

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**

TRẦN TRỌNG ĐỨC

**NGHIÊN CỨU HIỆU ỨNG TĂNG CƯỜNG HUỖNH
QUANG NHỜ CẤU TRÚC NANO**

**Chuyên ngành: Quang học
Mã số: 9440130.05**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ HỌC

Hà Nội - 2022

**Công trình được hoàn thành tại: Trường ĐH Khoa học Tự nhiên
- ĐH Quốc gia Hà Nội**

**Người hướng dẫn khoa học: 1. GS.TS Nguyễn Thế Bình
2. PGS.TS Phạm Văn Bền**

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp Đại học Quốc gia chấm
luận án tiến sĩ họp tại

.....

Vào hồi giờ ngày tháng năm 20...

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Trung tâm Thư viện và Tri thức số - Đại học Quốc gia Hà Nội

MỞ ĐẦU

Trong vòng ba thập kỷ gần đây, công nghệ nano đã phát triển một cách vượt bậc với những đột phá trong công nghệ vật liệu mới, cùng với sự tiến bộ của các công nghệ thiết kế, chế tạo cao cấp ngày càng phát triển. Các cấu trúc nano đã được nghiên cứu rất nhiều trong khoảng thời gian này do các hiệu ứng đặc thù mà chúng mang lại ở kích thước hạt (ví dụ như các hiệu ứng về siêu dẫn, siêu từ tính, giam cầm lượng tử, các hiệu ứng plasmon). Đặc biệt là sự tương tác đặc thù giữa ánh sáng với các cấu trúc nano bán dẫn và kim loại đã tạo nên những hiệu ứng tuy đã được phát hiện từ rất lâu nhưng gần đây mới được làm sáng tỏ nhờ khái niệm cấu trúc nano plasmonic, và hiện đang là một lĩnh vực nghiên cứu nhận được rất nhiều sự quan tâm trên thế giới, với rất nhiều nghiên cứu về sự phụ thuộc của plasmon bề mặt (SP) hoặc plasmon định xứ (LSPs- Localized surface plasmons) vào các yếu tố như hình thái, cấu trúc, chất liệu, hình dạng... của cấu trúc nano plasmonic. Những nghiên cứu này đã đem đến nhiều thành quả quan trọng trong sự phát triển của khoa học công nghệ ngày nay, từ công nghệ cảm biến cho tới công nghệ thu thập thông tin quang. Trong đó không thể không kể đến lĩnh vực nghiên cứu về huỳnh quang tăng cường nhờ cấu trúc kim loại (MEF – Metal Enhanced Fluorescence) và tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS – Surface Enhanced Raman Spectroscopy).

Hiệu ứng MEF lần đầu tiên được phát hiện từ những năm 1970 cho thấy sự tăng cường độ phát quang của tâm phát quang khi ở gần các bề mặt cấu trúc nano plasmonic. MEF sinh ra do tương tác lưỡng cực giữa các tâm phát quang và cấu trúc LSP dưới tác dụng của ánh sáng kích thích, tạo ra một lộ trình truyền năng lượng hiệu quả từ cấu trúc kim loại đến tâm phát quang (hoặc ngược lại), từ đó tạo ra sự tăng cường phát quang của cả kim loại và tâm phát quang.

MEF được nghiên cứu ứng dụng trong lĩnh vực cảm biến sinh học, chụp ảnh sinh học... Sự phát triển của các vật liệu hợp kim nano vàng-bạc trong những thập kỷ gần đây, cùng với các cấu trúc tam giác tuần hoàn hoặc cấu trúc mảng nano bạc đã đem lại nhiều ứng dụng trong lĩnh vực MEF này.

Bên cạnh MEF, các nghiên cứu về hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) nhờ cấu trúc plasmonic cũng được hết sức quan tâm.

Hiệu ứng SERS được phát hiện vào năm 1974, nhờ đó tín hiệu tán xạ Raman được tăng lên nhiều lần (10^6 - 10^8 lần). Từ đó đến nay SERS đã được nghiên cứu về cả lý thuyết lẫn thực nghiệm để trở thành một phương pháp quang phổ học mới. Hiện nay, quang phổ học SERS đang được nghiên cứu, phát triển mạnh mẽ ở các phòng thí nghiệm tiên tiến trên thế giới. Lý do là bên cạnh việc tìm hiểu cơ chế của hiệu ứng SERS còn nhiều tranh luận cần làm sáng tỏ, SERS có khả năng ứng dụng như là một cảm biến Raman cực nhạy để phân tích định tính và định lượng các phân tử hữu cơ, vô cơ trong nhiều lĩnh vực khoa học vật liệu, hóa dược, giám sát ô nhiễm môi trường và an toàn thực phẩm.

Các nghiên cứu gần đây về cấu trúc nano plasmonic cho hiệu ứng SERS thường xoay quanh một số vấn đề trọng điểm như: (i) sử dụng các vật liệu có cấu trúc kết hợp để làm tăng cường độ tín hiệu SERS, đối sánh vật liệu, và/hoặc khả năng tái sử dụng; (ii) các phương pháp tối ưu hóa quá trình chế tạo các cấu trúc nano bất định; (iii) các phương pháp chế tạo cấu trúc nano dạng mảng có định hướng.

Ở Việt Nam quang phổ học MEF và SERS cũng đang được quan tâm nghiên cứu tại một số trường đại học và viện nghiên cứu.

Trong lĩnh vực quang phổ MEF có thể kể đến các nghiên cứu của nhóm GS.TS Nguyễn Quang Liêm Viện Khoa học Vật liệu - Viện hàn lâm KHCN Việt nam về ăng ten plasmon kết hợp với nano tinh thể phát huỳnh quang; nhóm nghiên cứu của TS. Hoàng Thị Khuyên về các loại vật liệu tổ hợp định hướng trong chuẩn đoán hình ảnh kết hợp điều trị ung thư; nhóm nghiên cứu của PGS. TS Đỗ Quang Hòa, Viện Vật lý, Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam về vật liệu phát quang nano định hướng đánh dấu sinh học; nhóm nghiên cứu của TS. Nguyễn Thị Mỹ An – Viện Vật lý về ảnh hưởng của hạt nano vàng đến môi trường hoạt chất laser màu; nhóm nghiên cứu của PGS.TS Lê Văn Vũ, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà nội về ảnh hưởng plasmon bề mặt của các hạt Au, Ag lên vật liệu Zinc stannate (Zn_2SnO_4) và opal SiO_2 ; nhóm nghiên cứu của PGS.TS Chu Việt Hà tại Đại học Sư phạm Thái Nguyên về ảnh hưởng của hạt nano Au lên sự phát quang của chất phân tích; nhóm nghiên cứu của TS Nguyễn Minh Hoa, Đại học Huế nghiên cứu về ảnh hưởng của hạt nano Au đến quá trình truyền năng lượng cộng hưởng huỳnh quang.

Trong lĩnh vực quang phổ SERS tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm KHCN Việt nam, nhóm nghiên cứu do GS.TS Nguyễn Quang Liêm phụ trách đã nghiên cứu chế tạo các đế SERS trên cơ sở các hạt nano bạc phun lên trên bề mặt silic xốp và các đĩa nano vàng (gold nanodiscs) phun lên khuôn oxit nhôm đã anot hóa (AAO); nhóm nghiên cứu do GS.TS Đào Trần Cao đã nghiên cứu chế tạo thành công nhiều loại cấu trúc nano bạc dạng hoa và lá hình kim bằng phương pháp lắng đọng hóa học và điện hóa để làm đế SERS phát hiện nhiều chất bảo vệ thực vật như thuốc diệt cỏ paraquat (PQ), thuốc trừ sâu pyridaben, melamine, cyanide và chất diệt nấm Difenoconazole. Tại Viện Vật Lý, Viện Hàn Lâm KHCN Việt Nam, nhóm nghiên cứu của PGS.TS Trần Hồng Nhung kết hợp với các cộng sự ở Đại học Duy Tân (Đà Nẵng) đã nghiên cứu chế tạo cấu trúc nano kim loại trên giấy cho hiệu ứng SERS, ứng dụng trong phân tích an toàn vệ sinh thực phẩm. Tại Khoa Vật Lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà nội có nhóm nghiên cứu do GS.TS Nguyễn Thế Bình phụ trách nghiên cứu chế tạo cấu trúc nano kim loại bằng kỹ thuật laser ứng dụng phân tích dư lượng kháng sinh trong thực phẩm và nhóm nghiên cứu do PGS.TS Lê Văn Vũ (Trung Tâm KHVL) phụ trách nghiên cứu chế tạo các cảm biến SERS sử dụng kỹ thuật Lithography và các bề mặt cấu trúc tuần hoàn khác nhau. Hiện nay, nhờ Chương trình phát triển Vật lý đến năm 2025 - theo Quyết định số 380/QĐ-TTg 24/3/2015 và 1187/QĐ-TTg ngày 4/8/2020 của Thủ tướng Chính phủ - đã có nhiều hơn các đơn vị tham gia nghiên cứu quang phổ SERS và ứng dụng như Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh, Đại học Thái nguyên, Đại học Huế v.v...

Khảo sát các nghiên cứu trong và ngoài nước đã cho thấy, việc phát triển các cấu trúc nano plasmonic là một hướng nghiên cứu sôi động, có nhiều ứng dụng cao trong thực tế. Trên cơ sở các phân tích đó, đồng thời dựa trên điều kiện phòng thí nghiệm nghiên cứu Laser và ứng dụng của Bộ môn Quang lượng tử, Khoa Vật lý, ĐHKHTN chúng tôi đã lựa chọn đề tài luận án: “**Nghiên cứu phương pháp tăng cường huỳnh quang nhờ cấu trúc nano**”, sử dụng kỹ thuật laser PLA (Pulsed laser ablation).

*** Mục tiêu nghiên cứu**

1. Chế tạo một số cấu trúc nano kim loại bằng kỹ thuật laser có khả năng ứng dụng cho hiệu ứng huỳnh quang tăng cường (MEF) và tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS).

2. Đánh giá hiệu ứng huỳnh quang tăng cường MEF của một số vật liệu phát quang nhờ các hạt nano kim loại chế tạo bằng kỹ thuật laser

3. Ứng dụng cấu trúc nano kim loại chế tạo được và phương pháp quang phổ SERS xác định dư lượng kháng sinh trong thực phẩm.

*** Nội dung nghiên cứu**

1. Nghiên cứu chế tạo các hạt nano kim loại bằng kỹ thuật laser có khả năng ứng dụng cho hiệu ứng huỳnh quang tăng cường MEF

2. Nghiên cứu đánh giá hiệu ứng huỳnh quang tăng cường MEF của một số vật liệu phát quang nhờ hạt nano kim loại chế tạo bằng kỹ thuật laser

3. Nghiên cứu chế tạo một số cấu trúc nano kim loại bằng kỹ thuật laser có hệ số tăng cường SERS cao (cảm biến SERS)

4. Nghiên cứu sử dụng cấu trúc nano chế tạo được và phương pháp SERS để đưa ra quy trình phân tích xác định dư lượng kháng sinh trong thực phẩm.

*** Phương pháp nghiên cứu**

Cách tiếp cận giải quyết vấn đề của luận án là kết hợp phương pháp thực nghiệm với khảo sát lý thuyết.

Luận án sử dụng một số phương pháp thực nghiệm sau:

- Phương pháp chế tạo hạt nano kim loại bằng bào mòn laser (pulsed laser ablation -PLA)

- Các phương pháp khảo sát tính chất và hình thái của hạt nano kim loại được thực hiện trên các thiết bị: Kính hiển vi điện tử quét NANOSEM450 có tích hợp với detector EDS, kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEOL JEM-1010), hệ nhiễu xạ tia X (XRD) D5005, hệ đo phổ hấp thụ quang học vùng tử ngoại khả kiến UV 2450 PC.

- Phép đo phổ huỳnh quang tăng cường MEF được thực hiện trên máy quang phổ Princeton (US) kích thích bằng laser He: Cd,

- Phép đo phổ SERS được thực hiện trên quang phổ kế Raman xách tay (uRaman - Ci, Technospex) kích thích bằng bước sóng 785 nm.

*** Các kết quả chính của luận án**

1. Bằng kỹ thuật laser đã chế tạo thành công các keo hạt nano vàng (Au) và bạc (Ag) trong nước cất, ethanol, dung dịch PVP và hạt nano hợp kim Au-Ag trong PVP cho phép tạo ra các cấu trúc nano kim loại hiệu quả với hiệu ứng MEF và SERS.

2. Đã đánh giá xác định được một số tính chất phát quang của các vật liệu RhB, ZnO và ZnS:Mn trong hiệu ứng MEF nhờ cấu trúc keo hạt nano kim loại Au/Ag chế tạo bằng kỹ thuật laser trong dung môi nước, ethanol và dung dịch PVP.

3. Đã chế tạo thành công và đưa ra được quy trình chế tạo các cấu trúc nano Au và Ag trên bề mặt đồng (Cu) cấu trúc nano bằng phương pháp bào mòn laser (PLA) có hệ số tăng cường SERS cao ($EF > 10^6$) và độ lặp lại tốt.

4. Đã chế tạo thành công và đưa ra được quy trình chế tạo cấu trúc nano Ag trên bề mặt Silic (Si) cấu trúc nano (AgNP/aSi) bằng phương pháp bào mòn laser (PLA) có hệ số tăng cường SERS cao ($EF = 10^7$) và độ lặp lại tốt.

5. Sử dụng cảm biến AgNP/aSi chế tạo bằng kỹ thuật laser và quang phổ kế xách tay (uRaman - Ci, Technospex) đã xây dựng được một quy trình xác định dư lượng kháng sinh Tetracycline trong tôm bằng phương pháp quang phổ SERS, cho phép xác định dư lượng Tetracycline trong tôm đến 0,1 ppm. Kết quả này, trước đó chưa có công bố quốc tế nào về nghiên cứu xác định Tetracycline trong tôm bằng phương pháp SERS.

*** Ý nghĩa khoa học, tính mới và thực tiễn của luận án**

1. Phát triển và làm chủ phương pháp chế tạo hạt nano kim loại bằng kỹ thuật laser. Đóng góp thêm một phương pháp đơn giản, chế tạo nhanh các cấu trúc hạt nano kim loại trong chất lỏng sạch tương thích với ứng dụng trong quang phổ Raman và Huỳnh quang.

2. Đề xuất và thiết kế xây dựng quy trình mới, đơn giản, nhanh bằng kỹ thuật laser trên đế Cu và Si, tạo ra cảm biến SERS có hệ số tăng cường và độ ổn định cao.

3. Xây dựng và phát triển thành công một quy trình phân tích xác định dư lượng kháng sinh Tetracycline trong tôm bằng phương pháp quang phổ SERS. Kết quả này góp phần mở ra khả năng ứng dụng phương pháp quang phổ SERS trong phân tích xác định dư lượng kháng sinh và chất bảo vệ thực vật trong an toàn thực phẩm.

Các kết quả chính của luận án được công bố trong 03 bài báo quốc tế ISI/Scopus, 02 bài báo trên tạp chí chuyên ngành trong nước; 02 báo cáo Hội nghị Quốc gia; 05 báo cáo Hội nghị Quốc tế; 02 đăng ký sáng chế/giải pháp hữu ích.

*** Bố cục của luận án**

Ngoài phần mở đầu, danh mục ký hiệu viết tắt, danh mục bảng biểu, danh mục hình vẽ, kết luận và tài liệu tham khảo, nội dung chính của luận án được trình bày trong bốn chương.

Chương 1: Tổng quan về hiệu ứng huỳnh quang tăng cường và tán xạ raman tăng cường bề mặt nhờ cấu trúc nano kim loại

Chương 2: Các phương pháp thực nghiệm và thiết bị sử dụng để thực hiện luận án

Chương 3: Nghiên cứu hiệu ứng MFF trên một số vật liệu phát quang nhờ cấu trúc nano kim loại chế tạo bằng kỹ thuật laser. Chương này bao gồm việc nghiên cứu chế tạo các keo hạt nano kim loại trong một số chất lỏng khác nhau thích hợp cho cho hiệu ứng MEF và khảo sát đánh giá tính chất phát quang của một số vật liệu trong hiệu ứng MEF.

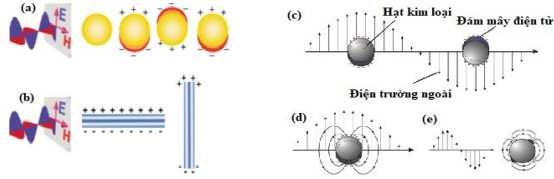
Chương 4: Nghiên cứu hiệu ứng SERS trên chất kháng sinh Tetracycline và ứng dụng. Chương này bao gồm việc nghiên cứu chế tạo các cấu trúc nano kim loại cho hệ số tăng cường SERS cao, độ lặp lại tốt và nghiên cứu xây dựng quy trình phân tích xác định Tetracycline ở nồng độ thấp (cỡ ppm) bằng phương pháp quang phổ SERS.

Chương 1

TỔNG QUAN VỀ HIỆU ỨNG HUỖNH QUANG TĂNG CƯỜNG VÀ TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT NHỜ CẤU TRÚC NANO KIM LOẠI

1.1. Cấu trúc nano plasmonic

Khi sóng của ánh sáng đi qua, mật độ electron trong hạt nano kim loại bị phân cực trên bề mặt và dao động cộng hưởng với tần số ánh sáng - hiện tượng này được gọi là cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ (Local Surface Plasmon Resonance - LSPR). Trạng thái cộng hưởng được xác định bởi phổ hấp thụ/ tán xạ và phụ thuộc vào kích thước, hình dáng và hằng số điện môi của cả kim loại và chất bao hạt nano.



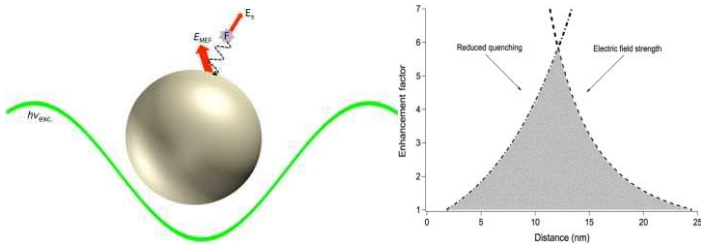
Hình 1.1 Sơ đồ nguyên lý plasmon bề mặt và cộng hưởng plasmon

1.2. Hiệu ứng huỳnh quang tăng cường nhờ cấu trúc nano kim loại MEF (Metal Enhanced Fluorescence)

1.2.1 Cơ chế tăng cường và dập tắt huỳnh quang

Hiệu ứng MEF lần đầu tiên được phát hiện từ những năm 1970 cho thấy sự tăng cường độ phát quang của tâm phát quang khi ở gần các bề mặt cấu trúc nano plasmonic. MEF sinh ra do tương tác lưỡng cực giữa các tâm phát quang và cấu trúc nano plasmonic dưới tác dụng của ánh sáng kích thích, tạo ra một lộ trình truyền năng lượng hiệu quả giữa tâm phát quang và cấu trúc kim loại, từ đó tạo ra sự tăng cường hoặc dập tắt phát quang.

MEF yêu cầu giữa các tâm phát quang và cấu trúc nano plasmonic phải có một khoảng cách tối ưu nào đó, thông thường khoảng từ 10-20 nm tùy theo từng trường hợp cụ thể. Nếu khoảng cách này quá gần sẽ gây ra hiện tượng dập tắt huỳnh quang, còn nếu khoảng cách này quá xa thì sự kết hợp lưỡng cực điện giữa tâm phát quang và kim loại quá yếu để có thể tạo ra sự tăng cường huỳnh quang. Kể cả khi tâm phát quang nằm trong vùng khoảng cách tối ưu để xảy ra tương tác MEF thì cũng phải có sự chông chênh giữa dải phổ hấp thụ plasmon của cấu trúc nano và dải phổ kích thích huỳnh quang của tâm phát quang để quá trình truyền năng lượng đạt hiệu quả tối đa.



Hình 1.2 (i) sơ đồ nguyên lý MEF (ii) sự phụ thuộc của MEF vào khoảng cách giữa phân tử chất phát quang và hạt nano kim loại

1.2.2 Các cấu trúc nano plasmonic sử dụng cho MEF

Hiện nay có rất nhiều các cấu trúc nano plasmonic MEF khác nhau được nghiên cứu và phát triển rất phong phú và đa dạng, có thể chia thành một số loại như sau:

- a) Các cấu trúc đơn hạt nano
- b) Các cấu trúc mảng tuần hoàn, cấu trúc nano sắp xếp theo trật tự
- c) Cấu trúc nano tự kích hoạt bởi môi trường

1.2.3 Một số ứng dụng của hiệu ứng MEF

1.3. Hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường bề mặt SERS (Surface Enhanced Raman Scattering)

1.3.1 Cơ chế của hiệu ứng SERS

SERS được phát hiện khi quan sát phổ tán xạ Raman của các phân tử bám trên bề mặt thô ráp của một số kim loại. Bạc, đồng và vàng là những kim loại đang chiếm ưu thế trong các kết quả nghiên cứu, nhưng các nghiên cứu mới vẫn đang tiếp tục mở rộng với các kim loại kiềm và một vài kim loại khác. Sự tăng cường mạnh nhất quan sát được trên các bề mặt kim loại có độ nhám vào cỡ thang nano (10-100 nm) và phụ thuộc vào hình dạng hạt và kim loại sử dụng. Hai cơ chế được cho là tạo ra sự tăng cường trong tín hiệu Raman đó là cơ chế hóa học và cơ chế tăng cường điện từ.

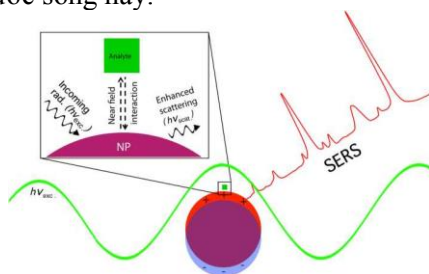
Cơ chế tăng cường hóa học

Cơ chế tăng cường hóa học phụ thuộc vào chất đo và thường được mô tả dựa trên sự biến đổi về trạng thái của phân tử khi được tiếp xúc hoặc ở gần bề mặt của kim loại. Tuy nhiên cơ chế tăng cường hóa học chỉ đóng góp một phần rất nhỏ so với cơ chế điện từ (nó thường đóng góp vào hệ số tăng cường SERS chỉ khoảng $10-10^2$ so với 10^4-10^7 của cơ chế tăng cường điện từ).

Cơ chế tăng cường điện từ

Mô hình đơn giản nhất giải thích cơ chế của SERS bằng sự kích thích của plasmon bề mặt được gọi là mô hình điện từ. Mô hình này được Gersten, Gersten, Nitzan và McCall đồng thời đề xuất vào năm 1980 và được mở rộng bởi Kerker là người rất quan tâm đến trường điện từ xung quanh một hạt kim loại bị chiếu sáng. Theo đó, khi chiếu sáng hạt nano kim loại, nhỏ và tách biệt, một dao động plasmon bề mặt đa cực được gây ra bởi vectơ điện trường biến thiên của ánh sáng. Các plasmon bề mặt là các dao động tập thể của các điện tử dẫn trong các lõi kim loại ion. Trong hạt kim loại nếu các điện tử càng tự do thì cường độ cộng hưởng plasmon lưỡng cực càng

mạnh. Khi ánh sáng laser chiếu tới cộng hưởng với plasmon lưỡng cực, hạt nano kim loại sẽ phát ra ánh sáng đặc trưng cho bức xạ lưỡng cực. Bức xạ này là một quá trình liên quan tới trường kích thích và được mô tả bởi một phân bố không gian của trường điện từ (đạt được trạng thái ổn định một vài femtosecond sau khi chiếu ánh sáng) trong đó cường độ ánh sáng tại các phần gần hạt kim loại được tăng cường mạnh và giảm nhanh khi xa dần bề mặt kim loại. Do đó, các phân tử bị hấp phụ hoặc nằm gần trên bề mặt của hạt kim loại sẽ được kích thích bởi một trường điện từ mạnh và ánh sáng tán xạ Raman được tăng cường. Trường ánh sáng tán xạ Raman có thể được tăng cường một lần nữa bởi hạt kim loại. Nghĩa là, hạt kim loại có thể tán xạ ánh sáng tại bước sóng dịch chuyển Raman nhờ được kích thích plasmon ở bước sóng này.



Hình 1.17. Sơ đồ nguyên lý tăng cường SERS theo cơ chế điện từ

1.3.2 Hệ số tăng cường (Enhancement factor - EF) của hiệu ứng SERS

Hệ số tăng cường là giá trị để so sánh sự gia tăng cường độ của tín hiệu thu được trong các điều kiện SERS và trong điều kiện Raman thông thường (không SERS). Do tính đa dạng trong ứng dụng SERS nên đề có được một định nghĩa chung là không đơn giản. Dưới đây là một số định nghĩa về hệ số tăng cường SERS phù hợp cho các ứng dụng khác nhau.

- a) Hệ số tăng cường đơn phân tử (The single-molecule enhancement factor, SMEF)
- b) Hệ số tăng cường đế SERS (The SERS substrate enhancement factor, SSEF)

c) *Hệ số tăng cường phân tích (The analytical enhancement factor, AEF)*

1.3.3. Các cấu trúc nano plasmonic cho hiệu ứng SERS

Hiện nay có rất nhiều các cấu trúc nano plasmonic khác nhau được phát triển với nhiều thể loại phong phú và đa dạng. Về cơ bản có thể phân loại như sau:

a) *Dung dịch keo hạt nano kim loại*

b) *Lớp hạt, thanh nano kim loại hình dạng khác nhau trên đế phẳng*

c) *Lớp hạt, thanh nano kim loại hình dạng khác nhau trên đế cấu trúc tuần hoàn*

d) *Các cấu trúc nano kim loại có trật tự tuần hoàn*

e) *Các cấu trúc nano kim loại đặc biệt khác*

1.3.4 Một số ứng dụng của SERS

Chương 2

CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM VÀ THIẾT BỊ NGHIÊN CỨU

Luận án đã sử dụng phương pháp bào mòn laser (PLA-Pulsed laser ablation) để chế tạo cấu trúc nano kim loại ứng dụng cho hiệu ứng MEF và SERS. Một hệ thiết bị đã được xây dựng tại phòng thí nghiệm để chế tạo các hạt nano kim loại. Các thông số đặc trưng và hình thái của cấu trúc nano kim loại được xác định nhờ các thiết bị kính hiển vi điện tử quét NANOSEM450 có tích hợp với detector EDS, kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEOLJEM-1010), hệ nhiễu xạ tia X (XRD) D5005, hệ đo phổ hấp thụ quang học vùng tử ngoại khả kiến UV 2450 PC. Phép đo phổ huỳnh quang tăng cường MEF được thực hiện trên một hệ thiết bị được xây dựng tại phòng thí nghiệm Quang lượng tử sử dụng quang phổ Princeton (US) và nguồn sáng kích thích là laser He: Cd. Phép đo phổ SERS được thực hiện trên quang phổ kế Raman xách tay (uRaman - Ci, Technospex), kích thích bằng laser bán dẫn bước sóng 785 nm.

Chương 3

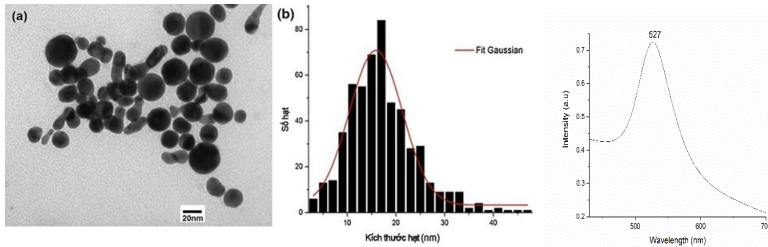
NGHIÊN CỨU MỘT SỐ HIỆU ỨNG MEF NHỜ CẤU TRÚC NANO KIM LOẠI CHẾ TẠO BẰNG KỸ THUẬT LASER

Chương 3 trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo keo hạt nano kim loại trong một số chất lỏng bằng kỹ thuật laser phục vụ cho hiệu ứng MEF và khảo sát đánh giá thuộc tính phát quang của một số vật liệu phát quang trong hiệu ứng MEF nhờ cấu trúc nano kim loại chế tạo bằng kỹ thuật laser bao gồm các vật liệu phát quang có nhiều ứng dụng là RhB, ZnO và ZnS:Mn.

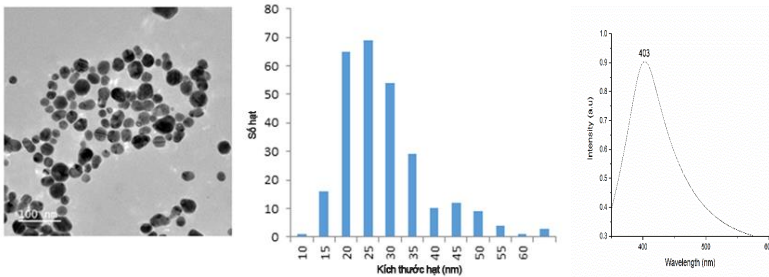
3.1 Nghiên cứu chế tạo hạt nano kim loại bằng kỹ thuật laser

3.1.1 Chế tạo hạt nano Au và Ag trong nước cất

Các hạt nano Au và Ag chế tạo trong nước cất có dạng gần cầu kích thước trung bình tương ứng là 17 nm và 27 nm, đỉnh phổ hấp thụ tương ứng là 527 nm và 403 nm.



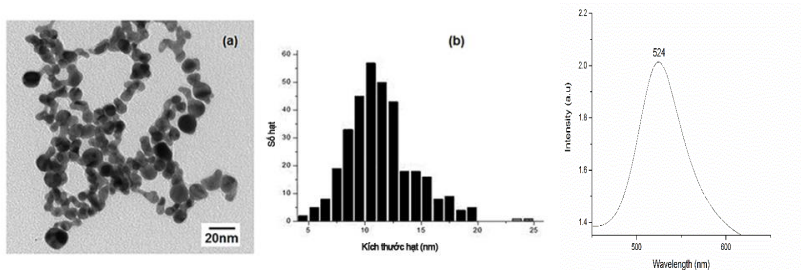
Hình 3.1. Ảnh TEM, phân bố kích thước hạt và phổ hấp thụ của cấu trúc nano Au trong nước cất.



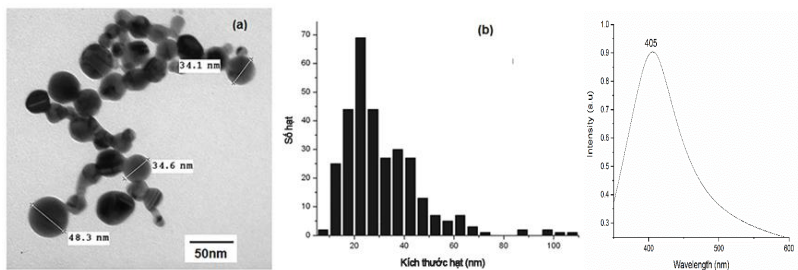
Hình 3.2. Ảnh TEM, phân bố kích thước hạt và phổ hấp thụ của cấu trúc nano Ag trong nước cất.

3.1.2. Chế tạo hạt nano Au và Ag trong ethanol

Các hạt nano Au và Ag chế tạo trong ethanol có dạng gần cầu kích thước trung bình tương ứng là 13 nm và 31 nm, đỉnh phổ hấp thụ tương ứng là 524 nm và 405 nm.



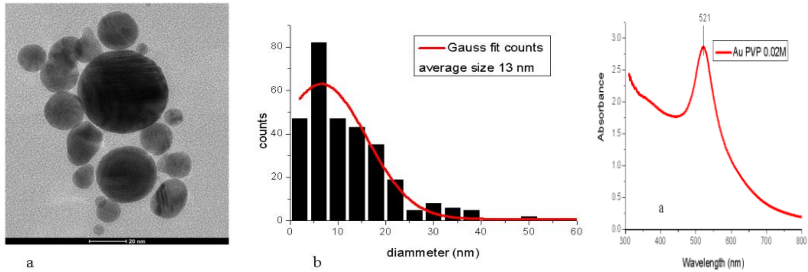
Hình 3.4. Ảnh TEM, phân bố kích thước hạt và phổ hấp thụ của cấu trúc nano Au trong ethanol.



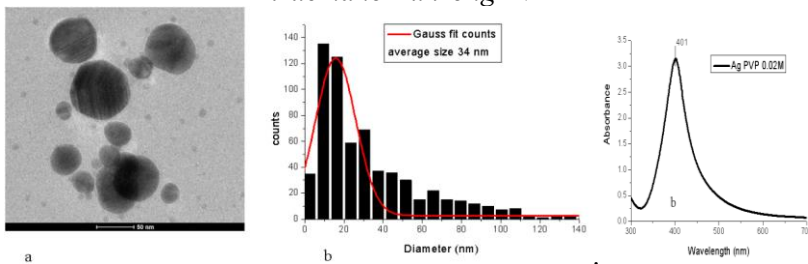
Hình 3.5. Ảnh TEM, phân bố kích thước hạt và phổ hấp thụ của cấu trúc nano Ag trong ethanol.

3.1.3. Chế tạo hạt nano Au và Ag trong PVP

Các hạt nano Au và Ag chế tạo trong nước cất có dạng gần cầu kích thước trung bình tương ứng là 13 nm và 34 nm, đỉnh phổ hấp thụ tương ứng là 517 nm và 401 nm.



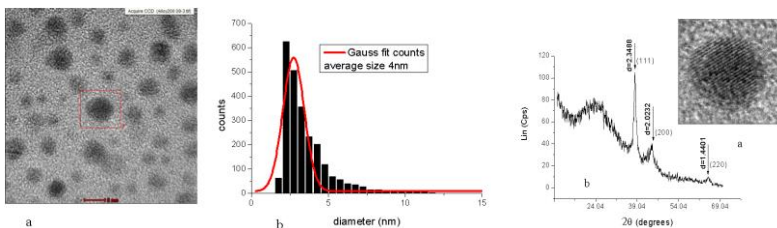
Hình 3.6. Ảnh TEM, phân bố kích thước hạt và phổ hấp thụ của cấu trúc nano Au trong PVP



Hình 3.7. Ảnh TEM, phân bố kích thước hạt và phổ hấp thụ của cấu trúc nano Ag trong PVP

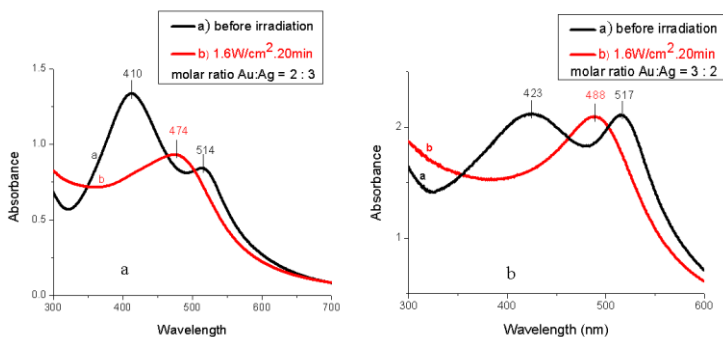
3.1.4. Chế tạo hạt nano hợp kim Au - Ag trong PVP

Nhằm tạo ra các cấu trúc nano kim loại có bước sóng cộng hưởng plasmon khác nhau luận án đã nghiên cứu chế tạo hạt nano hợp kim Au-Ag bằng kỹ thuật laser từ các keo hạt nano đơn kim Au và Ag. Hôn hợp keo hạt nano Au và Ag trong dung dịch PVP với tỷ lệ mol khác nhau được chiếu bởi bước sóng 532nm của laser Nd:YAG với công suất và thời gian thích hợp để tạo ra keo hạt hợp kim Au-Ag



Hình 3.8. Ảnh TEM, phân bố kích thước, mẫu XRD và HR-TEM của một hạt nano hợp kim Au-Ag có đường kính ~6nm

Phân tích vi mô EDX đã chứng minh rằng thành phần của các hạt nano thu được bao gồm Au và Ag. Hình ảnh HR-TEM chỉ ra rằng hạt nano tạo thành có cấu trúc tinh thể như các hạt nano hợp kim Au-Ag chứ không phải là cấu trúc vỏ lõi. Chúng ta có thể ước tính từ hình ảnh HR-TEM rằng khoảng cách mặt phẳng mạng là 0,24 nm, tương ứng với khoảng cách mặt phẳng (111) (2,3488 Å) của mẫu XRD.



Hình 3.13. Phổ hấp thụ của hỗn hợp keo hạt Au và Ag trong dung dịch PVP với tỉ lệ số mol Au: Ag ban đầu lần lượt là 2:3 (i) và 3:2 (ii) trước và sau khi chiếu tia laze 532 nm.

Đỉnh hấp thụ SPR của các hạt nano hợp kim Au-Ag có thể thay đổi trong khoảng từ 421 nm đến 516 nm khi thay đổi tỷ lệ mol trong hỗn hợp ban đầu của các keo hạt Au và Ag. Hình 10 cho thấy phổ hấp thụ của các hỗn hợp keo hạt nano Au và Ag với tỷ lệ mol Au: Ag ban đầu là 2:3 và 3:2, tương ứng trước và sau khi chiếu tia laser 532 nm bởi cùng mật độ công suất trung bình là 1,6 W / cm² và thời gian chiếu laser là 20 phút. Đỉnh hấp thụ SPR của hợp kim Au-Ag thay đổi từ 488nm đến 471nm khi tỷ lệ mol Ag:Au ban đầu giảm từ 3:2 xuống 2:3.

Kết quả này có thể chỉ ra rằng bằng cách điều chỉnh tỉ lệ giữa Ag và Au, chúng ta có thể tạo ra các cấu trúc nano kim loại có bước sóng đỉnh hấp thụ SPR khác nhau ở các vị trí trung gian giữa các đỉnh hấp thụ Au và Ag.

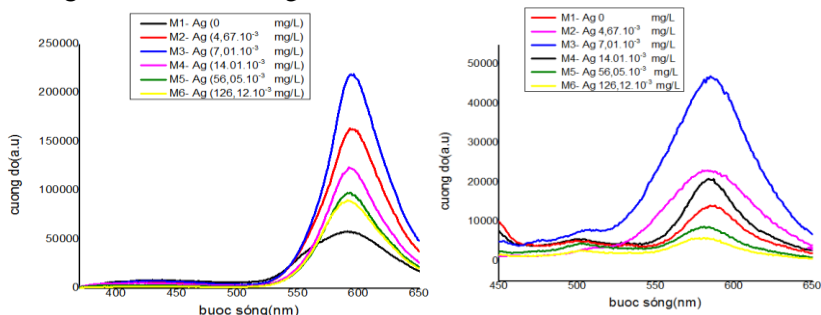
3.2 Nghiên cứu hiệu ứng MEF của một số vật liệu phát quang

Sử dụng keo hạt nano kim loại chế tạo bằng kỹ thuật laser luận án đã nghiên cứu hiệu ứng MEF của một số vật liệu phát quang thông dụng. Phổ huỳnh quang kích thích bằng laser He: Cd được đo trên

máy quang phổ Princeton (US) với nguồn sáng kích thích là laser He: Cd

3.2.1 Nghiên cứu hiệu ứng MEF của RhB

Khảo sát hiệu ứng MEF của RhB trong keo hạt nano Ag chế tạo bằng kỹ thuật laser cho thấy khi kích thích bằng bước sóng 325 nm cường độ đỉnh huỳnh quang tăng cường lớn nhất khoảng 3.8 lần ứng với keo hạt nano Ag có nồng độ $7,01 \times 10^{-3}$ mg/L. Tuy nhiên khi kích thích bằng bước sóng 442 nm, cường độ huỳnh quang giảm so với trường hợp không có hạt nano Ag khoảng 2,35 lần ứng với nồng độ Ag là $126,12 \times 10^{-3}$ mg/L.

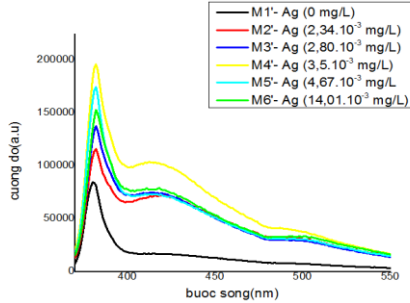


Hình 3.21: Phổ huỳnh quang của các mẫu RhB từ M1-M6 kích thích bằng bước sóng 325 nm và 442 nm của laser He-Cd

3.2.3 Nghiên cứu hiệu ứng MEF của ZnO

Khảo sát hiệu ứng MEF của ZnO trong keo hạt nano Ag chế tạo bằng kỹ thuật laser cho thấy khi kích thích bằng bước sóng 325 nm cường độ đỉnh huỳnh quang của ZnO tại 381nm tăng với mức độ khác nhau tùy theo nồng độ hạt nano Ag trong hỗn hợp. Cường độ huỳnh quang tăng khi nồng độ hạt nano Ag tăng từ $2,34 \times 10^{-3}$ mg/L đến $3,5 \times 10^{-3}$ mg/L, với tỷ số cường độ tăng lớn nhất 2,34 lần ứng với nồng độ hạt nano Ag là $3,5 \times 10^{-3}$ mg/L sau đó giảm dần khi nồng độ hạt nano tiếp tục tăng đến 14×10^{-3} mg/L nhưng không có dập tắt huỳnh quang.

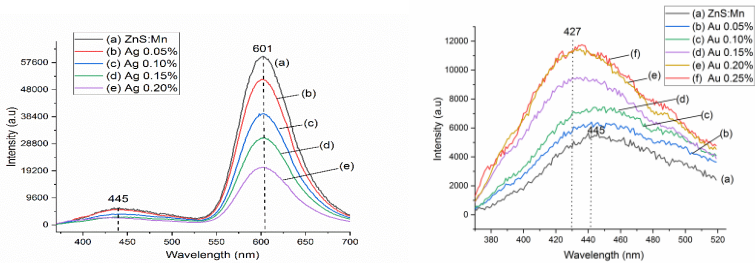
Kết quả nghiên cứu cho thấy sự phụ thuộc mạnh của hiệu ứng MEF trên dung dịch ZnO và chứng tỏ có một giá trị ngưỡng nồng độ hạt nano Ag ứng với khoảng cách tối ưu cho hiệu ứng MEF.



Hình 3.22: Phổ huỳnh quang của các mẫu ZnO từ M1' - M6' kích thích bằng bước sóng 325nm của laser He-Cd

3.2.4 Nghiên cứu hiệu ứng MEF của ZnS:Mn

Khảo sát hiệu ứng MEF của dung dịch ZnS:Mn²⁺ trong keo hạt nano Ag và Au chế tạo bằng kỹ thuật laser cho thấy khi kích thích bằng bước sóng 325 nm cho thấy cả hai vùng bức xạ D-A và Mn²⁺ ở 445 nm và 601 nm đều bị dập tắt khi tăng nồng độ % thể tích hạt nano Ag từ 0,05% to 0,2%.



Hình 3.23(i) Phổ PL với tỷ lệ thể tích Ag NPs khác nhau từ 0,05% đến 0,2%. (ii) Phổ PL ở dải bước sóng xanh với tỷ lệ thể tích Au NPs khác nhau từ 0,05% đến 0,25%

Kết quả thu phổ phát quang của ZnS:Mn²⁺ tương tự thu được với sự xuất hiện của hạt nano Au. Khi thay đổi tỉ lệ thể tích hạt nano Au từ 0,05% đến 0,25% quan sát thấy vùng phổ 601 nm cũng bị dập tắt tương tự như hạt nano Ag. Tuy nhiên vùng phổ 445 nm của bức xạ tổ hợp D-A lại được tăng cường và bão hòa khi nồng độ Au lớn hơn 0,2%, ngoài ra đỉnh phổ hơi dịch về phía bước sóng xanh. (Hình 3.23).

Phát xạ D-A màu xanh lam ở bước sóng 445 nm là một thành phần quan trọng đối với các ứng dụng màn hình màu và ánh sáng

trắng của các vật liệu ZnS:Mn²⁺, do đó, việc tăng cường phát xạ D-A màu xanh lam bởi hạt nano Au có thể sẽ hữu ích cho các ứng dụng rộng rãi hơn của vật liệu phát quang này.

Chương 4

NGHIÊN CỨU HIỆU ỨNG SERS CỦA KHÁNG SINH TETRACYCLINE VÀ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG

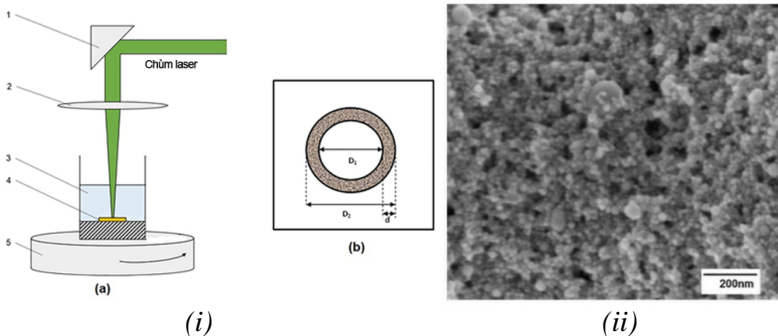
Dựa trên các kết quả chế tạo các hạt nano kim loại trong chất lỏng bằng kỹ thuật laser PLA, luận án đã nghiên cứu chế tạo một số cấu trúc nano kim loại cho hiệu ứng SERS có hệ số tăng cường SERS cao và độ lặp lại tốt đáp ứng yêu cầu của một cảm biến SERS ứng dụng trong phân tích định tính và định lượng bằng phương pháp quang phổ SERS. Một trong nhiều ứng dụng được quan tâm hiện nay đó là phân tích xác định dư lượng kháng sinh trong an toàn thực phẩm. Cho đến nay việc phân tích xác định dư lượng kháng sinh và chất bảo vệ thực vật trong thực phẩm chủ yếu được thực hiện bằng phương pháp sắc ký lỏng phối hợp với khối phổ kế. Sử dụng cảm biến SERS chế tạo được bằng kỹ thuật PLA tích hợp với một hệ quang phổ kế xách tay luận án đã nghiên cứu xây dựng một quy trình phân tích xác định kháng sinh Tetracycline trong tôm ở nồng độ vết (đến 0,1ppm).

4.1 Nghiên cứu chế tạo cấu trúc nano kim loại làm cảm biến SERS

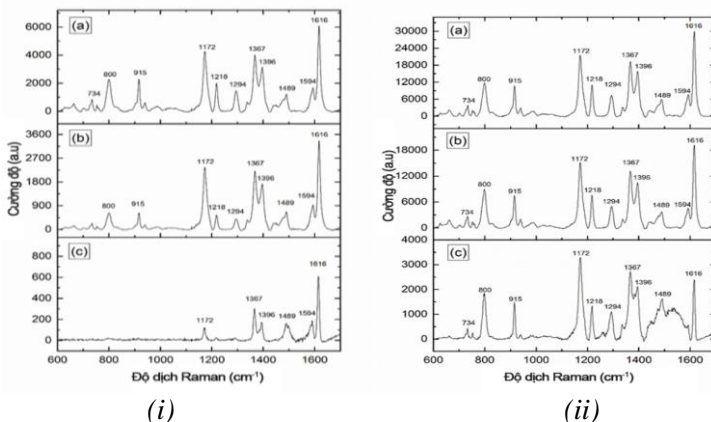
Để tạo ra bề mặt cấu trúc nano kim loại từ hạt nano kim loại có nhiều kỹ thuật khác nhau. Luận án đã đề xuất và nghiên cứu xây dựng 02 quy trình chế tạo cấu trúc nano kim loại Au (Ag) trên bề mặt Cu và Si có độ ráp nano làm cảm biến SERS có hệ số tăng cường cao và độ lặp lại tốt.

4.1.1 Chế tạo cấu trúc nano Au và Ag trên đế kim loại đồng

Luận án đã đề xuất và nghiên cứu thiết kế, xây dựng một hệ thiết bị chế tạo bề mặt Cu có độ ráp nano bằng kỹ thuật PLA (Hình 4.1) Một bề mặt đồng (Cu) có độ ráp kích thước nano thích hợp đã được nghiên cứu chế tạo bằng kỹ thuật PLA trong nước cất (kí hiệu là aCu). Các keo hạt nano Au và Ag chế tạo bằng PLA (xem chương 2) được lắng đọng lên trên bề mặt aCu có độ ráp nano để tạo ra cảm biến SERS AuNP/aCu và AgNP/aCu.



Hình 4.1 (i) Sơ đồ thiết bị chế tạo bề mặt Cu có độ rập nano
(ii) Ảnh SEM bề mặt AuNP/aCu



Hình 4.4. Phổ SERS của MG nồng độ 10 ppm, 1 ppm và 0,1 ppm trên
(i) để AuNP/aCu (ii) để AgNP/aCu

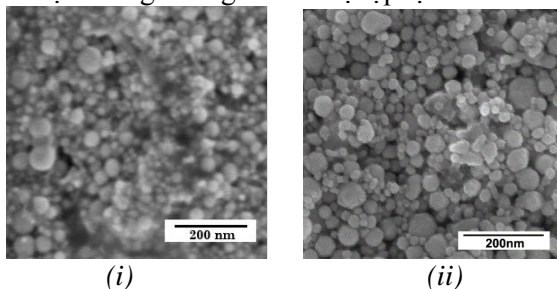
Hệ số tăng cường SERS EF của các cảm biến SERS được đánh giá bằng phổ SERS của Malachite Green ($C_{23}H_{25}ClN_2$) do phổ SERS của MG gồm nhiều đỉnh đặc trưng trong vùng phổ làm việc.

Tính toán hệ số EF đối với vạch phổ 1616 cm^{-1} của MG cho các đế SERS AuNP/aCu và AgNP/aCu cho kết quả lần lượt là $1,2 \times 10^6$ và 6×10^6 .

4.2.2 Chế tạo cấu trúc nano Au và Ag trên đế silic

Dựa trên kết quả đạt được trong chế tạo cảm biến SERS bề mặt đồng, luận án tiếp tục nghiên cứu chế tạo các cấu trúc nano Au (Ag) trên bề mặt Si có độ rập nano tạo ra bằng kỹ thuật PLA:

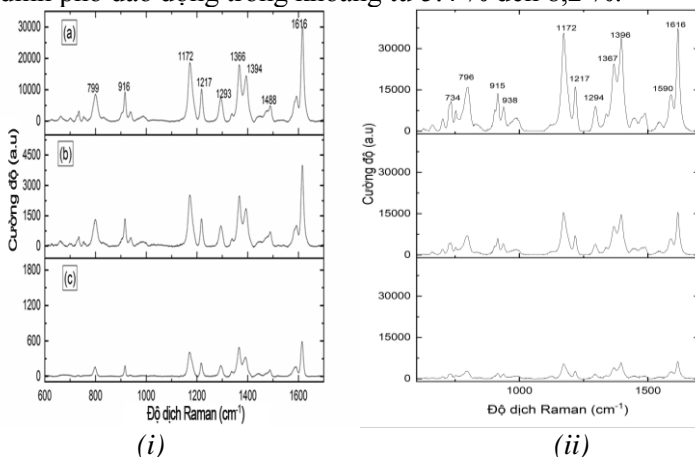
AuNP/aSi và AgNP/aSi. Một quy trình chế tạo đã được đề xuất và nghiên cứu thực hiện thành công các cảm biến AuNP/aSi và AgNP/aSi có hệ số tăng cường cao và độ lặp lại tốt.



Hình 4.7 Ảnh SEM của bề mặt đế (i) AuN/aSi và (ii) AgNP/aSi

Hệ số tăng cường SERS EF của các cảm biến SERS được đánh giá bằng phổ SERS của MG. Tính toán hệ số EF đối với vạch phổ 1616 cm^{-1} của MG cho các đế SERS AuNP/aSi và AgNP/aSi cho kết quả lần lượt là 2×10^6 và là 10^7 .

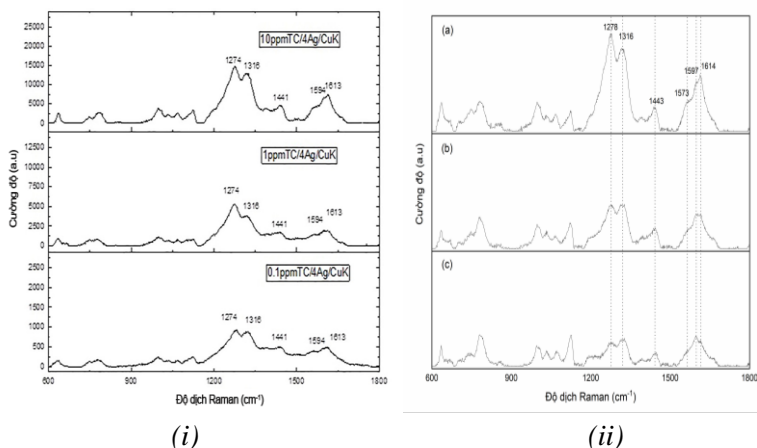
Để đánh giá độ lặp lại của cảm biến SERS, luận án đã khảo sát xác định phổ SERS của MG tại các điểm ngẫu nhiên khác nhau trong vùng làm việc của cảm biến. Kết quả cho thấy cường độ của các đỉnh phổ dao động trong khoảng từ 5,4 % đến 8,2 %.



Hình 4.8. Phổ SERS của MG (i) trên đế AuNP/aCu với các nồng độ 10 ppm, 1 ppm và 0,1 ppm (ii) trên đế AgNP/aCu với các nồng độ 5 ppm, 0,5 ppm và 0,05 ppm

4.2 Nghiên cứu thu phổ SERS của Tetracycline

Luận án đã nghiên cứu lựa chọn cảm biến SERS AgNP/Si để thu phổ SERS của Tetracycline ở nồng độ thấp. Kết quả nghiên cứu cho thấy các cảm biến AgNP/aCu và AgNP/aSi đều cho phép thu phổ TC nồng độ thấp đến 0,1ppm. Tuy nhiên nhược điểm của đế aCu là bề mặt đồng đỏ (Cu) tương tác mạnh với TC nên phổ Raman thu được giảm nhanh theo thời gian, do đó cảm biến AgNP/aSi được lựa chọn để nghiên cứu đo đạc phân tích TC.

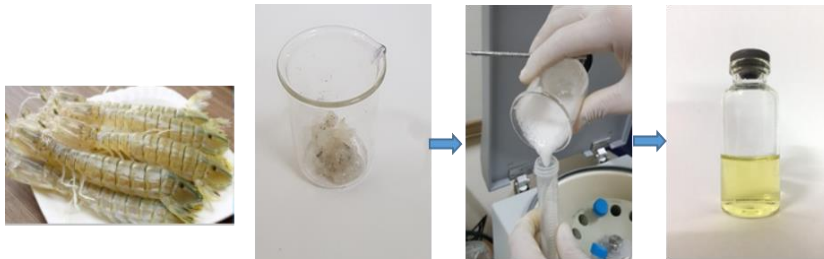


Hình 4.11. Phổ SERS của TC nồng độ 10 ppm, 1 ppm và 0,1 ppm trong methanol trên đế (i) AgNP/aCu và (ii) AgNP/aSi.

4.3 Nghiên cứu xác định dư lượng kháng sinh TC trong tôm bằng phương pháp SERS

4.3.1 Tách chiết TC trong tôm

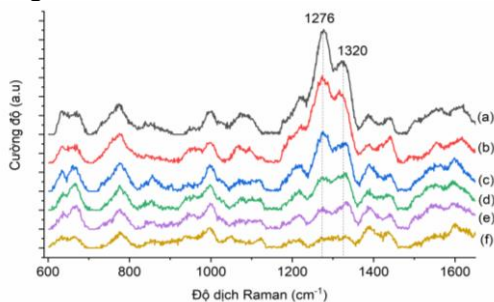
Để thu được phổ SERS của dư lượng TC trong tôm cần tách chiết TC từ tôm, giảm bớt ảnh hưởng của các chất không mong muốn như protein và chất béo. Một quy trình tách chiết pha rắn cho TC đã được nghiên cứu thực hiện trên thịt tôm. Bằng quy trình này, ta sẽ thu được 10mL dung dịch tôm chiết từ 5g tôm mẫu cần đo. (Hình 4.7)



Hình 4.7. Hình ảnh minh họa quá trình tách chiết tôm

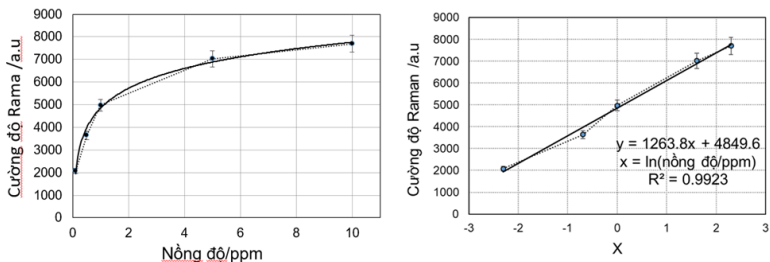
4.3.2 Thu phổ SERS của TC trong tôm và xây dựng đường cong hiệu chuẩn.

Sử dụng quy trình tách chiết tôm (4.3.1) các mẫu tôm chiết với nồng độ TC khác nhau đã được chuẩn bị để thu phổ SERS trên cảm biến AgNP/aSi. Trên hình 4.8 là phổ SERS của TC trong tôm với các nồng độ từ 10 ppm, (a) 10 ppm, (b) 5 ppm, (c) 1 ppm, (d) 0,5 ppm, (e) 0,1 ppm và (f) là phổ SERS của dịch tôm chiết không có TC trên để SERS AgNP/aSi.



Hình 4.8. Phổ SERS của TC trong tôm với các nồng độ thay đổi từ 10 ppm đến 0,1 ppm: (a) 10 ppm, (b) 5 ppm, (c) 1 ppm, (d) 0,5 ppm, (e) 0,1 ppm và (f) là phổ SERS của dịch tôm chiết không có TC.

Một đường cong hiệu chuẩn (calibration curve) xác định sự phụ thuộc của cường độ vạch phổ SERS vào nồng độ TC trong tôm đã được nghiên cứu xây dựng dựa trên đỉnh phổ đặc trưng tại 1320 cm^{-1} của TC. (Hình 4.9).



Hình 4.9. Ví dụ một đường cong hiệu chuẩn tại 1320 cm^{-1} của để AgNP/aSi

Từ đường cong hiệu chuẩn này cho phép xác định được nồng độ TC của một mẫu tôm bất kỳ sau quá trình tách chiết.

4.3.3 Xây dựng quy trình phân tích xác định dư lượng TC trong tôm.

Sử dụng đường cong hiệu chuẩn được xây dựng theo phương pháp trình bày tại 4.3.2, luận án đã tiến hành phân tích xác định nồng độ TC trong một số mẫu tôm được pha chế sẵn. Kết quả đo đạc và đánh giá tại 6 vị trí khác nhau trên một số mẫu tôm được pha chế với nồng độ TC xác định (0,1 ppm, 0,5 ppm, 1,5 ppm và 5 ppm) cho thấy giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD - Relative Standard Deviation) thu được thay đổi trong khoảng từ 7,8% đến 10,6%.

Để đối chứng với các phương pháp khác, luận án đã phối hợp với Trung tâm quốc gia về phân tích và giám định thực phẩm, Viện nghiên cứu công nghiệp thực phẩm (NACEFA) để nghiên cứu đánh giá so sánh kết quả đo đạc bằng sắc ký lỏng hiệu năng siêu cao, 2 lần khối phổ UHPLC-MS/MS so với kết quả bằng phương pháp quang phổ SERS. Kết quả đối chứng giữa hai phương pháp với cùng một mẫu cho thấy ở nồng độ cỡ 1 ppm sai lệch là 4% và ở nồng độ cỡ 0,1 ppm sai lệch là 17%.

Từ các kết quả nghiên cứu trên, luận án đã xây dựng nên một quy trình xác định dư lượng kháng sinh TC trong tôm bằng phương pháp quang phổ SERS.

KẾT LUẬN

L luận án đã thu được một số kết quả chính sau:

1) Đã góp phần xây dựng và làm chủ phương pháp chế tạo hạt nano kim loại bằng kỹ thuật laser tại Bộ môn Quang lượng tử, Khoa Vật lý, trường ĐH KHTN, ĐHQGHN, hiện cũng là đơn vị duy nhất tại Việt nam thực hiện kỹ thuật này. Đây là một phương pháp chế tạo nhanh, đơn giản cho phép tạo ra các hạt nano kim loại trong môi trường sạch, ít tạp chất, tương thích với các phép đo quang phổ học huỳnh quang, Raman.

2) Đã chế tạo thành công và xác định quy trình chế tạo các keo hạt nano vàng (Au) và bạc (Ag) trong nước cất, ethanol, dung dịch PVP và hạt nano hợp kim Au-Ag trong PVP bằng kỹ thuật laser cho phép tạo ra các cấu trúc nano kim loại hiệu quả với hiệu ứng MEF và SERS.

Các hạt nano Au và Ag trong nước cất có kích thước trung bình tương ứng là 17nm và 27 nm.

Các hạt nano Au và Ag trong ethanol có kích thước trung bình tương ứng là 13 nm và 31 nm

Các hạt nano Au và Ag trong dung dịch PVP có kích thước trung bình tương ứng là 13 nm và 34 nm

Các hạt nano hợp kim Au-Ag trong PVP có kích thước trung bình 4 nm và có bước sóng cộng hưởng plasmon thay đổi được từ 420nm đến 520nm tùy theo tỷ lệ mol của các thành phần trong hợp kim.

3) Đã đánh giá xác định và làm sáng tỏ một số tính chất phát quang của các vật liệu RhB, ZnO và ZnS:Mn²⁺ trong hiệu ứng MEF nhờ cấu trúc keo hạt nano kim loại Au/Ag chế tạo bằng kỹ thuật laser trong dung môi nước, ethanol và dung dịch PVP.

4) Đã chế tạo thành công và đưa ra được quy trình chế tạo các cấu trúc nano Au và Ag trên bề mặt đồng (Cu) cấu trúc nano bằng phương pháp bào mòn laser (PLA) có hệ số tăng cường SERS cao và

độ lặp lại tốt. Cấu trúc nano AuNP/aCu có hệ số tăng cường SERS $EF = 1,2 \times 10^6$ và cấu trúc nano AgNP/aCu có hệ số tăng cường SERS $EF = 6 \times 10^6$.

5) Đã chế tạo thành công và đưa ra được quy trình chế tạo cấu trúc nano Ag trên bề mặt Silic (Si) cấu trúc nano (AgNP/aSi) bằng phương pháp bào mòn laser (PLA) có hệ số tăng cường SERS cao ($EF = 10^7$) và độ lặp lại tốt.

6) Sử dụng cảm biến AgNP/aSi chế tạo bằng kỹ thuật laser và quang phổ kế xách tay (uRaman - Ci, Technospex) đã xây dựng được một quy trình xác định dư lượng kháng sinh Tetracycline trong tôm bằng phương pháp quang phổ SERS, cho phép xác định dư lượng Tetracycline trong tôm đến 0,1 ppm. Đây là một kết quả mới, trước đó chưa có công bố nào về nghiên cứu xác định Tetracycline trong tôm bằng phương pháp SERS.

CÁC KẾT QUẢ CÔNG BỐ CHÍNH CỦA LUẬN ÁN

1. **Trong Duc Tran**, Thi Hue Nguyen, The Binh Nguyen (2022), “A Silver nanostructure on ablated silicon wafer prepared by pulsed laser ablation for surface enhanced Raman spectroscopy”, *J Raman Spectrosc* 2022,1, DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.6340>
2. The Binh Nguyen, Nhu Anh Nguyen, **Trong Duc Tran** (2020), “Production of SERS Substrates Using Ablated Copper Surfaces and Gold/Silver Nanoparticles Prepared by Laser Ablation in Liquids”, *Journal of Electronic Materials* volume 49, pages 6232–6239, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08373-7>.
3. The Binh Nguyen, Thanh Dinh Nguyen, **Trong Duc Tran**, Thu Hanh Nguyen Thi (2015), “Laser-induced synthesis of Au-Ag alloy nanoparticles in Polyvinylpyrrolidone (C₆H₉NO)_n solution”, *Journal of Cluster Science* September 2015, Volume 26, Issue 5, pp 1787–1799, SpringerLink, DOI: 10.1007/s10876-015-0877-7
4. **Tran Trong Duc**, Bui Hong Van, Nguyen The Binh (2022), “Photoluminescence enhancement and quenching of ZnS:Mn²⁺ in the presence of Au and Ag nanoparticles synthesized by pulse laser ablation in solution”, *VNU Journal of Science: Mathematics – Physics*, Vol. 38, No. 2, ISSN 2615-9341/ e-ISSN 2588-1124
5. **Tran Trong Duc**, Ngo Gia Long, Hoang Ha My, Nguyen The Binh (2016) “Preparation of Metal, Alloy and Semiconductor Nanoparticles”, *VNU Journal of Science: Mathematics – Physics*, Vol. 32, No. 4, 12-19, ISSN 2615-9341/ e-ISSN 2588-1124
6. Nguyen The Binh, **Tran Trong Duc**, Nguyen Quang Dong (2021) “Preparation of Metallic Nanostructure by Laser Ablation for Surface Enhanced Raman Scattering”, *Publishing House for Science & Technology*, ISBN: 978-604-9988-20-2, 19-26.
7. Nguyen The Binh, **Tran Trong Duc**, Nguyen Thi Hue (2021), “Detection of Antibiotics in Aquaculture at Low Concentrations by Silver Nanoparticles”, *Publishing House for Science & Technology*, ISBN: 978-604-9988-20-2, 487-492.
8. **Trong Duc Tran**, The Binh Nguyen, Gia Long Ngo (2018), “Fluorescence enhancement of Rhodamine-B and ZnO by silver

nanoparticles in PVP”, *The 10th International Conference on Photonics & Applications (ICPA 10)*

9. **Tran Trong Duc**, Nguyen The Binh, Ngo Gia Long, Hoang Ha My (2016), “Fluorescence of Rhodamine 6G in presence of gold nanoparticles”, *The 9th International Conference on Photonics & Applications (ICPA 9)*, ISBN: 978-604-913-578-1, Vol. 4
10. **Tran Trong Duc**, Nguyen The Binh, Nguyen Quang Dong, Nguyen Thi Thu Hanh, Nguyen Thi Thanh Hang (2014), “Preparation of Au-Ag alloy nanoparticles in liquid by laser”, *The 3rd Academic Conference on Natural Science for Master and PHD Students from Asean Countries*, Nov 11-15th, Phnom Penh, Cambodia. ISBN: 978-604-913-088-5, Vol. 01, pp 48
11. **Trần Trọng Đức**, Nguyễn Thế Bình, Ngô Gia Long, Phạm Hương Nga, Nguyễn Quang Đông (2018), “Nghiên cứu hiệu ứng tăng cường phổ phát quang của vật liệu ZnO sử dụng hạt nano vàng”, *Advances in Applied and Engineering Physics – CAEP V*, ISBN: 978-604-913-232-2
12. Bùi Hồng Vân, Phạm Văn Bền, Trần Minh Thi, Nguyễn Thị Thu Hiền, Đỗ Bích Thúy, Ngô Gia Long, **Trần Trọng Đức** (2017), “Khảo sát vai trò của ZnO trong quang xúc tác methylene blue”, *Hội nghị vật lý chất rắn và khoa học vật liệu toàn quốc lần thứ 10 (SPMS 2017)*; ISBN. 978-604-938-722-7

Đăng ký sáng chế/giải pháp hữu ích:

1. Tên giải pháp hữu ích: Quy trình phân tích xác định dư lượng tetraxi-clin trong tôm bằng phương pháp quang phổ SERS. Tác giả: Nguyễn Thế Bình, **Trần Trọng Đức**, Nguyễn Thị Huệ, Số đơn 2-2021-00251. Chủ đơn Trường ĐH KHTN, ĐHQGHN. Quyết định chấp nhận đơn hợp lệ số 16629w/QĐ-SHTT ngày 20/10/2021.
2. Tên giải pháp hữu ích: Quy trình chế tạo cảm biến Raman sử dụng bề mặt kim loại đồng cấu trúc nano và hạt nano vàng bằng kỹ thuật ăn mòn laser, Tác giả: Nguyễn Thế Bình, Nguyễn Quang Đông, **Trần Trọng Đức**, Ngô Gia Long, Nguyễn Như Anh, Số đơn: 1-2019-03103. Chủ đơn Trường ĐHKHTN, ĐHQGHN, Quyết định chấp nhận đơn hợp lệ số 55712/QĐ SHTT ngày 10/7/2019.