nguyen Thi Minh Thuy, Tran Thi Kim Chi, Ung Thi Dieu Thuy, Nguyen Quang Liem, *Optical Materials* 37 (2014) 823. Low-cost and large-scale synthesis of CuInS_2 and $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ quantum dots in diesel.
12. Nguyen Hai Yen, Willy Daney de Marcillac, Clotilde Lethiec, Phan Ngoc Hong, Catherine Schwob, Agnès Maître, Nguyen Quang Liem, Le Van Vu, Paul Bénalloul, Laurent Coolen, Pham Thu Nga, *Optical Materials* 36 (2014) 1534-1541. Synthesis and optical properties of core/shell ternary/ternary $\text{CdZnSe}/\text{ZnSeS}$ quantum dots.
13. Guo-Xi Liang, Ling-Ling Li, Hong-Yin Liu, Jian-Rong Zhang, Clemens Burda, and Jun-Jie Zhu, *Chem. Commun.* 46 (2010) 2974-2976. Fabrication of near-infrared-emitting CdSeTe/ZnS core/shell quantum dots and their electrogenerated chemiluminescence.
14. Th. Andreev, N.Q. Liem, Y. Hori, E. Monroy, B. Gayral, M. Tanaka, O. Oda, Le Si Dang and B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 021906. Eu locations in Eu-doped InGaN/GaN quantum dots.
15. Thomas Andreev, Nguyen Quang Liem, Yuji Hori, Mitsuhiro Tanaka, Osamu Oda, Daniel Le Si Dang, Bruno Daudin *Phys. Rev. B* 73 (2006) 195203. Optical transitions in Eu^{3+} ions in $\text{GaN}:\text{Eu}$ grown by molecular beam epitaxy.
16. T. Andreev, N.Q. Liem, Y. Hori, E. Monroy, M. Tanaka, O. Oda, B. Daudin, D. Le Si Dang, *Optical Materials* 28 (2006) 775. Comparative optical study of Eu^{3+} ions doping in InGaN/GaN quantum dots and GaN layer grown by molecular beam epitaxy.
17. Y. Nonoguchi, T. Nakashima, and T. Kawai, *Small* 5 (2009) 2403. Tuning Band Offsets of Core/Shell CdS/CdTe Nanocrystals.
18. H. Shen, Y. Zheng, H. Wang, W. Xu, L. Qian, Y. Yang, A. Titov, J. Hyvonen and L. Song Li, *Nanotechnology* 24 (2013) 475603. Highly efficient near-infrared light-emitting diodes by using type-II CdTe/CdSe core/shell quantum dots as a phosphor.
19. Thomas Andreev, Nguyen Quang Liem, Yuji Hori, Mitsuhiro Tanaka, Osamu Oda, Daniel Le Si Dang, Bruno Daudin, Bruno Gayral *Phys. Rev. B* 74 (2006) 155310. Optical study of excitation and de-excitation of Tm in GaN quantum dots.
20. Dieu Thuy Ung Thi, Kim Chi Tran Thi, Thu Nga Pham, Duc Nghia Nguyen, Duy Khang Dinh and Quang Liem Nguyen, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 3 (2012) 043001. CdTe and CdSe quantum dots: synthesis, characterizations and applications in agriculture.
21. Hoa N.T., Thuy U.T.D., Hien V.T., Chi T.T.K., Quyen D.V., Khang D.D. and Liem N.Q. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 3 (2012) 035014. Fluorescence biosensor based on CdTe quantum dots for specific detection of H5N1 avian influenza virus.
22. Thi Kim Chi Tran, Duc Chinh Vu, Thi Dieu Thuy Ung, Hai Yen Nguyen, Ngoc Hai Nguyen, Tran Cao Dao, Thu Nga Pham and Quang Liem Nguyen, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 3 (2012) 035008. Fabrication of fluorescence-based biosensors from functionalized CdSe and CdTe quantum dots for pesticide detection.
23. Nguyen Ngoc Hai, Vu Duc Chinh, Ung Thi Dieu Thuy, Tran Kim Chi, Nguyen Hai Yen, Dao Tran Cao, Nguyen Quang Liem and Pham Thu Nga, *Int. J. Nanotechnology* 10 (2013) 137-145. Detection of the pesticide by functionalised quantum dots as fluorescence-based biosensor.
24. Ứng Thị Diệu Thuý, Trần Thị Kim Chi, Phạm Song Toàn, Lê Quang Phương, Phạm Thị Thuý, Nguyễn Thị Minh Thuý, Nguyễn Thị Hiệp, Trần Thị Thương Huyền, Nguyễn Thu Loan, Nguyễn Quang Liêm *Tạp chí Khoa học và Công nghệ* 51 (2A) (2013) 1-18. Vật liệu quang điện tử bán dẫn nano: chế tạo, tính chất quang và ứng dụng.

25. Nguyễn Quang Liêm, sách “Chấm lượng tử bán dẫn: CdSe, CdTe, InP và CuInS₂: chế tạo, tính chất quang và ứng dụng”, Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ, ISBN: 978-604-913-029-8 (2011).
26. Nguyễn Quang Liêm, Báo cáo nghiệm thu đề tài khoa học công nghệ cấp Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam 2005–2006 (2007). Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang phổ của một vài loại chấm lượng tử để sử dụng trong kỹ thuật đánh dấu bằng chấm lượng tử.
27. Wang L. W., Zunger A., Pseudopotential calculations of nanoscale CdSe quantum dots, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 9579-9582.
28. U. T. D. Thuy, *PhD. Thesis*, University of Joseph Fourier, Grenoble I, France (2010).
29. Ung Thi Dieu Thuy, Axel Maurice, Nguyen Quang Liem and Peter Reiss, *Dalton Trans.* **42** (2013) 12606. Europium doped In(Zn)P/ZnS colloidal quantum dots.
30. B. G. Yacobi, Y. Brada, U. Lachish, C. Hirsch, *Phys. Rev. B* **11** (1975) 2990. Phonon-generated microfields and temperature dependence of the absorption edge in II-VI compounds.