



## Chùm lông và giếng lông

Những hạt vật chất nhỏ như hạt kim loại có thể nhìn thấy bằng mắt (kích thước  $\sim 1 \text{ mm}^3$ ) vẫn còn có những định nghĩa liên tục vì sự nguyên tử của chúng còn rất lớn. Thậm chí, một hạt có thể tích  $1 \mu\text{m}^3$  chỉ có thể nhìn thấy qua kính hiển vi có độ phóng đại  $10^{10}$  (10 tỷ) nguyên tử. Các số liệu này cho biết định nghĩa về chúng không khác gì hạt kích thước  $\text{mm}^3, \text{cm}^3$ . Vì vậy, các tính chất  $1 \mu\text{m}^3$  vẫn là tính chất khối (bulk properties). Nhưng tính chất thu nhỏ, môi trường khác biệt nguyên tử nanomet. Giả sử bạn có một hạt kim loại hình lập phương có cạnh dài 5 nm (nanomet) có thể tích  $125 \text{ nm}^3$ , hạt kim loại sẽ chứa trên dưới 1.000 nguyên tử. Hạt nguyên tử của chúng này và các số 1.000 như là gia tăng khoảng cách giữa các bề mặt định nghĩa. Nói một cách khác, định nghĩa về chúng không còn như một quy tắc sách dày mà trở thành những trang giấy rời rạc. Sự "liên tục" của định nghĩa bị hiểu nhầm tính chất tiêu biểu bị mất và chúng thay thế bằng những bề mặt định nghĩa riêng biệt khi vật chất tiến về nguyên tử nanomet. Tagi này là sự "kìm tỏa định nghĩa" (quantum confinement) hay là sự lượng tử hóa năng lượng trong một không gian nhỏ. Thời gian của định nghĩa của Newton dựa vào thời gian của các hạt lượng tử. Và trong cái thời gian này vật lý trở nên "thiên nhiên lượng tử" kích thước nano và cho ta biết bao điều đáng thú vị.

Hiểu rõ sự lượng tử hóa năng lượng trong một không gian nhỏ ta hãy xem áp dụng phần Ph 1 của bài toán "giếng lượng tử" (quantum well) của phương trình sóng Schrödinger. Trong bài toán này, khi kích thước tiến đến một trật tự của nguyên tử không còn là một đại lượng liên tục mà những mức rời rạc thì phần cao. "Cái giếng" thì trở thành hình nhô của nguyên tử mà định nghĩa tìm kiếm trong vòng của nguyên tử. Những giếng "cái giếng" của nguyên tử. Phần này là bài toán định nghĩa cho ra một kết quả quan trọng tóm tắt bằng công thức sau (Ph 1 c),

$$E = n^2 h^2 / 8ma^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

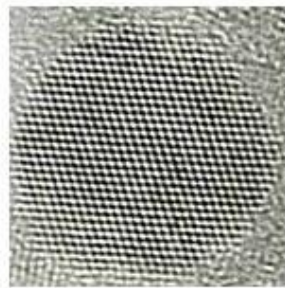
Trong đó E là năng lượng bề mặt, h là hằng số Planck, m là khối lượng định nghĩa và a là chiều dài giếng lượng tử hay chiều dài lượng tử.

Trong phương trình sóng Schrödinger và với định nghĩa của bài toán "giếng lượng tử", các nhà khoa học đã nghĩ ra cái giếng lượng tử theo sự biến đổi của thời gian.

những "nguyên tử" nhân tạo. "Nguyên tử" này thực là chấm lượng tử (quantum dot). Thu thập nghe hơi lạ tại những nó rất công nghệ và chính xác trong việc định hình đúng và chắc chắn của nó. "Chấm lượng tử" biểu hiện một vài tính chất như những nguyên tử của các quy luật lượng tử. Trên thực tế, chấm lượng tử là các hạt nano chứa vài nguyên tử đến vài ngàn nguyên tử có thể sắp xếp thành hình thể dung dịch colloid. Chấm lượng tử cũng có thể được kích hoạt phát quang. Cường độ phát quang của chấm lượng tử cũng tùy thuộc vào trục khe dẫn. Những khác biệt về tính chất vật lý của chấm lượng tử phát ra những màu sắc khác nhau bằng cách thay đổi kích thước của nó. Những phân tử hấp thụ thích hợp khác biệt trong sự phát quang giữa vật lý của hạt nano (chấm lượng tử).

## 6. Hạt nano bán dẫn: sự phát huỳnh quang

Nghiên cứu về chấm lượng tử dạng tinh thể (Hình 4) hay trong dung dịch huỳnh quang phù hợp để xuất phát từ việc chuyển đổi pin mặt trời trong việc gia tăng hiệu suất biến đổi năng lượng mặt trời sang điện năng. Kể từ năm 1986, nghiên cứu về chấm lượng tử gia tăng mạnh mẽ và cho đến năm 2005 đã có gần 2.000 bằng sáng chế (patent) cho các ứng dụng của chấm lượng tử. Vào thập niên 90 của thế kỷ trước, các nhà khoa học tại MIT và Nga phát hiện các tinh thể nano bán dẫn phát ra những màu ánh sáng khác nhau tùy vào kích thước của nó. Những nguyên tử của kích thước vào sự phát quang của vật lý nano liên quan làm gia tăng cái kỳ bí của thế giới nano.



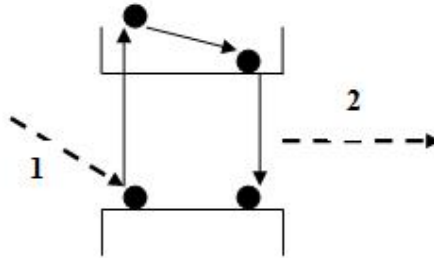
Hình 4: Hình ảnh chấm lượng tử (tinh thể nano) silicon.

Mỗi chấm có đường kính 7 nm và chứa 50-70 nguyên tử silicon

(Nguồn: Dr. Arthur Nozik, National Renewable Energy Laboratory, Boulder, Colorado, Mỹ).

Sự phát huỳnh quang (fluorescence) là hiện tượng xảy ra khi ta dùng sóng điện từ (quang tử) kích hoạt một vật lý, và hiện tượng vật lý này đã biến đổi hóa trị xuyên qua khe dẫn lên dải dẫn gián đoạn năng lượng cao hơn (Hình 5). Sóng kích hoạt thực là sóng mang năng lượng cao như tia tử ngoại hay ánh sáng màu xanh. Điện năng cao vốn không nên lúc nào cũng mu ntr li ch n c có ngl ng th p. Khi i n t tr li d i hóa tr , s phát quang x y ra (Hình 5). Cũng giống như sự phát quang của các

(Hình 3), ánh sáng phát quang có những tính chất khác nhau về vị trí khe đi. Trạng thái khác nhau sẽ cho màu sắc khác nhau.



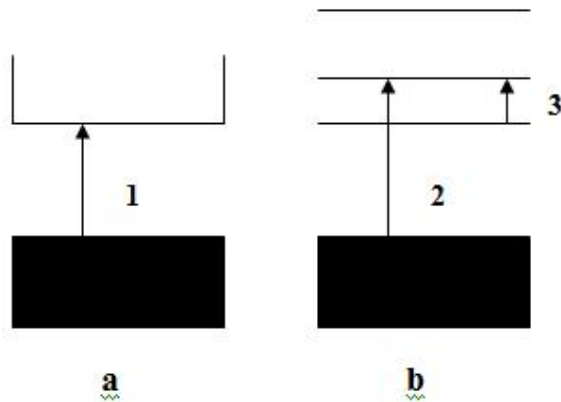
Hình 5: Cấu trúc của các phát huỳnh quang.

(1): Sóng kích hoạt; (2): Sóng phát ra; ( ) : điện tử.

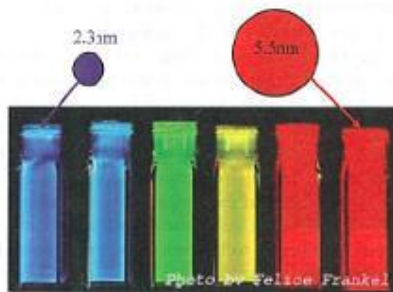
Sự phát huỳnh quang của dung dịch colloid hạt nano bán dẫn CdSe (cadmium selenide) là một thí dụ về những tính chất hóa học khác nhau trên các chất phát quang. Dung dịch colloid của hạt nano CdSe có khả năng phát huỳnh quang khác nhau. Sự thay đổi khe đi của các hạt nano CdSe do sự biến đổi của bán kính hạt có thể khảo sát qua công thức sau,

$$\Delta E = E_{gap} + E_{quantum}$$

$\Delta E$  là khe đi của hạt nano,  $E_{gap}$  là khe đi của trạng thái khối (= 1,74 eV) và  $E_{quantum}$  là năng lượng do hiệu ứng giam giữ (Hình 6). Hình 7 cho thấy sự thay đổi màu của dung dịch colloid CdSe từ màu xanh sang màu đỏ khi bán kính hạt gia tăng từ 2,3 đến 5,5 nm. Màu phát quang của các hạt nano khác nhau vài nanomet là màu ánh sáng thay đổi. Liên hệ với các phương trình sóng Schrödinger cho ta thấy rõ điều này. Khi bán kính hạt tăng gấp đôi,  $E_{quantum}$  tăng gấp bốn (công thức 4, Phần 1 c). Vì năng lượng khá cao, quá trình tổng hợp hạt nano đòi hỏi những kỹ thuật kích thước chính xác cho một màu sắc phát quang nhất định.



Hình 6: Khe dải năng lượng của (a) trạng thái khối và (b) hạt nano; (1):  $E_{gap}$ ; (2):  $\Delta E$  và (3):  $E_{quantum}$ . DE có thể gia giảm tùy vào  $E_{quantum}$  do số kích thước kích thích (xem chi tiết trong bài).



Hình 7: Kích thước CdSe giảm từ 5,5 nm đến 2,3 nm (từ phải sang trái) khi nó phát huỳnh quang của dung dịch nó thay đổi từ màu đỏ đến màu xanh bao phủ toàn bộ phổ ánh sáng thấy được [10].

Có một số sản phẩm thương mại của hạt nano được hòa tan vào môi trường polymer trong suốt. Trong trường hợp này, hạt nano trong polymer sẽ phát ra các loại ánh sáng khác nhau và cho ta hiệu suất phát huỳnh quang. Các nguyên tử neon thay thế nguyên tử gia đình, nguyên tử tia tử ngoại được dùng trong đèn huỳnh quang hạt nano kích hoạt các ion của hạt. Loại đèn này gọi là quy trình công nghệ kỹ thuật đèn LED bán dẫn màu. Các màu sắc khác nhau phát quang khác nhau, đèn LED bán dẫn màu violet có khe dải năng lượng khác nhau. Vì vậy, hạt nano dùng công nghệ bán dẫn violet và chúng thay thế kích thước. Đèn LED rất khó phát ra ánh sáng xanh và nhất là ánh sáng trắng. Đèn huỳnh quang hạt nano có thể vượt qua trở ngại này. Các nhà khoa học tại Sandia National Laboratories thuộc Bộ Năng lượng Mỹ (Department of Energy) đã chế tạo thành công đèn huỳnh quang phát ánh sáng trắng bằng cách trộn hạt nano có kích thước khác nhau phát ra ánh sáng đỏ, xanh lá cây, xanh. Tổng hợp ba loại màu này sẽ cho ra ánh sáng

trng (Hình 8). Kỹ thuật quan trọng trong quá trình chế tạo đèn huỳnh quang hạt nano là cần phải tránh sự kết tụ của hạt nano, vì khi có sự kết tụ xảy ra, đèn kính gia tăng làm giảm tính nano bình thường và vì vậy hiệu suất màu sẽ giảm sút. Một thông tin gần đây [11] cho biết rằng than nano - một vật liệu thân thiện và an toàn - khi được kết thành những cấu trúc nên chúng làm tăng phát quang khi kích hoạt bởi tia tử ngoại nhờ hiệu ứng giam giữ điện tử.



Hình 8: Đèn phát huỳnh quang màu xanh (trái) và màu tím (phải) chế tạo tại Sandia National Laboratories (Mỹ).  
(Nguồn: <http://www.physlink.com/News/071403QuantumDotLED.cfm>)

Đèn huỳnh quang hạt nano phát ánh sáng trắng hiện nay vẫn là một tài nguyên quan trọng nhằm mở ra lối đi mới cho các loại LED trên thị trường, vì chúng mãi mãi hóa đèn huỳnh quang hạt nano mở ra một triển vọng mới mẻ hay chế tạo màn hình TV vẫn còn nhiều khó khăn và tùy thuộc vào cách tiếp cận các hạt nano có kích thước gần nhau và cách hòa lẫn chúng vào các vật liệu nền không có sự kết tụ ngoài ý muốn.

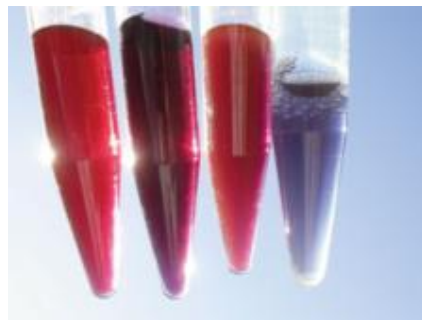
## 7. Hạt nano kim loại vàng: plasmon và sự phát huỳnh quang

Từ buổi bình minh của lịch sử loài người, vàng có thể nói là báu vật của nhân loại. Hơn 3.000 năm trước, tại Ai Cập và Trung Quốc con người đã ý thức rằng vàng là kim loại quý, nên bắt đầu khai thác, gia công vàng tạo ra các trang sức quý giá và xem như một thứ chỉ dành cho tầng lớp thượng lưu. Giá trị vật chất hay kinh tế của vàng cho đến ngày hôm nay vẫn không có gì thay đổi, nhưng trong nền công nghệ nano hiện đại với những tiến bộ đáng quan trọng của hạt nano vàng trong quang học, quang điện và y học, vàng nano có lẽ còn quý giá hơn vàng khi trên quan tâm đến những ứng dụng sinh học cho cuộc sống và hạnh phúc con người.

Trên thực tế, trong các ứng dụng quang học hay quang điện, vàng hiệu dụng cho lắm thì chỉ dùng làm gương phản chiếu, kể cả xem như là "bể bơi".

Tuy nhiên, vàng nano cho con người một lĩnh vực nghiên cứu và ứng dụng hoàn toàn mới. Khi sóng ánh sáng tác động lên hạt nano vàng, tùy vào kích thước hạt sóng ánh sáng (1) có tác động sóng tuân theo hiệu ứng "cộng hưởng plasmon" của các hạt nano vàng và (2) có tác động khi kích thước hạt nano vàng nhỏ hơn 2 nm và sẽ phát huỳnh quang xảy ra tuân theo qui luật lượng tử như hạt bán dẫn CdSe. Chúng ta hãy cùng tìm hiểu hai trường hợp thú vị này.

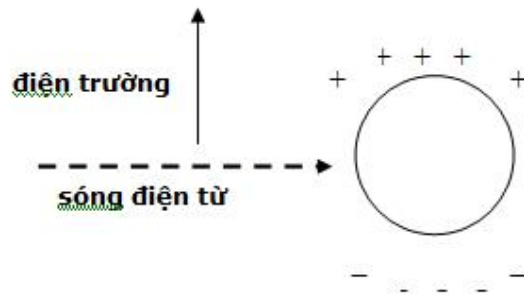
Hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt của kim loại là sự dao động tập thể của các electron tự do. Đây chính là nguyên nhân của sự bóng loáng bề mặt, truyền ánh sáng và truyền nhiệt của kim loại. Khi kim loại như vàng và bạc được chế tạo thành hạt nano, hạt nano không còn màu vàng hay bạc "chết" nữa mà phát ra nhiều màu sắc khác nhau tùy vào kích thước và hình dạng (Hình 9). Hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt này đang được ứng dụng trong cuộc sống hàng ngày. Hai chiếc nhẫn vàng được chế tạo và gia công thành một chiếc nhẫn thông thường thì vẫn là chiếc nhẫn màu vàng. Thế nhưng, màu sắc của hạt nano vàng và bạc được dùng để nhuộm quần áo cũng như La Mã áp dụng vào thời kỳ 4. Người ta còn pha chế hạt nano vàng với tinh thể làm kính màu "ruby" trang trí cho các thánh đường. Một chiếc nhẫn nano vàng đã được áp dụng vào năm 1.700 năm, sự kiện màu sắc của hạt nano vàng được làm sáng tỏ vào năm 1908 bởi nhà khoa học Đức, Gustav Mie, qua lý thuyết dựa trên phương trình sóng ánh sáng của Maxwell cho bài toán về sự phân tán và tán xạ của sóng trên bề mặt của các hạt hình cầu. Vì vậy, sự hiện tượng màu sắc của hạt nano vàng có thể được giải thích bằng các hiện tượng nanomet không trực tiếp liên quan đến sự lượng tử hóa năng lượng vì sóng ánh sáng tác động lên hạt nano không phải là một trường mang tính sóng cổ điển lý thuyết dựa trên phương trình Maxwell.



Hình 9: Sự thay đổi màu sắc của hạt nano vàng các kích thước khác nhau (Nguồn: Dr. Michael Cortie, University of Technology, Sydney, Australia).

Màu vàng quen thuộc của vàng là sự hấp thụ ánh sáng màu xanh của phần mặt trước và phát ra màu vàng. Nhưng khi vàng được chế tạo thành hạt nano kích thước nhỏ hơn bước sóng của vùng ánh sáng thấy được (400 - 700 nm), theo Mie hiện tượng "cộng hưởng plasmon bề mặt" (surface plasmon resonance, SPR) xảy ra. Đây là do tác động của ánh sáng tới các hạt nano (ánh sáng) vào các hạt nano trên bề mặt của hạt nano. Hiện tượng làm phân cực hạt,

điện từ và mặt phẳng tạo ra hai vùng, vùng mang điện tích âm và vùng mang điện tích dương (Hình 10). Vì bản chất sóng nên điện trường dao động làm cho sự phân cực biến đổi theo thời gian. Sự dao động này cũng là "plasmon". Các điện tích trên bề mặt theo sự dao động lúc âm lúc dương theo nhịp điệu và ngược lại trong một kích thước và hình dạng thích hợp của hạt nano, dao động (tần số) của các điện tích sẽ trùng hợp với dao động của vùng ánh sáng nào đó. Sự cộng hưởng xảy ra và vùng ánh sáng này sẽ bị các hạt nano hấp thụ. Đây là một hiện tượng đặc biệt cho vàng và bạc nhưng không thấy các kim loại khác như sắt, bạch kim hay palladium.



Hình 10: Sự phân cực điện từ bề mặt của hạt nano do tương tác của sóng điện từ.

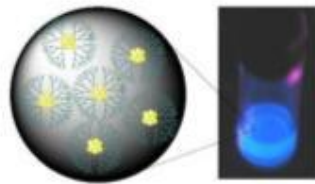
SPR có bước sóng hấp thụ trong khoảng 520 nm (sóng màu xanh) và ít bị ảnh hưởng của kích thước hạt trong phạm vi từ 9 đến 22 nm (Bảng 2). Các hạt nano hấp thụ ánh sáng xanh sẽ hiện thị màu đỏ. Khi nhìn li kính "ruby" mà các nhân viên chốt ở trạm y tế miễn dịch, ta nhận ra ngay những hạt nano vàng đặc biệt theo phương thức truy cập có kích thước 9 - 22 nm. Khi hạt càng lớn thì bước sóng hấp thụ có bước sóng dài hơn và khi kích thước 99 nm, hấp thụ sóng màu vàng (bước sóng 575 nm) và hiện thị màu xanh.

Bảng 2: Sự phân cực của điện từ do tương tác của sóng điện từ [13].

Đường kính hạt (nm)	Bước sóng hấp thụ (nm)
9	517
15	520
22	521
48	533
99	575

Với mặt sáng kích thước nano, một nhóm nghiên cứu tại Rice University (Mỹ) [14] đã phủ vàng lên hạt nano silica (thủy tinh) tạo nên vỏ nano vàng (nanoshell). Khi chiếu ánh sáng hồng ngoại qua kính hiển vi silica có vỏ nano vàng 210 nm và độ dày của vỏ nano vàng làm di chuyển bước sóng cộng hưởng SPR về vùng tia cực hồng ngoại (bước sóng 800 - 2.200 nm). Phương pháp phủ vàng lên hạt thủy tinh silica tạo ra một vật liệu lai với khả năng hấp thụ ánh sáng hồng ngoại về phía vùng phổ cận hồng ngoại bước sóng dài hơn vùng hồng ngoại, tần số sóng terahertz, vì vậy, nhà nghiên cứu đang tập trung trong công nghệ truyền thông. Trong dòng nghiên cứu này, tiềm năng ứng dụng của loại hạt nano lai trong các ứng dụng quang học như vô hạn.

Hiện tượng SPR sẽ biến mất khi vật liệu trở lại trạng thái khô. Khi các hạt nano vàng có kích thước nhỏ hơn 100 nanomet, màu vàng quy định nguyên thủy của kim loại vàng sẽ xuất hiện trở lại. Ngược lại, hiện tượng SPR cũng biến mất khi hạt nano nhỏ hơn 2 nm. Về nguyên nhân này, ta đi vào thí nghiệm. Khi chiếu ánh sáng hồng ngoại qua bán dẫn như CdSe và ZnS, chúng sẽ phát ra ánh sáng (quang phát). Nhóm của giáo sư Robert Dickson (Georgia Institute of Technology, Mỹ) đã tạo ra hạt nano (chấm lượng tử) vàng với kích thước chính xác là 5, 8, 13, 23 và 31 nguyên tử [15]. Đây là hạt phát huỳnh quang trong ống chùm 31 nguyên tử có vỏ kính như hạt nhỏ hơn 1 nm. Hạt nano này có xu hướng hòa tan trong nước. Trong dung dịch nước, theo thời gian kích thước hạt nhỏ dần khi kích thước hạt nano này có khả năng phát ra tia hồng ngoại, ánh sáng xanh, xanh lá cây, và tia hồng ngoại (Hình 11). Số lượng chấm lượng tử bán dẫn CdSe chỉ vài trăm nguyên tử nhỏ hơn 1.000 nguyên tử, chấm lượng tử vàng nhỏ hơn vài chục nguyên tử và không có tính chất như Cd. Vì vậy, tiềm năng ứng dụng trong y học rất lớn.



Hình 11: Sự phát huỳnh quang ánh sáng xanh của hạt nano vàng có 8 nguyên tử vàng [15].