

# VẬT LIỆU NANÔ LAI HỮU CƠ VÔ CƠ VÀ ỨNG DỤNG TRONG QUANG ĐIỆN TỬ VÀ Y SINH HỌC

## NANOMATERIALS AND NANOHYBRID ORGANIC AND INORGANIC AND APPLICATION FOR OPTOELECTRONICS AND BIOMEDICINE

**Lê Quốc Minh<sup>1,2</sup>, Trần Kim Anh<sup>1</sup>, Nguyễn Thanh Bình<sup>1</sup>**  
**Trần Thu Hương<sup>1</sup>, Nguyễn Thanh Hường<sup>1</sup>, Nguyễn Vũ<sup>1</sup>, Hoàng Thị Khuyên<sup>1</sup>**  
**Lâm Thị Kiều Giang<sup>1</sup>, Lê Đức Tuyên<sup>1</sup>, Đinh Xuân Lộc<sup>1</sup>**  
**Phan Việt Phong<sup>1</sup>, Phạm Anh Tuấn<sup>1</sup>, và Hoàng Việt Hưng<sup>1</sup>**

1) Viện khoa học vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam

2) Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà nội

Email; lequocminh@ims.vast.ac.vn

### Tóm tắt

Trình bày tóm tắt kết quả nghiên cứu về các vật liệu nano lai cảm ứng quang và vật liệu nano phát quang chứa đất hiếm. Từ các vật liệu lai nanô cảm ứng quang đã chế tạo thành công cấu trúc và dẫn sóng planar như phân chia, tổ hợp và cách tử. Đã kết hợp hai kỹ thuật tổng hợp nanô là thủy nhiệt và khuôn mềm để điều chỉnh được kích thước và hình dạng của vật liệu nano của các đất hiếm Y, Tb, Eu, và Zr. Hệ thống đánh dấu bằng huỳnh quang bảo mật đã được phát triển trên vật liệu nanô tự chế và kỹ thuật in phun và in lưới. Các nghiên cứu phát triển tác nhân đánh dấu huỳnh quang miễn dịch nhằm nhận dạng virus đã đạt kết quả bước đầu có triển vọng.

### Abstract

A brief review of new photo responsive nano hybrid and fluorescent nano materials containing rare earth ions will be presented. Some planar photonic wave guide structures such as splitter, combiner, grating have been fabricated by photo imprint and laser writing in using the photo responsive nanohybrids obtained. The creative fabrication has been performed by hydrothermal synthesis combined with soft template for controlling the size and shape of Y, Tb, Eu and Zr-nanomaterials. The security label system manufactured on the fluorescent nanomaterials in using jet- or screen-printing technique has been developed. The investigation for developing a fluorescence label in immunoassay has shown a promising results for recognize virus.

## I. MỞ ĐẦU

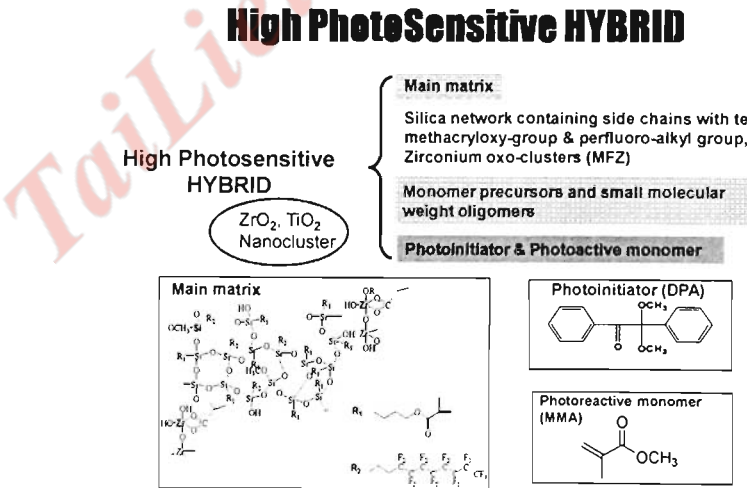
Những năm gần đây khoa học và công nghệ dựa trên cơ sở vật liệu và cấu trúc kích thước nanômét, đã phát triển nhanh chóng và được đưa vào ứng dụng trong mọi lĩnh vực khoa học công nghệ, kinh tế dân sinh và an ninh quốc phòng. Trong đó các nghiên cứu chế tạo vật liệu nano cho quang điện tử và nhằm triển khai ứng dụng trong y sinh học ngày càng được quan tâm trên thế giới và ở nước ta.

Dưới đây chúng tôi tóm lược các kết quả nghiên cứu về vật liệu nanô lai hữu cơ- vô cơ nhạy quang và vật liệu vô cơ chứa đất hiếm phát huỳnh quang nhằm chế tạo các cấu trúc và linh kiện dẫn sóng quang [1] và phát triển công nghệ đánh dấu bảo mật và ứng dụng trong sinh y.

II. NỘI DUNG

II.1 Nghiên cứu chế tạo vật liệu nanô lai và cấu trúc dẫn sóng planar

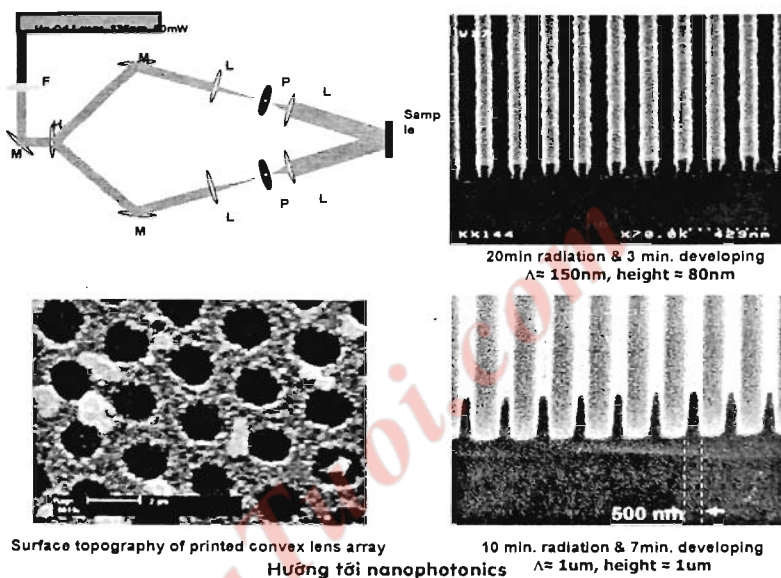
Để xây dựng mạng thông tin tốc độ cao, đa truyền thông và qui mô toàn cầu, phải nghiên cứu loại vật liệu mới nhằm chế tạo các cấu trúc dẫn sóng planar có khả năng chế tạo các vi linh kiện điều hành, phân chia, tổ hợp và trộn & phân kênh, khuếch đại cho mạng thông tin quang học v.v. Đến nay chỉ rất ít loại vật liệu có thể đáp ứng được yêu cầu trên. Một trong đó là vật liệu lai hữu cơ và vô cơ chế tạo bằng quá trình solgel. Đặc tính nổi trội của vật liệu này là có thể chế tạo các loại màng nhạy quang từ vài chục nanomet đến hàng chục micromet với chất lượng quang học cao [2]. Cấu tạo và thành phần vật liệu nano lai nhạy quang được trình bày ở hình 1. Chúng tôi đã làm chủ được công nghệ chế tạo từ vật liệu nanô lai Acrylate-Silica-Zirconia (ASZ), có thể trải màng diện tích lớn, và chất lượng quang học cao. Dựa trên vật liệu ASZ đã chế tạo thành công cấu trúc dẫn sóng phân chia và tổ hợp quang theo công nghệ quang hóa lý vi hình.



Hình 1: Vật liệu nanô lai nhạy quang chế tạo cấu trúc dẫn sóng planar

Trên cơ sở vật liệu nanô nhạy quang cũng đã nghiên cứu chế tạo thành công các loại cách tử quang học khác nhau. Dùng laser tử ngoại trong điều kiện giao thoa, có thể chế tạo các cách tử vạch cỡ nanomet. Kết quả chế tạo các cách tử và các sàng quang học, được trình bày ở hình 2.

Cách tử bước 150nm và độ cao là 50nm, đã chế tạo được với độ chính xác và lặp lại cao, đáp ứng yêu cầu kỹ thuật của vi linh kiện quang học hay quang tử nanô. Còn sàng quang học chế tạo với kích thước lỗ dưới micromet và khoảng cách các lỗ dưới 500 nm.



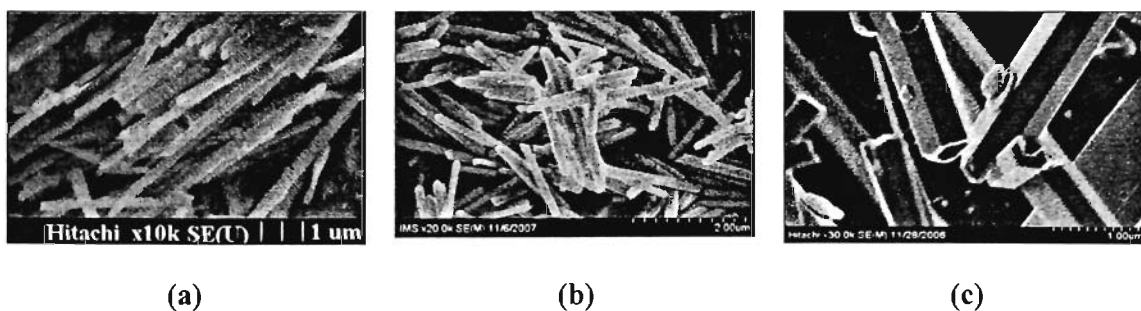
Hình 2: Hệ chế tạo cách tử và sàng quang học từ vật liệu lai ASZ

Hiện nay chế tạo linh kiện dẫn sóng và cách tử trên cơ sở vật liệu nano lai nhạy quang đã chuyển sang giai đoạn chế thử công nghiệp và rất có triển vọng ứng dụng trong công nghệ thông tin quang học băng thông rộng. Một hướng nghiên cứu mới cũng đã được bắt đầu là sử dụng các cấu trúc dẫn sóng planar tích cực ở vùng phổ hồng ngoại nhằm chế tạo các bộ khuếch đại quang cho mạng thông tin [4].

## II.2 Nghiên cứu phát triển các phương pháp tổng hợp nanô có điều khiển

Để xây dựng các công nghệ nanô mới, trước hết phải phát hiện các vật liệu mới. Đã nghiên cứu phát triển các phương pháp hoá lý: solgel [3], thủy nhiệt, bọc lõi/vỏ (core/shell), tạo phức, lai ghép hữu cơ và vô cơ (hybrid) [2], khuôn mềm [6] (soft template) v.v nhằm tổng hợp các vật liệu nanô với mục đích điều khiển chính xác kích thước và hình dạng của chúng.

Đã chế tạo được vật liệu nanô dạng hạt, thanh, dây và ống có đường kính từ vài chục nanomet và chiều dài đến vài micromet của Ytri, Ziecon, Titan, Tecbi, và Europi. Trường hợp điển hình là hydroxit ytri  $Y(OH)_3$ , với điều kiện chế tạo thích hợp thu được các dạng cấu trúc lá, thanh, dây, ống tròn và ống lục lăng, một số dạng được trình bày ở hình 3.



Hình 3: Ảnh FESEM của vật liệu thanh  $Y(OH)_3$  (a); thanh  $Y(OH)_3: 4Eu^{3+}/Tb^{3+}$  (b) và ống sáu cạnh  $Y(OH)_3$  (c)

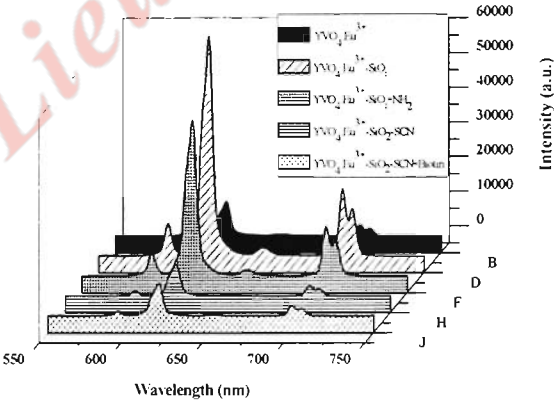
Đã nghiên cứu cơ chế chuyển hoá và hình thành các cấu trúc nanô khác nhau nhằm làm chủ công nghệ chế tạo các dạng nanô cấu trúc thấp chiều và đặc biệt dạng quả cầu nano, dựa

vào đó chế tạo các cấu trúc tinh thể quang tử làm nền tảng cho các ứng dụng trong y sinh trong tương lai [5].

Với hợp chất của tecbi chúng tôi đã chế tạo được các thanh nanô Tb(OH)<sub>3</sub>, Tb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và các TbPO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. Sản phẩm chế tạo được đã sử dụng kĩ thuật bọc vỏ core/ shell, nhằm mục đích nâng cao độ ổn định và hiệu quả phát quang. Kết quả cho thấy các ống của Tb(OH)<sub>3</sub> được bọc bằng silica và silica pha tạp ion đất hiếm có độ bền và khả năng phát quang tăng mạnh.

Dưới đây chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp vật liệu phát quang chứa đất hiếm nhằm chế tạo tác nhân đánh dấu huỳnh quang trong công nghệ in bảo mật và trong kĩ thuật đánh dấu huỳnh quang miễn dịch nhận dạng các virus.

Vật liệu hạt nanophosphor YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> kích thước dưới 20 nm, phát quang rất mạnh ở vùng đỏ xuất phát từ các chuyển dời giữa các mức năng lượng của ion Eu<sup>3+</sup> [6]. Từ vật liệu dạng keo này, đã phát triển thành mực đánh dấu an ninh sử dụng kĩ thuật in lưới hoặc kĩ thuật in phun. Sản phẩm chức năng hóa thu được bằng phương pháp tổng hợp nano lõi vỏ sử dụng phản ứng solgel.



Hình 4: Phổ huỳnh quang của hạt nanô trước và sau khi bọc vỏ chức năng hoá YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>; YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> @silica-NH<sub>2</sub>; YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> @silica-SCN; YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> @silica-SCN/Biotin

Phổ huỳnh quang sau chức năng hóa vật liệu nano YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> trình bày ở hình 4. Các nhóm chức trên như amine, hydroxyl, cacboxylic axit, thiocyanat, có thể tương tác mạnh với các đối tượng như protein, AND, tế bào, virus và vi khuẩn v.v.

Hợp tác với Trung tâm nghiên cứu sản xuất vacxin Polyvac của Bộ Y tế, chúng tôi đã thành công bước đầu trong việc xử dụng tác nhân đánh dấu huỳnh quang nano vào qui trình phân tích miễn dịch nhận dạng các virus tiêu chảy, sởi v.v.

III. KẾT LUẬN

Đã làm chủ được công nghệ chế tạo vật liệu nanô huỳnh quang chứa đất hiếm và vật liệu nanô lai nhạy quang, và triển khai chế thử cấu trúc quang điện tử có tiềm năng ứng dụng trong thông tin quang và y sinh học. Các nghiên cứu cơ bản định hướng ứng dụng này đã phát huy tác dụng trong đào tạo nguồn nhân lực chất lượng cao, tăng cường hợp tác khu vực và quốc tế, góp phần tiếp thu, phát triển và chuyển giao các công nghệ quang điện tử và quang tử nguồn vào thực tiễn.

## Lời cảm ơn

Viện Khoa học Vật liệu và Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam đã tạo ra môi trường nghiên cứu khoa học thuộc hàng đầu ở nước ta. Các cơ quan quản lý nhà nước về khoa học công nghệ đã cấp kinh phí để thực hiện. Hợp tác của đồng nghiệp, các tổ chức nghiên cứu, giảng dạy đại học và các cơ sở hợp tác triển khai trong và ngoài nước.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Luminescence Nanomaterials; Editors: Le Quoc Minh , Wieslaw Strek, Tran Kim Anh and Kui Yui, nhà xuất bản: Hindawi Publishing Corp., Journal Nanomaterials, **2007**.
2. Nguyen Thanh Binh, Nguyen Tat Thanh, Duong Thanh Trung, Nguyen Thanh Huong, Le Quoc Minh “Fabrication of planar waveguide chip for splitting or combining infrared light beam” J. Korean Phys. Society (ISSN: 0374-4884 ) Vol. 52, **2008**, pp.1501-1505
3. L. Q. Minh, N. T. Huong. C. Barthou, P. Benalloul, W. Strek, T. K. Anh Eu<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup>- doped SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> solgel films for active planar waveguides, Materials Science, Vol 20, No.2, **2002**, pp. 47-52
4. T. Kim Anh, L. Quoc Minh, N. Vu, T. Thu Huong, N. Thanh Huong, C. Barthou (\*) and W. Strek, Nanomaterials containing rare earth ions Tb, Eu, Er and Yb: preparation, optical properties and application potential, Journal of Luminescence 102-102, **2003** 391-394.
5. Cheng Yi Wu1, Chia Chi Huang. Jia Sin Jhang, An Chi Liu, Chun-Chen Chiang, Ming-Lung Hsieh, Ping-Ji Huang, Le Dac Tuyen, Le Quoc Minh, Tzyy Schiuan Yang, Lai-Kwan Chau, Hung-Chih Kan, and Chia Chen Hsu “Hybrid surface-enhanced Raman scattering substrate from gold nanoparticle and photonic crystal: Maneuverability and uniformity of Raman spectra” 23 November **2009** / Vol. 17, No. 24 OPTICS EXPRESS, 21522.
6. Le Quoc Minh, Tamio Endo, Tran Thu Huong, Nguyen Thanh Huong, Lam Thi Kieu Giang, Le Dac Tuyen, Dinh Xuan Loc and Tran Kim Anh ; Synthesis, Structures and Properties of Emission Nanomaterials Based on Lanthanide Oxides and Mixoxides, Transaction MRS Japan, Vol. 35, No. 2, **2010**, pp.417-422