

CHẤM LƯỢNG TỬ BÁN DẪN VÀ TRIỂN VỌNG ỨNG DỤNG

NGUYỄN QUANG LIÊM

Viện Khoa học Vật liệu
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Bài báo trình bày tổng quan những kết quả nghiên cứu về một số loại chấm lượng tử bán dẫn (CdSe, CdTe, InP, GaN, CuO, CuS, CuSe, và cấu trúc lõi/vỏ của chúng với vật liệu vỏ là CdS, ZnS hoặc TiO_2). Nội dung trình bày bao gồm: (1) giới thiệu chung về chấm lượng tử bán dẫn loại I và loại II; (2) công nghệ chế tạo vật liệu; (3) các nghiên cứu vi hình thái và cấu trúc; (4) tính chất quang điện tử; và (5) một số minh họa ứng dụng của các chấm lượng tử bán dẫn có cấu trúc lượng tử loại I (làm vật liệu phát quang hiệu suất cao trong vùng phổ 440-800 nm, sử dụng trong chế tạo cảm biến huỳnh quang ứng dụng trong y sinh và nông nghiệp) và loại II (làm vật liệu quang xúc tác nano, có thể ứng dụng hiệu quả trong xử lý ô nhiễm môi trường). Với những kết quả đã đạt được, chúng tôi cho rằng Việt Nam đã bắt đầu tham gia các nghiên cứu khoa học công nghệ vật liệu cấu trúc nano không quá muộn so với thế giới, trong đó có một số đề tài/lĩnh vực đạt trình độ cao, hoàn toàn có thể chia sẻ/hợp tác nghiên cứu với các phòng thí nghiệm tiên tiến trên thế giới; cũng như đã xác định được một số triển vọng ứng dụng cần được chú trọng đầu tư nghiên cứu để đi đến cùng, thực sự có được ứng dụng của loại vật liệu tiên tiến là chấm lượng tử bán dẫn.

Từ khóa: *chấm lượng tử, tính chất quang, cảm biến huỳnh quang, vật liệu quang xúc tác nano.*

Mở đầu

Cuối tháng 12.1959, tại cuộc họp thường niên của Hội Vật lý Mỹ tổ chức tại Caltech (California Institute of Technology), nhà vật lý Mỹ Richard Feynman (Giải Nobel Vật lý năm 1965) đã có bài phát biểu rất quan trọng "There is Plenty of Room at the Bottom" tiên đoán về những kết quả kỳ diệu của công nghệ vật liệu nano. Tuy nhiên, chỉ từ những năm cuối thập kỷ 80, với sự phát triển của công nghệ và kỹ thuật hiển vi điện tử phân giải cao, con người mới có công cụ để nghiên cứu và chủ động chế tạo vật liệu nano, triển khai các nghiên cứu ứng dụng chúng. Hệ quả tự nhiên là nhiều đặc tính hấp dẫn của vật liệu nano đã được phát hiện, công bố, làm cho thuật ngữ "vật liệu nano" trở nên quen

thuộc với mọi người. Ở Việt Nam, tại Hội nghị Vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ 2 tổ chức tại Đồ Sơn, Hải Phòng năm 1997, Viện sỹ Nguyễn Văn Hiệu lần đầu tiên kêu gọi các nhà vật lý hưởng ứng triển khai các nghiên cứu vật lý nano. Đây thực sự là một mốc quan trọng, khởi nguồn của chương trình khoa học công nghệ nano của nước nhà, thúc đẩy các nghiên cứu khoa học công nghệ nano được triển khai tại nhiều cơ sở nghiên cứu trong cả nước.

Hai tính chất đáng quan tâm xuất hiện do cấu trúc nano của một chất bán dẫn là (1) số nguyên tử trên bề mặt hạt vật liệu chiếm tỷ lệ lớn so với số nguyên tử phân bố bên trong vật liệu (hạt tinh thể có kích thước 1 nm chỉ chứa ~30 nguyên tử với hầu hết các nguyên tử nằm trên bề mặt; kích thước 4

SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS AND PROMISING APPLICATIONS

Summary

This paper reviews the study results on several kinds of semiconductor quantum dots such as CdSe, CdTe, InP, GaN, CuO, CuS, CuSe, and their core/shell structures with the shell materials as CdS, ZnS or TiO₂. The paper content is composed of: (i) overview about type-I and type-II quantum dots; (ii) the synthesis technology of nanomaterials; (iii) the study of morphology and structure; (iv) the optical properties; and (v) examples on the promising applications of type-I quantum dots as the highly luminescent nanomaterials emitting in the 440 - 800 nm range that could be used for fabrication of fluorescent bio-medical-agricultural sensors, and the type-II ones for photocatalysis application in environmental depollution technologies. Based on the achieved results, it is seen that Vietnamese scientists have paid attention to nanoscience and nanotechnology; in some fields/subjects, our scientists have reached the high levels which are quite possible to share/collaborate with colleagues in the world advanced labs. More importantly, we have determined several subjects which are very promising to approach real applications of such advanced nanomaterials, namely semiconductor quantum dots, if support is enough.

Keywords: quantum dots, optical properties, fluorescent sensor, photocatalytic nanomaterials.

nm chứa 4.000 nguyên tử với 40% số nguyên tử nằm trên bề mặt) và (2) hiệu ứng giam hãm lượng tử các hạt tải điện khi kích thước hạt vật liệu nhỏ so sánh được với bán kính Bohr của exciton. Thuật ngữ “vật liệu nano” thường được sử dụng khi đề cập tới những nghiên cứu hoặc ứng dụng liên quan tới trạng thái bề mặt của vật liệu; thuật ngữ “chấm lượng tử” thường được sử dụng liên quan tới hệ hạt tải điện bị giam hãm. Trong nhiều trường hợp, thụ động hoá bề mặt trở thành yêu cầu bắt buộc khi muốn sử dụng vật liệu nano/chấm lượng tử. Khi chế tạo một lớp vỏ vật liệu khác trên bề mặt của một chấm lượng tử để thụ động hoá bề mặt và bảo vệ vật liệu lõi, có thể tạo sự liên kết của hai loại vật liệu theo cấu trúc lượng tử loại I hoặc loại II, tùy thuộc vào độ chênh lệch năng lượng bờ vùng cấm giữa hai loại vật liệu. Hệ quả tương ứng là hai loại cấu trúc lượng tử được quan tâm nghiên cứu do định hướng ứng dụng khác nhau: loại I cho định hướng ứng dụng làm vật liệu huỳnh quang do có thể tăng hiệu suất tái hợp/chuyển dời phát quang của các hạt tải điện được giam giữ trong cùng một loại vật liệu, và loại II sử dụng cho biến đổi năng lượng mặt trời (trong pin mặt trời hoặc vật liệu quang xúc tác) do các hạt tải điện trái dấu dễ dàng bị tách để di chuyển tới hai loại vật liệu khác nhau. Có thể xem các loại chấm lượng tử bán dẫn CdSe, CdTe, InP và cấu trúc lõi/vỏ tương ứng CdSe/ZnS, CdTe/CdS, InP/ZnS (tạo thành cấu trúc lượng tử loại I) là những ví dụ điển hình về vật liệu nano huỳnh quang hiệu suất cao trong vùng phổ khả kiến, và vật liệu nano lõi/vỏ CuO/TiO₂ (cấu trúc lượng tử loại II) là ví dụ điển hình cho hoạt động quang xúc tác trong vùng phổ khả kiến với độ bền cao.

Hiện nay, các chấm lượng tử bán dẫn thường được chế tạo bằng một số phương pháp lý và hoá - lý. Các phương pháp vật lý (bốc bay chùm phân tử MBE, lắng đọng hoá học pha hơi từ nguồn tiền chất cơ kim MOCVD...) được phát triển 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 GaN và InGaN pha tạp đất hiếm trong điốt phát quang (LED) trên cơ sở GaN [1-3]. Phương pháp hoá/hoá - lý đặc biệt thể hiện ưu thế khi chế tạo các chấm lượng tử dạng dung dịch keo (colloidal quantum dots); trong đó các chấm lượng tử bán dẫn CdSe, CdTe, InP, CuInS₂ được nghiên cứu chế tạo thành công nhất, cho cấu trúc tinh thể tốt cũng như tính chất quang vượt trội [4-10]. Các chấm lượng tử bán dẫn CdSe, CdTe, InP, CuInS₂ được quan tâm nghiên cứu nhiều do khả năng ứng dụng của chúng trong đánh dấu huỳnh quang y sinh [9-12]; các tinh thể nano CuO, CuS, CuSe được quan tâm nghiên cứu nhiều do triển vọng ứng dụng chúng làm vật liệu quang xúc tác trong công nghệ xử lý ô nhiễm môi trường [13-15].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày tổng quan các kết quả nghiên cứu về một số loại chấm lượng tử bán dẫn (CdSe, CdTe, InP, GaN, InGaN, CuInS₂, CuO, CuS, CuSe,

và cấu trúc lõi/vỏ của chúng với vật liệu vỏ là CdS, ZnS hoặc TiO_2), bao gồm cả công nghệ chế tạo vật liệu, các nghiên cứu vi hình thái và cấu trúc, tính chất quang và một số minh họa ứng dụng của các chấm lượng tử bán dẫn có cấu trúc lượng tử loại I (làm vật liệu phát quang hiệu suất cao trong vùng phổ 440-800 nm, có thể sử dụng trong chế tạo cảm biến huỳnh quang ứng dụng trong y sinh và nông nghiệp) và loại II (làm vật liệu quang xúc tác nano, có thể ứng dụng hiệu quả trong xử lý ô nhiễm môi trường). Do đây là bài báo tổng quan về các kết quả nghiên cứu khoa học công nghệ của chúng tôi về tinh thể bán dẫn nano/chấm lượng tử, nên các tài liệu tham khảo được dẫn chủ yếu từ chính các công bố khoa học do chúng tôi thực hiện.

Thực nghiệm

Các hoá chất và công nghệ tổng hợp các loại chấm lượng tử CdSe, CdTe... đã được trình bày chi tiết trong một số công bố khác [4-10, 16, 17]. Ở đây, chúng tôi chỉ tóm tắt là CdSe và CdSe/ZnS thường được chế tạo trong dung môi hữu cơ có nhiệt độ sôi cao như tri-n-octylphosphine oxide (TOPO), 1-octadecene (ODE), hoặc diesel và phân tán trong các dung môi hữu cơ như chlorform, hexane; CdTe thường được chế tạo trong môi trường nước ở nhiệt độ khá thấp - phản ứng tạo mầm vi tinh thể ở nhiệt độ phòng và phát triển tinh thể ở 120°C. Đối với InP, tiền chất cho In thường là $InCl_3$ hoặc indium acetate ($In(ac)_3$) và tiền chất cho P có thể là nguồn photpho vàng hoặc khí PH_3 sinh ra do phản ứng tạo khí của $Ca(Zn)P_3$ với axit hoặc là nguồn phân huỷ từ hợp chất hữu cơ tris(trimethylsilyl) phosphine ($P(TMS)_3$) trong ODE ở nhiệt độ 250-300°C. Các vật liệu nền đồng CuO, CuS và CuSe được phản ứng tạo mầm CuX ($X = O, S, Se$) ở nhiệt độ dưới 60°C trong môi trường nước và ủ nhiệt để phân huỷ bột Cu-oxalate tạo thành CuO (ở 400°C) hoặc phát triển tinh thể CuS và CuSe (120°C), được tạo cấu trúc lõi/vỏ CuO/TiO_2 , CuS/ZnS , $CuSe/ZnS$ [13-15].

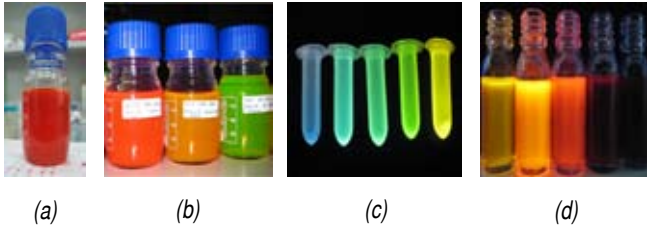
Nhằm nghiên cứu các quá trình quang điện tử và sự truyền năng lượng, truyền điện tích trong các cấu trúc lượng tử pha tạp ion đất hiếm, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu các mẫu chấm lượng tử InGaN và GaN pha tạp Eu^{3+} hoặc Tm^{3+} chế tạo bằng phương pháp MBE hoặc MOCVD. Như một so sánh, các chấm lượng tử InP/ZnS pha tạp ion Eu^{3+} được chế tạo thành công bằng phương pháp hoá cũng đã được nghiên cứu và công bố kết quả [18].

Để nghiên cứu vi hình thái và cấu trúc, các kỹ thuật hiển vi điện tử quét SEM (scanning electron microscopy), truyền qua TEM (transmission electron microscopy), ghi giản đồ nhiễu xạ tia X, phổ tán xạ Raman đã được sử dụng. Để nghiên cứu tính chất quang và các quá trình quang điện tử trong các loại tinh thể nano, các kỹ thuật quang phổ hấp thụ, huỳnh quang (dừng và phân giải thời gian) và kích thích huỳnh quang đã được sử dụng một cách kết hợp và hệ thống. Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tán 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.

Kết quả và thảo luận

Chế tạo các loại chấm lượng tử CdSe, CdTe, InP, $CuInS_2$ và cấu trúc lõi/vỏ loại I

Chúng tôi đã sử dụng phương pháp hoá để chế tạo các loại chấm lượng tử CdSe, CdTe, InP, $CuInS_2$ và cấu trúc lõi/vỏ CdSe/ZnS, CdTe/CdS, InP/ZnS và $CuInS_2/ZnS$. Kết quả nghiên cứu chi tiết vi hình thái và cấu trúc phụ thuộc vào các điều kiện công nghệ chế tạo, từ đó xác định được điều kiện công nghệ tối ưu để chế tạo các loại chấm lượng tử trên được trình bày trong một số công bố [5-10, 16]. Để có thể đáp ứng mục tiêu ứng dụng trong các linh kiện/cảm biến huỳnh quang, biểu hiện cuối cùng, rõ ràng nhất về chất lượng của các chấm lượng tử bán dẫn chính là tính chất huỳnh quang tốt. Hình 1 trình bày các sản phẩm chấm lượng tử cấu trúc lõi/vỏ CdSe/ZnS, CdTe/CdS, $In(Zn)P/ZnS$ và $CuInS_2/ZnS$ do chúng tôi chế tạo [5, 9]. 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 trong phòng, cho thấy hiệu suất lượng tử huỳnh quang rất cao (>50%, một số mẫu đạt 85%). Đối với InP, việc đưa Zn thay thế cho một phần của In để tạo thành vật liệu hợp kim $In(Zn)P$ đã cho phổ huỳnh quang exciton rõ ràng, hiệu suất huỳnh quang cao hơn và ổn định vùng phổ khi thực hiện quá trình bọc vỏ ZnS, cho phép thực hiện được quá trình pha tạp Eu^{3+} vào các chấm lượng tử $In(Zn)P$ để nghiên cứu quá trình truyền năng lượng giữa tinh thể nano $In(Zn)P$ và ion tạp Eu^{3+} [18]. Đối với $CuInS_2/ZnS$, 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% [10].

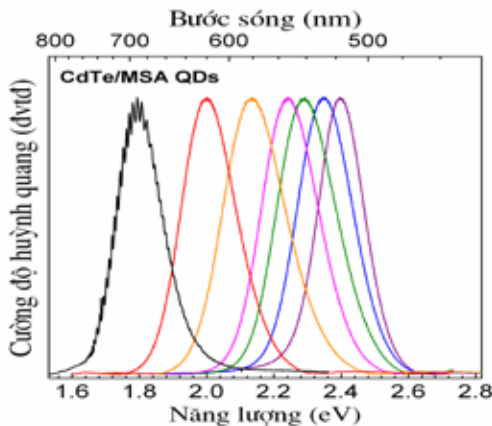


Hình 1: (a) Chấm lượng tử CdSe/ZnS trong n-hexane, (b) CdTe/CdS trong nước, (c) InP/ZnS trong n-hexane, và (d) CuInS₂/ZnS trong n-hexane. Với chất lượng tốt, hiệu suất lượng tử huỳnh quang cao, các chấm lượng tử huỳnh quang rõ ngay dưới ánh sáng trong phòng

Sau đây, chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu tính chất quang của các hệ vật liệu chấm lượng tử bán dẫn, trước khi trình bày một số ví dụ về chế tạo cảm biến huỳnh quang phát hiện virus H5N1, dư lượng thuốc bảo vệ thực vật...

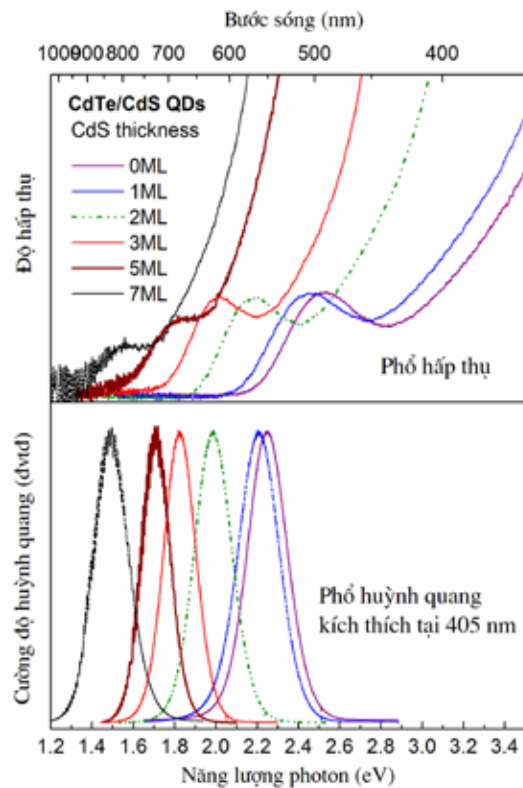
Một số tính chất quang của các chấm lượng tử bán dẫn

Hiệu ứng giam hãm lượng tử: chuyển dời exciton trong các chấm lượng tử bán dẫn thể hiện rất rõ hiệu ứng giam hãm lượng tử - dịch đỉnh phổ (hấp thụ và huỳnh quang) theo kích thước vật liệu do sự đóng góp của năng lượng giam hãm ($\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}$) tỷ lệ nghịch với bình phương kích thước hạt (a) của vật liệu. Hình 2 trình bày ví dụ về sự thay đổi năng lượng chuyển dời điện tử phụ thuộc vào kích thước (tức là vào mức độ đóng góp của năng lượng giam hãm lượng tử các hạt tải điện) trong chấm lượng tử CdTe với ligand MSA. Kích thước của các chấm lượng tử CdTe/MSA này tương ứng là 2-4,2 nm.



Hình 2: phổ huỳnh quang của chấm lượng tử CdTe chế tạo ở 120°C, trong nước, thời gian từ 10 phút đến 540 phút, tương ứng kích thước ~2 đến 4,2 nm (từ trái sang phải)

Chuyển cấu trúc lượng tử loại I và loại II: do năng lượng giam hãm lượng tử phụ thuộc mạnh vào kích thước vật liệu, nên hoàn toàn có thể điều khiển mức độ chênh lệch năng lượng bờ vùng (band offset) giữa vật liệu lõi và vỏ. Chúng tôi đã điều khiển sự chênh lệch năng lượng bờ vùng giữa chấm lượng tử lõi CdTe và vỏ CdS bằng cách thay đổi độ dày lớp vỏ. Hình 3 trình bày phổ hấp thụ và huỳnh quang (vùng phổ 550-800 nm) của chấm lượng tử CdTe/CdS với độ dày lớp vỏ CdS khác nhau 0-7 đơn lớp (monolayer, ML), cho thấy sự chuyển cấu trúc lượng tử loại I sang loại II khi lớp vỏ CdS có độ dày hơn 3 ML [16].

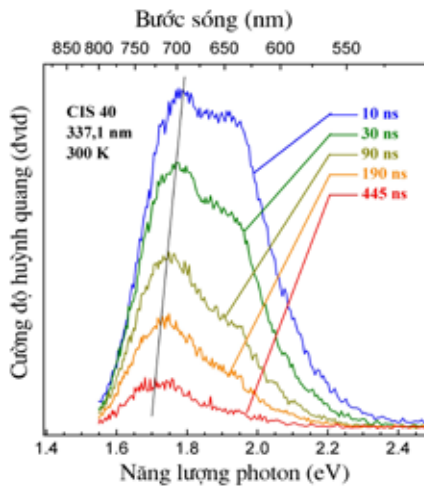


Hình 3: phổ hấp thụ và huỳnh quang của chấm lượng tử CdTe/CdS với độ dày lớp vỏ thay đổi 0-7 ML

Tái hợp điện tử - lỗ trống trên các cặp đônô - axépto và đóng góp của phonon mạng: chúng tôi đã nghiên cứu một vấn đề khoa học cơ bản lý thú liên quan tới các quá trình quang điện tử trong một cấu trúc nano không hoàn hảo (chứa các trạng thái đônô, axépto) và vai trò của dao động mạng (phonon). Kết quả nghiên cứu cho thấy một tinh thể nano có kích thước mỗi chiều chỉ hơn chục nguyên tử nhưng có biểu hiện rất rõ rệt về tái hợp

điện tử - lỗ trống trên các cặp đônô - axépto, và dao động mạng có đóng góp trong các tái hợp này tương tự như trong một tinh thể khối.

Hình 4 biểu diễn phổ huỳnh quang phân giải thời gian của các chấm lượng tử $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ chế tạo trong ODE, minh chứng cho quá trình tái hợp điện tử - lỗ trống trên các cặp đônô - axépto. Phổ huỳnh quang đã dịch về phía năng lượng thấp theo thời điểm ghi phổ trễ so với thời điểm xung kích thích. Phổ huỳnh quang phân giải thời gian gồm 2 thành phần với thời gian sống huỳnh quang khác nhau [5].

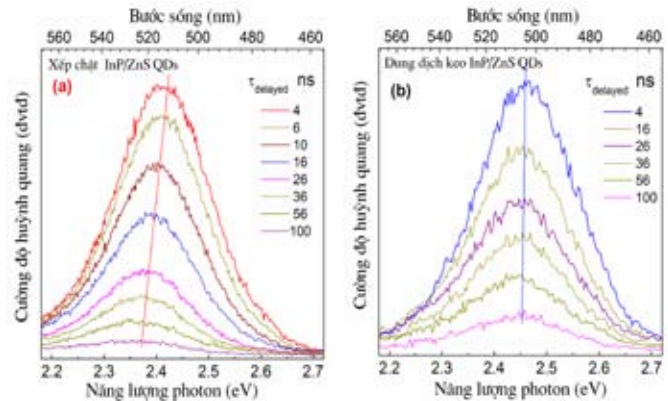


Hình 4: phổ huỳnh quang phân giải thời gian của chấm lượng tử $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ chế tạo trong ODE, 230°C , 40 phút. Thời gian trễ sau xung kích thích được chỉ rõ trên hình; đường thẳng để chỉ rõ sự dịch đỉnh phổ

Sự dịch đỉnh phổ huỳnh quang theo nhiệt độ của các chấm lượng tử $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$, tương ứng với sự thay đổi độ rộng vùng cấm của tinh thể CuInS_2 , đã được nghiên cứu, cho thấy sự đóng góp của phonon và giãn nở nhiệt mạng tinh thể. Sự dịch đỉnh phổ hấp thụ và huỳnh quang exciton theo nhiệt độ cũng đã được quan sát thấy trong các chấm lượng tử CdSe [19] và InP/ZnS [20].

Truyền năng lượng và truyền điện tích giữa các chấm lượng tử bán dẫn: trong một tập hợp các chấm lượng tử cùng được chế tạo (có các mức năng lượng và trạng thái bề mặt tương tự nhau), có thể xảy ra quá trình truyền năng lượng và truyền điện tích. Mức độ truyền năng lượng và điện tích phụ thuộc rất mạnh vào khoảng cách giữa các chấm lượng tử. Các chấm lượng tử bán dẫn trong mẫu dạng dung dịch keo có khoảng cách khá xa nhau, và ở dạng các hạt xếp chặt chúng rất gần nhau (chỉ cách nhau

lớp phân tử ligand). Hình 5 trình bày ví dụ điển hình về phổ huỳnh quang phân giải thời gian của các chấm lượng tử InP/ZnS theo thời gian trễ sau xung kích thích, cho thấy sự truyền năng lượng không phát xạ xảy ra do tương tác trường giữa các lưỡng cực điện (với cường độ tỷ lệ nghịch với khoảng cách lũy thừa 6) của các hạt vật liệu xếp gần nhau trong mẫu xếp chặt, làm cho đỉnh phổ huỳnh quang dịch về năng lượng thấp theo thời gian trễ sau xung kích thích. Chi tiết kết quả nghiên cứu, kể cả về hiện tượng nhấp nháy huỳnh quang ghi nhận trên đơn chấm lượng tử được trình bày trong một số công bố khác [8, 21].



Hình 5: phổ huỳnh quang phân giải thời gian của chấm lượng tử InP/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

Hiệu ứng thụ động hoá bề mặt và dịch chuyển Stark: 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 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 [4, 22]. Nghiên cứu của chúng tôi chỉ ra rằng nếu như làm cho các chấm lượng tử bọc lợ được tính chất phân cực, chúng có thể phân tán được trong môi trường nước (chất lỏng phân cực), thuận tiện cho rất nhiều ứng dụng cho đối tượng y sinh. Chúng tôi đã thành công trong việc phân tán trong môi trường nước các chấm lượng tử CdSe , CdSe/ZnS chế tạo trong các dung môi hữu cơ TOPO/HDA, ODE... Một kết quả có tính chất hệ quả của việc làm sạch ligand khỏi bề mặt chấm lượng tử là có thể thực hiện quá trình thụ động hoá các liên kết hở Se^{2-} và Cd^{2+} bằng chính các ion H^+ và OH^- được sinh ra do chiếu ánh

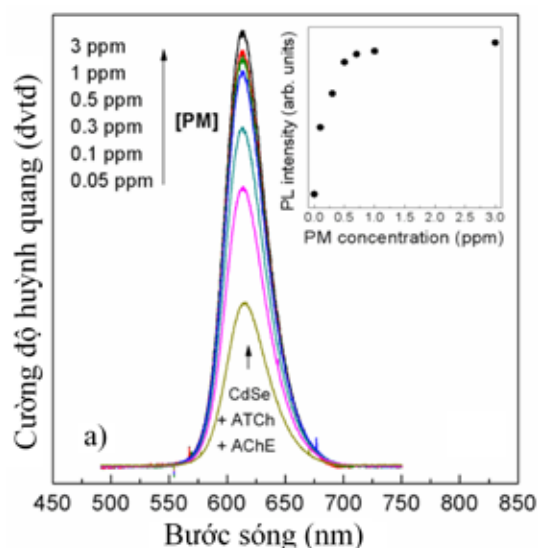
sáng tử ngoại (UV) vào dung dịch các chấm lượng tử CdSe trong nước. Quá trình thụ động hoá bằng các ion H^+ và OH^- đã làm cho huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe dịch đỉnh về phía năng lượng cao và tăng cường độ đến ~60 lần [22].

Huỳnh quang của các ion đất hiếm pha tạp trong chấm lượng tử bán dẫn: ion kim loại đất hiếm có huỳnh quang đặc trưng do các chuyển dời điện tử lớp 4f. Vì vậy, vấn đề pha tạp chúng vào vật liệu bán dẫn nhằm tạo được một linh kiện điện tử có thể bơm bằng dòng điện nhưng phát điện huỳnh quang đặc trưng của các ion đất hiếm đã được đặt ra một cách rất thực tế. Bên cạnh đó, việc pha tạp vào một chấm lượng tử bán dẫn chỉ cấu thành từ một vài nghìn nguyên tử là một chủ đề nghiên cứu lý thú, liên quan tới khả năng chứa chấp các ion tạp của vật liệu kích thước nano, vị trí của các ion tạp, sự truyền năng lượng giữa ion tạp và vật liệu nền chủ... Kết quả nghiên cứu các quá trình quang điện tử sử dụng kỹ thuật huỳnh quang kích thích chọn lọc và huỳnh quang phân giải thời gian, huỳnh quang kích thích bằng chùm điện tử,... đã cho thấy các ion Eu^{3+} ở bên trong chấm lượng tử GaN có tính chất huỳnh quang khác với các ion định xứ gần bề mặt các chấm lượng tử [1, 2]. Hơn nữa, do tham gia trong mạng tinh thể với hoá trị 3, các ion Eu^{3+} hoặc Tm^{3+} đã tạo nên các trạng thái đônô nông và có sự truyền năng lượng từ sự tương tác điện giữa các điện tử hóa trị bên ngoài với điện tử trong lớp vỏ 4f, và có sự truyền năng lượng giữa vật liệu chủ GaN tới các ion đất hiếm Eu^{3+} hoặc Tm^{3+} và ngược lại [2, 3]. Như một so sánh và thử nghiệm công nghệ chế tạo vật liệu chấm lượng tử pha tạp ion đất hiếm bằng phương pháp hóa, chúng tôi đã nghiên cứu và thành công trong công nghệ chế tạo các chấm lượng tử $In(Zn)P/ZnS$ pha tạp ion Eu^{3+} cho huỳnh quang đặc trưng của ion Eu^{3+} [18].

Thử nghiệm một vài loại cảm biến huỳnh quang

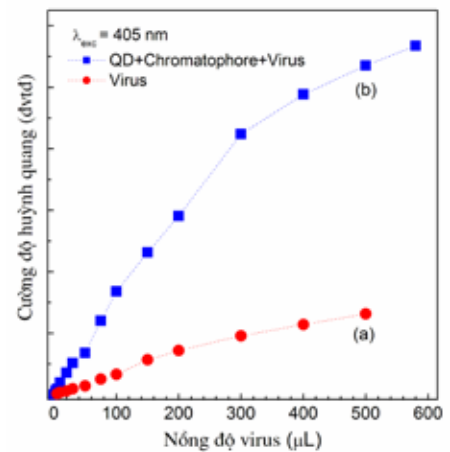
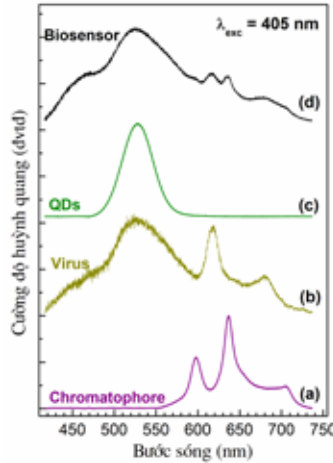
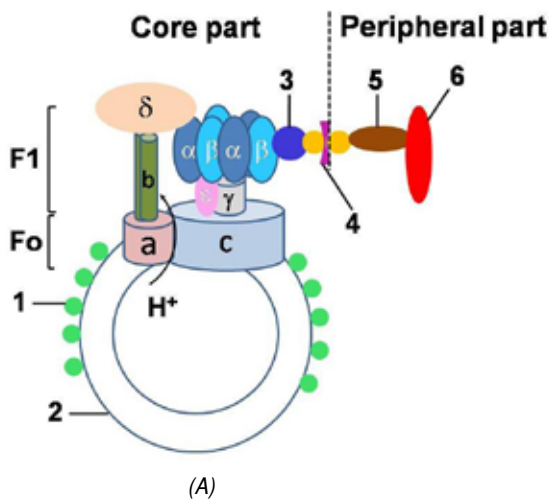
Phát hiện và xác định dư lượng thuốc trừ sâu: nguyên lý hoạt động của cảm biến huỳnh quang (fluorescence sensor) dựa trên sự thay đổi cường độ huỳnh quang của chấm lượng tử theo pH, mà pH thay đổi theo mức độ ức chế của enzyme AChE (acetylcholinesterase) bởi thuốc trừ sâu, làm thay đổi quá trình thủy phân ATCh (acetylcholine - phần tử truyền thông tin thần kinh). Trên nguyên lý hoạt động này, cấu trúc của cảm biến huỳnh quang gồm

hỗn hợp của chấm lượng tử huỳnh quang, AChE và ATCh, có cường độ huỳnh quang thấp nhất khi không có thuốc trừ sâu. Khi có mặt thuốc trừ sâu 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. Hình 6 trình bày kết quả thử nghiệm cảm biến huỳnh quang sử dụng chấm lượng tử CdSe/ZnSe/ZnS, cho phép xác định thuốc trừ sâu PM (parathion methyl) đến nồng độ rất nhỏ ~0,05 ppm [23].



Hình 6: 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

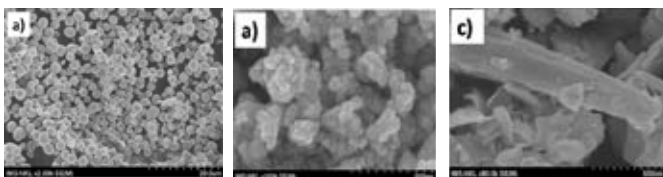
Phát hiện vi rút cúm gia cầm H5N1: cảm biến huỳnh quang phát hiện vi rút cúm gia cầm H5N1 đã được chế tạo dựa trên nguyên lý ghi phổ huỳnh quang của chấm lượng tử (CdTe/CdS trong ví dụ này) thay đổi theo pH; mà pH lại được thay đổi đặc hiệu theo tác động của vi rút H5N1 thông qua phản ứng của hệ enzyme FoF1-ATPase của chromatophore. Với cấu trúc này, 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”. Cảm biến huỳnh quang chế tạo được đã được thử nghiệm để phát hiện vi rút H5N1 trong phòng thí nghiệm với nồng độ thấp ~3 ng/μl. Hình 7 trình bày cấu trúc của cảm biến huỳnh quang và các phổ huỳnh quang tương ứng của từng thành phần, kể cả của chính vi rút, và cường độ huỳnh quang theo nồng độ vi rút [12].



Hình 7: (A) Cấu trúc của cảm biến huỳnh quang dựa trên phản ứng của enzyme FoF1-ATP 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), làm thay đổi cường độ huỳnh quang của chấm lượng tử CdTe/CdS (1); (B) Phổ huỳnh quang của từng thành phần cảm biến và của chính vi rút; (C) Cường độ huỳnh quang của riêng vi rút (a) và của toàn bộ cảm biến (b) theo nồng độ vi rút

Tinh thể nano nền đồng và triển vọng ứng dụng trong quang xúc tác

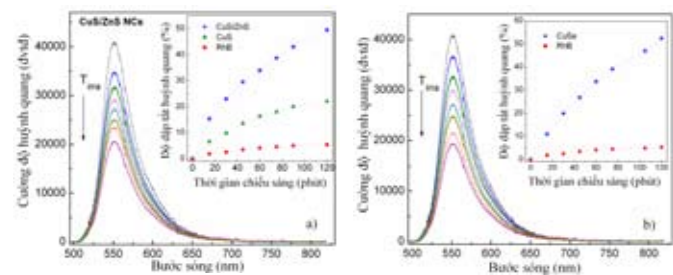
Vật liệu quang xúc tác nano nền đồng: hình 8 trình bày kết quả chế tạo CuO, CuS và CuSe (các vật liệu này có vùng cấm trong khoảng 1,2-2,2 eV, tương ứng để làm vật liệu quang xúc tác hoạt động trong vùng phổ khả kiến). Tỷ lệ các tiền chất, nhiệt độ phản ứng và thời gian phát triển tinh thể đều có ảnh hưởng tới hình dạng, cấu trúc và kích thước của các tinh thể nano chế tạo được. Thời gian phát triển tinh thể làm thay đổi hình dạng vật liệu nano từ dạng hạt tựa cầu đến hình bông hoa CuS và dạng thanh CuSe, làm chuyển cấu trúc của tinh thể nano CuSe từ lập phương sang lục giác [9, 13-15].



Hình 8: (a) Ôxit đồng chế tạo từ mầm ở nhiệt độ phòng trong 10 phút với tỷ lệ mol Cu:O = 2:1, ủ ở 400°C trong 4 giờ; (b) Các tinh thể nano CuS chế tạo trong môi trường nước ở 60°C, trong 10 phút với tỷ lệ mol Cu:S = 1:1; (c) Các tinh thể nano CuSe được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt với tỷ lệ tiền chất Cu:Se là 1:2,5 và thời gian phát triển tinh thể 300 phút ở 120°C

Tính chất quang xúc tác của vật liệu nano nền đồng: hình 9 trình bày kết quả thử nghiệm sử dụng các tinh thể nano CuS và CuSe làm mất màu của RhB khi chiếu sáng bằng vùng phổ sóng dài hơn 420 nm, cho thấy chúng có hoạt tính quang xúc tác

khá ổn định, có thể sử dụng chúng nhiều lần [14, 15]. Một số kết quả ban đầu về hệ vật liệu quang xúc tác nano nền đồng đã được chúng tôi công bố, cho thấy triển vọng ứng dụng của họ vật liệu này, đặc biệt là cấu trúc lõi/vỏ với lớp vỏ TiO₂ rất bền với môi trường. Với cấu trúc lượng tử loại II, cơ chế giải phóng lỗ trống khỏi vật liệu lõi (CuS hoặc CuO) sau khi cặp điện tử - lỗ trống sinh ra do bị kích thích quang, chưa được nghiên cứu chi tiết, chưa có kết luận rõ ràng, mặc dù đạt được hiệu suất quang xúc tác rất cao.



Hình 9: (a) Phổ huỳnh quang của RhB bị giảm do các tinh thể nano CuS/ZnS xúc tác. Hình chèn so sánh sự dập tắt huỳnh quang do chiếu sáng không xúc tác, chỉ có CuS xúc tác và tinh thể nano lõi/vỏ CuS/ZnS theo thời gian chiếu sáng; (b) Phổ huỳnh quang của RhB bị giảm do các tinh thể nano CuSe xúc tác. Hình chèn so sánh sự dập tắt huỳnh quang của RhB khi không xúc tác và có tinh thể nano CuSe xúc tác

Kết luận

Bài báo đã trình bày tổng quan những kết quả nghiên cứu về một số loại tinh thể bán dẫn nano/ chấm lượng tử, bao gồm công nghệ chế tạo vật

liệu, các nghiên cứu vi hình thái và cấu trúc, tính chất quang điện tử, và một số minh họa ứng dụng của các chấm lượng tử bán dẫn có cấu trúc lưỡng lõi loại I (làm vật liệu phát quang hiệu suất cao, có thể sử dụng trong chế tạo cảm biến huỳnh quang ứng dụng trong y sinh và nông nghiệp) và loại II (làm vật liệu quang xúc tác nano, có thể ứng dụng hiệu quả trong xử lý ô nhiễm môi trường). Thực tế, Việt Nam đã bắt đầu tham gia các nghiên cứu khoa học công nghệ vật liệu cấu trúc nano không quá muộn, trong đó có một số đề tài/lĩnh vực đạt trình độ tiên tiến, có thể hợp tác nghiên cứu với các phòng thí nghiệm tiên tiến trên thế giới. Trong các nghiên cứu phát triển công nghệ chế tạo tinh thể bán dẫn nano/chấm lượng tử và ứng dụng, một số thành công đáng ghi nhận là: (1) đã xây dựng và làm chủ được các quy trình công nghệ phù hợp để chế tạo các loại chấm lượng tử bán dẫn (CdSe, CdTe, InP, In(Zn)P, CuInS₂ và cấu trúc lõi/vỏ CdSe/ZnSe, CdSe/ZnS, CdTe/CdS, InP/ZnS, In(Zn)P/ZnS, CuInS₂/ZnS và lõi/vỏ kép CdSe/ZnSe/ZnS) huỳnh quang hiệu suất cao trong vùng phổ mong muốn 440-800 nm, và vật liệu quang xúc tác nano (CuX/TiO₂, CuS/ZnS) hoạt động trong vùng phổ khả kiến; (2) các tinh thể bán dẫn nano/chấm lượng tử chế tạo được là nguồn mẫu thích hợp, chủ động cung cấp cho các thí nghiệm khác được thiết kế trước, thúc đẩy các nghiên cứu, kể cả cơ bản và ứng dụng; (3) thông qua các nghiên cứu đã đào tạo được các nghiên cứu viên có trình độ chuyên môn cao, có khả năng làm việc nhóm theo tinh thần hợp tác hiệp trợ hướng tới đích chung dù mỗi người có chuyên môn vật lý, hoá học, sinh học... khác nhau ■

Tài liệu tham khảo

- [1] Th. Andreev, N.Q. Liem, Y. Hori, E. Monroy, B. Gayral, M. Tanaka, O. Oda, Le Si Dang and B. Daudin (2005) *Appl. Phys. Lett.* 87, 021906. Eu locations in Eu-doped InGaN/GaN quantum dots.
- [2] Thomas Andreev, Nguyen Quang Liem, Yuji Hori, Mitsuhiro Tanaka, Osamu Oda, Daniel Le Si Dang, Bruno Daudin (2006) *Phys. Rev. B* 73, 195203. Optical transitions in Eu³⁺ ions in GaN:Eu grown by molecular beam epitaxy.
- [3] Thomas Andreev, Nguyen Quang Liem, Yuji Hori, Mitsuhiro Tanaka, Osamu Oda, Daniel Le Si Dang, Bruno Daudin, Bruno Gayral (2006) *Phys. Rev. B* 74, 155310. Optical study of excitation and de-excitation of Tm in GaN quantum dots.
- [4] U.T.D. Thuy, N.Q. Liem, D.X. Thanh, M. Protière, P. Reiss (2007) *Appl. Phys. Lett.* 91, 241908. Optical transitions in polarized CdSe, CdSe/ZnSe, and CdSe/CdS/ZnS quantum dots dispersed in various polar solvents.
- [5] Nguyễn Quang Liêm (2011) sách chuyên khảo "Chấm lượng tử bán dẫn CdSe, CdTe, InP và CuInS₂: chế tạo, tính chất quang và ứng dụng", NXB Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, ISBN: 978-604-913-029-8.
- [6] Dieu Thuy Ung Thi, Kim Chi Tran Thi, Thu Nga Pham, Duc Nghia Nguyen, Duy Khang Dinh and Quang Liem Nguyen (2012) *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 3, 043001. CdTe and CdSe quantum dots: synthesis, characterizations and applications in agriculture.
- [7] U.T.D. Thuy, P. Reiss, N.Q. Liem (2010) *Appl. Phys. Lett.* 97, 193104. Luminescence properties of In(Zn)P alloy core/ZnS shell quantum dots.
- [8] U.T.D. Thuy, P.T. Thuy, N.Q. Liem, L. Li, P. Reiss (2010) *Appl. Phys. Lett.* 96, 073102. Comparative photoluminescence study of close-packed and colloidal InP/ZnS quantum dots.
- [9] 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 (2013) *Tạp chí Khoa học và Công nghệ* 51 (2A) 1-18. Vật liệu quang điện tử bán dẫn nano: chế tạo, tính chất quang và ứng dụng.
- [10] L. Li, T. J Daou, I. Texier, T.T.K. Chi, N.Q. Liem, P. Reiss (2009) *Chem. Mater.* 21, 2422-2429. Highly Luminescent CuInS₂/ZnS Core/Shell anocrystals: Cd-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging.
- [11] Ung Thi Dieu Thuy, Pham Song Toan, Tran Thi Kim Chi, Dinh Duy Khang and Nguyen Quang Liem, (2010) *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 1, 045009. CdTe Quantum Dots for an Application in the Life Sciences.
- [12] Hoa N.T., Thuy U.T.D., Hien V.T., Chi T.T.K., Quyen D.V., Khang D.D. and Liem N.Q. (2012) *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 3, 035014. Fluorescence biosensor based on CdTe quantum dots for specific detection of H5N1 avian influenza virus.
- [13] Thi Hiep Nguyen, Thu Loan Nguyen, Thi Dieu Thuy Ung and Quang Liem Nguyen (2013) *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 4, 025002. Synthesis and characterization of nano-CuO and CuO/TiO₂ photocatalysts.
- [14] U.T.D. Thuy, N.Q. Liem, Christopher M.A. Parlett, Georgi M. Lalev, Karen Wilson (2014) *Catalysis Communications* 44, 62-67. Synthesis of CuS and CuS/ZnS core/shell nanocrystals for photocatalytic degradation of dyes under visible light.
- [15] U.T.D. Thuy and N.Q. Liem (2011) *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2, 045003. Synthesis, structural and photocatalytic characteristics of nano-Cu_{2-x}Se.
- [16] U.T.D. Thuy, N.Q. 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.
- [17] Thuy U.T.D., Huyen T.T.T., Liem N.Q., Reiss P. (2008) *Materials Chem. Phys.* 112, 1120. Low temperature synthesis of InP nanocrystals.
- [18] U.T.D. Thuy, A. Maurice, N.Q. Liem, P. Reiss (2013) *Dalton Trans.* 42, 12606-12610. Europium doped In(Zn)P/ZnS colloidal quantum dots.
- [19] Tran Thi Kim Chi, Ung Thi Dieu Thuy, Nguyen Quang Liem, Man Hoai Nam, and Do Xuan Thanh (2008) *J. Korean Phys. Society* 52, 1510-1513. Temperature-dependent Photoluminescence and Absorption of CdSe Quantum Dots Embedded in PMMA.
- [20] Thi Thuy Pham, Thi Kim Chi Tran, and Quang Liem Nguyen, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2 (2011) 025001. Temperature-dependent photoluminescence study of InP/ZnS quantum dots.
- [21] Weon-Sik Chae, Thi Dieu Thuy Ung and Quang Liem Nguyen (2013) *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 4, 045009. Time-resolved photoluminescence and photostability of single semiconductor quantum dots.
- [22] Liem N.Q., Phuong L.Q., Chi T.T.K., Thuy U.T.D., Thanh D.X. (2008) *J. Korean Phys. Society* 53, 1570. Polarization of colloidal CdSe quantum dots.
- [23] Chi T.T.K., Chinh V.D., Thuy U.T.D., Yen N.H., Hai N.N., Cao D.T., Nga P.T., and Liem N.Q. (2012) *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 3, 035080. Fabrication of fluorescence-based biosensors from functionalized CdSe and CdTe quantum dots for pesticide detection.