

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC

VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU

NGUYỄN NGỌC HẢI

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC NANO
TINH THỂ BÁN DẪN CẤU TRÚC NHIỀU LỚP
CdSe/ZnSe/ZnS, ĐƯỢC CHỨC NĂNG HÓA BỀ MẶT NHẪM
ỨNG DỤNG CHẾ TẠO CẢM BIẾN HUỖNH QUANG
XÁC ĐỊNH MỘT SỐ LOẠI THUỐC TRỪ SÂU**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU

HÀ NỘI- 2015

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC

VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU

NGUYỄN NGỌC HẢI

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC NANO
TINH THỂ BÁN DẪN CẤU TRÚC NHIỀU LỚP
CdSe/ZnSe/ZnS, ĐƯỢC CHỨC NĂNG HÓA BỀ MẶT NHẪM
ỨNG DỤNG CHẾ TẠO CẢM BIẾN HUỖNH QUANG
XÁC ĐỊNH MỘT SỐ LOẠI THUỐC TRỪ SÂU**

Chuyên ngành: Vật liệu điện tử

Mã số: 62440123

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. GS. TS. Đào Trần Cao

2. PGS. TS. Phạm Thu Nga

HÀ NỘI- 2015

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của GS. TS. Đào Trần Cao và PGS. TS. Phạm Thu Nga. Các số liệu, kết quả trong luận án là trung thực và chưa được ai công bố trong bất cứ công trình nào khác.

Tác giả luận án

Nguyễn Ngọc Hải

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin được gửi lời cảm ơn sâu sắc nhất tới GS. TS. Đào Trần Cao và PGS. TS. Phạm Thu Nga, những người thầy đã nhiệt tình hướng dẫn và giúp đỡ tôi hoàn thành những nội dung nghiên cứu của luận án này.

Tôi xin chân thành cảm ơn GS. TS. Nguyễn Quang Liêm, Viện trưởng Viện Khoa học Vật liệu, PGS. TS. Nguyễn Xuân Nghĩa, PGS. TS. Phạm Hồng Dương, PGS. TS. Vũ Đình Lãm đã đồng viên, góp ý, giúp đỡ tôi trong quá trình học tập và nghiên cứu tại Viện khoa học Vật liệu; Tôi xin gửi lời cảm ơn PGS. TS. Lê Văn Vũ, Giám đốc Trung tâm Khoa học Vật liệu, thuộc Khoa Vật lý, trường Đại học Khoa học tự nhiên; TS. Đỗ Hùng Mạnh, phòng Vật lý vật liệu từ siêu dẫn, Viện Khoa học Vật liệu; TS. Lê Thị Kim Oanh, Cục BTVT, Bộ NN&PTNT. GS. Agnès Maître, TS. Laurent Coolen và cộng sự, Viện Khoa học về Nano Paris (INSP), Đại học Pierre và Marie Curie & CNRS, Pháp. GS. Hanjo Lim (ĐH Ajou, Hàn quốc), GS. Yong-Hoon Cho và cộng sự, Viện Khoa học và công nghệ tiên tiến Hàn Quốc (KAIST) đã giúp tôi thực hiện một số phép đo các mẫu nghiên cứu.

Tôi xin chân thành cảm ơn TS. Vũ Đức Chính, ThS. Nguyễn Hải Yến, TS. Ứng Thị Diệu Thúy, TS. Trần Thị Kim Chi, ThS. Dương Thị Giang và các anh, chị phòng Vật liệu và ứng dụng quang sợi, Vật liệu quang điện tử, Phát triển thiết bị và phương pháp phân tích, Thiết bị khoa học Cooperman và Vật liệu vô cơ đã luôn giúp đỡ tôi trong việc thực hiện đề tài này.

Tôi xin cảm ơn Sở GD&ĐT Quảng Ninh, trường THPT Hoàng Quốc Việt đã tạo điều kiện, hỗ trợ tôi về thời gian và kinh phí để tôi được học tập và nghiên cứu.

Tôi xin gửi lời cảm ơn tới gia đình, người thân và bạn bè đã đồng viên và giúp đỡ tôi trong suốt thời gian vừa qua.

Tác giả luận án

Nguyễn Ngọc Hải

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

τ	: thời gian sống phát xạ
a.u.	: đơn vị tùy định
AChE	: acetylcholinesterase
AET	: 2-aminoethanethiol
Acceptor	: chất nhận
ATCh	: acetylthiocholine
Donor	: chất cho
FE-SEM	: kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường
FWHM	: độ bán rộng phổ
HDA	: hexadecylamine
M	: mol/lít
ML	: đơn lớp
MPA	: 3 - mercaptopropionic acid
MPS	: mercaptopropyltris(methoxy)silane
nm	: nano mét
OP	: organophosphorus
PMMA	: poly(methyl methacrylate)
ppm	: phần triệu
ppb	: phần tỉ
<i>QY</i>	: hiệu suất lượng tử huỳnh quang
TCh	: thiocholine
TEM	: kính hiển vi điện tử truyền qua
TEOS	: tetraethyl orthosilicate
TMAH	: tetramethylammonium hydroxide trong methanol
(TMS) ₂ S	: hexamethyl disilthiane
TOP	: trioctylphosphine
TOPO	: trioctylphosphine oxide

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
1. Mục tiêu nghiên cứu	6
2. Phương pháp nghiên cứu	6
Chương 1: TỔNG QUAN VỀ NANO TINH THỂ BÁN DẪN VÀ CẢM BIẾN SINH HỌC HUỖNH QUANG	9
1.1. Giới thiệu chung về nano tinh thể bán dẫn	9
1.1.1. Các chế độ giam giữ điện tử, lỗ trống và tính chất quang của QD	13
1.1.2. Các chuyển dời quang học	17
1.1.3. Tính chất hấp thụ ánh sáng của chấm lượng tử	19
1.1.4. Chuyển dời tái hợp phát xạ của cặp điện tử - lỗ trống.....	20
1.1.5. Hiệu suất lượng tử của các chấm lượng tử.....	22
1.1.6. Thời gian sống của exciton trong chấm lượng tử.....	22
1.1.7. Mối liên quan giữa hiệu suất lượng tử và thời gian sống huỳnh quang ..	24
1.2. Chấm lượng tử bán dẫn cấu trúc lõi/vỏ đa lớp	25
1.2.1. Chấm lượng tử bán dẫn hai thành phần CdSe/ZnS và CdSe/ZnSe/ZnS.....	25
1.2.2. Chấm lượng tử ba thành phần CdZnSe/ZnS	27
1.2.3. Tính chất quang phụ thuộc kích thước của QD bán dẫn hai và ba thành phần	28
1.2.4. Nhấp nháy huỳnh quang của chấm lượng tử hai và ba thành phần.....	29
1.3. Giới thiệu chung về cảm biến huỳnh quang dựa trên chấm lượng tử	32
1.3.1. Cấu tạo cảm biến huỳnh quang dựa trên QD và enzyme.....	34
1.3.2. Nguyên lý hoạt động của cảm biến huỳnh quang dựa trên QD và enzyme để phát hiện thuốc trừ sâu.....	39
1.3.3. Cơ chế truyền năng lượng trong cảm biến huỳnh quang.....	41
Kết luận chương 1	43
Chương 2: PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ CẤU TRÚC NHIỀU LỚP VÀ CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM	44
2.1. Phương pháp chế tạo chấm lượng tử CdSe/ZnSe/ZnS	44

2.1.1. Chuẩn bị các dung dịch tiền chất.....	44
2.1.2. Phương pháp chế tạo chấm lượng tử lõi CdSe.....	45
2.1.3. Phương pháp bọc lớp đệm ZnSe lên lõi CdSe.....	46
2.1.4. Phương pháp bọc lớp vỏ ZnS lên CdSe/ZnSe.....	47
2.2. Phương pháp chế tạo chấm lượng tử ba thành phần CdZnSe/ZnS	48
2.2.1. Phương pháp chế tạo chấm lượng tử CdZnSe.....	48
2.2.2. Phương pháp bọc vỏ ZnS cho QD lõi CdZnSe	51
2.3. Một số kỹ thuật thực nghiệm nghiên cứu cấu trúc và tính chất quang của chấm lượng tử.....	52
2.3.1. Xác định hình dáng và kích thước của chấm lượng tử bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)	52
2.3.2. Xác định pha tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.....	53
2.3.3. Phân tích thành phần nguyên tố bằng phổ tán sắc năng lượng EDS.....	55
2.3.4. Phương pháp đo phổ hấp thụ.....	55
2.3.5. Xác định kích thước và nồng độ của các chấm lượng tử.....	57
2.3.6. Phương pháp ghi phổ huỳnh quang.....	58
2.3.7. Phép đo hiệu suất lượng tử của chấm lượng tử.....	60
2.3.8. Phép đo huỳnh quang tắt dần và thời gian sống huỳnh quang.....	61
Kết luận chương 2	62
Chương 3: CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ BÁN DẪN HAI VÀ BA THÀNH PHẦN CẤU TRÚC NHIỀU LỚP	63
3.1. Các tính chất của chấm lượng tử bán dẫn hai thành phần	63
3.1.1. Hình thái và cấu trúc tinh thể của chấm lượng tử CdSe/ZnSe/ZnS.....	63
3.1.2. Tính chất hấp thụ và huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe/ZnSe/ZnS....	66
3.1.3. Thời gian sống phát xạ exciton của QD CdSe/ZnS và CdSe/ZnSe/ZnS ở nhiệt độ 300K.....	73
3.1.4. Hiện tượng nhấp nháy huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe/ZnSe/ZnS.....	76

3.2. Các tính chất của chấm lượng tử bán dẫn ba thành phần	78
3.2.1. <i>Hình dạng và cấu trúc của các nano tinh thể CdZnSe/ZnS</i>	79
3.2.2. <i>Tính chất hấp thụ và huỳnh quang của chấm lượng tử CdZnSe/ZnS</i>	83
3.2.3. <i>Huỳnh quang tắt dần và nhấp nháy huỳnh quang của chấm lượng tử CdZnSe/ZnS</i>	83
Kết luận chương 3	86
Chương 4: CHẾ TẠO CẢM BIẾN SINH HỌC SỬ DỤNG CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ CẤU TRÚC NHIỀU LỚP ĐƯỢC CHỨC NĂNG HÓA	87
4.1. Biến đổi bề mặt các chấm lượng tử bằng MPA	87
4.2. Chức năng hóa bề mặt các chấm lượng tử bằng SA	91
4.3. Phương pháp gắn enzyme AChE lên QD-SA	92
4.4. Ảnh hưởng của ATCh lên huỳnh quang của QD	93
4.4.1. <i>Qui trình chế tạo ATCh</i>	93
4.4.2. <i>Khảo sát sự ảnh hưởng của ATCh và AChE lên huỳnh quang của QD</i>	93
4.5. Ảnh hưởng của thuốc trừ sâu lên huỳnh quang của QD	94
4.6. Ảnh hưởng của độ pH lên huỳnh quang của QD	96
Kết luận chương 4	99
Chương 5: SỬ DỤNG CẢM BIẾN SINH HỌC HUỖNH QUANG CHẾ TẠO TỪ CHẤM LƯỢNG TỬ ĐỂ XÁC ĐỊNH DƯ LƯỢNG MỘT SỐ LOẠI THUỐC TRỪ SÂU	100
5.1. Giới thiệu chung về thuốc trừ sâu sử dụng trong luận án	100
5.1.1. <i>Giới thiệu chung và phân loại thuốc trừ sâu</i>	101
5.1.2. <i>Thuốc trừ sâu parathion metyl</i>	102
5.1.3. <i>Thuốc trừ sâu trichlorfon</i>	102
5.1.4. <i>Thuốc trừ sâu carbosulfan</i>	103
5.1.5. <i>Thuốc trừ sâu acetamiprid</i>	103
5.1.6. <i>Thuốc trừ sâu cypermethrin</i>	104
5.1.7. <i>Thuốc trừ sâu abamectin</i>	104

5.2. Kết quả khảo sát về cường độ huỳnh quang của các cảm biến chế tạo từ QD khi nồng độ thuốc trừ sâu thay đổi.....	104
5.2.1. Qui trình chung để ghi phổ huỳnh quang của cảm biến đã chế tạo.....	104
5.2.2. Huỳnh quang của cảm biến chế tạo từ QD CdSe/ZnS.....	107
5.2.3. Huỳnh quang của cảm biến chế tạo từ QD CdSe/ZnSe/ZnS	109
5.2.4. Huỳnh quang của cảm biến chế tạo từ QD CdZnSe/ZnS.....	112
5.2.5. Sự thay đổi của cường độ huỳnh quang của cảm biến theo thời gian.....	116
5.2.6. So sánh huỳnh quang của cảm biến chế tạo từ một số loại QD khác.....	119
5.3. Kết quả sử dụng cảm biến đã chế tạo phát hiện dư lượng thuốc trừ sâu trên lá chè.....	124
Kết luận chương 5	126
KẾT LUẬN	127
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CÔNG BỐ KẾT QUẢ CỦA LUẬN ÁN.....	129
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	132

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1.	Các tính chất và bán kính Bohr a_B của một số loại bán dẫn khối.....	16
Bảng 1.2.	Bốn loại lực tương tác chính trong các hệ phân tử và sinh học	41
Bảng 3.1.	Hiệu suất lượng tử của một số mẫu QD CdSe đã chế tạo	77
Bảng 3.2.	Thời gian sống của một số mẫu CdSe đã chế tạo.....	77
Bảng 3.3.	Thành phần nguyên tố được phân tích bằng EDS của một số mẫu QD ...	82
Bảng 5.1.	Các thuốc trừ sâu đã sử dụng trong thực nghiệm luận án.	101
Bảng 5.2.	Tỉ lệ biến đổi cường độ huỳnh quang tương đối I/I_0	114
Bảng 5.3.	Thuốc trừ sâu thương phẩm thử nghiệm trên lá chè.....	124
Bảng 5.4.	Sự giảm cường độ huỳnh quang và dư lượng thuốc trừ sâu Motox và Tungatin.....	126