

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

-----

**TRẦN THỊ HÀ**

**NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT VẬT LIỆU NANO Au,  
VẬT LIỆU TỔ HỢP ZnO/Au, CuO/Au VÀ ĐỊNH HƯỚNG  
ỨNG DỤNG TRONG Y SINH & MÔI TRƯỜNG**

Chuyên ngành: **Vật lí chất rắn**

Mã số: **9440130.02**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ**

**Hà Nội, 2022**

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

**TRẦN THỊ HÀ**

**NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT VẬT LIỆU NANO Au,  
VẬT LIỆU TỔ HỢP ZnO/Au, CuO/Au VÀ ĐỊNH HƯỚNG  
ỨNG DỤNG TRONG Y SINH & MÔI TRƯỜNG**

Chuyên ngành: **Vật lí chất rắn**

Mã số: **9440130.02**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ**

**NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC :**

- 1. GS.TS. Bạch Thành Công**
- 2. TS. Phạm Nguyên Hải**

**Hà Nội, 2022**

## **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. Bạch Thành Công** và **TS. Phạm Nguyên Hải**. Kết quả trình bày trong luận án trích dẫn từ các bài báo đã xuất bản của tôi cùng các thành viên trong nhóm nghiên cứu. Số liệu và kết quả trong luận án là trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

**Tác giả luận án**

**Trần Thị Hà**

## LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc nhất đến **GS.TS. Bạch Thành Công** và **TS. Phạm Nguyên Hải**. Hai Thầy là người đã trực tiếp hướng dẫn tôi trong suốt những năm học nghiên cứu sinh, truyền cho tôi niềm đam mê, phương pháp nghiên cứu khoa học hiệu quả cũng như những kiến thức và kinh nghiệm vô cùng quý báu. Các Thầy luôn chỉ bảo tận tình về chuyên môn, động viên tinh thần và tạo mọi điều kiện thuận lợi nhất cho tôi trong thời gian học tập và thực hiện luận án.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn rất lớn đến **PGS.TS. Ngọc An Bang**, **PGS.TS. Lê Văn Vũ**, các Thầy đã nhiệt tình định hướng nghiên cứu, chia sẻ kinh nghiệm, giúp đỡ tôi rất nhiều trong thời gian tôi học tập tại trường.

Tôi xin cảm ơn tới **TS. Nguyễn Quang Hòa**, **TS. Lưu Mạnh Quỳnh**, **ThS. Sái Công Doanh**, **PGS.TS. Mai Hồng Hạnh**, **TS. Phạm Văn Thành** và **ThS. Trần Thị Ngọc Anh**, các thầy cô đã giúp đỡ tôi rất nhiều trong quá trình thực hiện nghiên cứu thực nghiệm, đo đạc để hoàn thành luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban Giám Hiệu Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Phòng Công tác Chính trị sinh viên, Phòng Đào tạo cùng **thầy Nguyễn Thanh Bình**, **thầy Chu Hồng Đức**, **cô Lương Chi Lan** đã luôn quan tâm đến tiến độ công việc và tạo điều kiện thuận lợi cho tôi học tập, nghiên cứu.

Tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành đến Ban Lãnh đạo Khoa Vật lý cùng các thầy cô Bộ môn Vật lý chất rắn, các thầy cô Trung tâm Khoa học Vật liệu đã trang bị cho tôi kiến thức, những lời khuyên chân thành, tạo điều kiện thuận lợi để tôi có thể chuyên tâm học tập và nghiên cứu. Tôi xin chân thành cảm ơn **cô Đặng Thị Thanh Thủy**, **thầy Nguyễn Ngọc Đình** luôn nhiệt tình hỗ trợ, tạo điều kiện cho tôi thực hiện tốt nhất việc học tập và nghiên cứu tại trường.

Tôi xin gửi lời cảm ơn tới các em sinh viên, cựu sinh viên và học viên cao học yêu quý: Phạm Thị Hồng, Phi Thị Hương, Nguyễn Phương Mai, Nguyễn Mạnh Hồng, Nguyễn Thị Huyền Trang, Đào Vũ Phương Thảo, Phạm Thùy Linh, Trần Thị Uyên, Nguyễn Tố Phương, Lã Hạnh Nguyên, Nguyễn Thị Huyền, Bùi Thu Hương, Nguyễn Thị Hồng Hạnh, Hồ Văn Chính, Nguyễn Thùy Linh, Trần Văn Tân... Các em đã đồng

hành cùng tôi trong suốt quá trình thực hiện thí nghiệm cũng như thảo luận kết quả nghiên cứu.

Tôi xin trân trọng cảm ơn đến Ban Giám Hiệu trường Đại học Mở - Địa chất đã tạo điều kiện thuận lợi, hỗ trợ một phần kinh phí đào tạo cho tôi trong thời gian học nghiên cứu sinh. Tôi xin gửi lời cảm ơn đến Ban chủ nhiệm Khoa, Ban chủ nhiệm Bộ môn và các thầy cô Bộ môn Vật lý, Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Mở - Địa chất, nơi tôi đang công tác, đã luôn động viên, chia sẻ công việc và tạo điều kiện thuận lợi để tôi có nhiều thời gian cho học tập, nghiên cứu.

Tôi xin cảm ơn Quỹ học bổng của Đại học Quốc gia Hà Nội dành cho NCS có năng lực nghiên cứu xuất sắc, mã số VNU.2021.NCS.03; Chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), Viện Nghiên cứu Dữ liệu lớn (VinBigdata) đã tài trợ một phần kinh phí cho tôi thực hiện nghiên cứu này.

Tôi xin cảm ơn tới những người bạn yêu mến của tôi, cảm ơn các bạn luôn ở bên động viên, khích lệ trong thời gian tôi học tập và nghiên cứu tại trường.

Cuối cùng, tôi xin dành những tình cảm đặc biệt và lòng biết ơn sâu sắc nhất tới bố mẹ hai bên, các anh chị trong gia đình, đặc biệt là Mẹ kính yêu của tôi – Người đã dành cả cuộc đời nuôi tôi ăn học, luôn yêu thương và dõi theo tôi. Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn đến người bạn đời luôn ở bên đồng hành, sẻ chia, giúp đỡ tôi trong công việc. Anh là nguồn năng lượng tích cực mạnh mẽ nhất giúp tôi vượt qua mọi khó khăn trong học tập cũng như trong cuộc sống.

*Hà Nội, ngày 14 tháng 09 năm 2022*

**Tác giả luận án**

**Trần Thị Hà**

## MỤC LỤC

<b>DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT.....</b>	<b>5</b>
<b>DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU .....</b>	<b>7</b>
<b>DANH MỤC HÌNH VẼ.....</b>	<b>8</b>
<b>MỞ ĐẦU .....</b>	<b>13</b>
<b>CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU NANOCOMPOSITE BÁN DẪN/KIM LOẠI QUÝ VÀ HIỆU ỨNG TÁN XẠ RAMAN.....</b>	<b>18</b>
<b>1.1. Tổng quan một số vấn đề nghiên cứu Raman tăng cường bề mặt định hướng ứng dụng trong y sinh và môi trường hiện nay .....</b>	<b>18</b>
<b>1.2. Tán xạ Raman.....</b>	<b>21</b>
<b>1.3. Tán xạ Raman tăng cường bề mặt.....</b>	<b>27</b>
<b>1.3.1. Plasmon.....</b>	<b>28</b>
<b>1.3.2. Tăng cường điện từ .....</b>	<b>31</b>
1.3.2.1. Hình trụ và hình cầu kim loại .....	31
1.3.2.2. Tăng cường trường điện từ định xứ .....	37
<b>1.3.3. Tương tác giữa các vật, khoảng cách giữa các cấu trúc nano .....</b>	<b>41</b>
<b>1.4. Tăng cường hóa học .....</b>	<b>44</b>
<b>1.4.1. Ưu điểm của cấu trúc dị thể kim loại-bán dẫn .....</b>	<b>44</b>
<b>1.4.2. Tăng cường điện từ, truyền điện tích trên chất bán dẫn tinh khiết.....</b>	<b>45</b>
<b>1.4.3. Truyền điện tích trên giao diện kim loại-bán dẫn .....</b>	<b>47</b>
1.4.3.1. CT cảm ứng plasmon từ kim loại sang chất bán dẫn .....	47
1.4.3.2. Truyền điện tích trực tiếp từ kim loại sang bán dẫn thông qua các phân tử .....	48
1.4.3.3. Truyền điện tích trực tiếp qua phân tử từ bán dẫn kim loại .....	49

<b>1.5. Tổng quan một số đối tượng vật liệu được nghiên cứu trong luận án .....</b>	<b>50</b>
<b>1.5.1. Vật liệu ZnO .....</b>	<b>50</b>
<b>1.5.2. Vật liệu nano CuO.....</b>	<b>51</b>
<b>1.5.3. Kim loại plasmonic .....</b>	<b>53</b>
<b>Kết luận chương 1.....</b>	<b>56</b>
<b>CHƯƠNG 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM .....</b>	<b>57</b>
<b>2.1. Các công nghệ chế tạo vật liệu .....</b>	<b>57</b>
<b>2.1.1. Phương pháp thủy nhiệt kết hợp hiệu ứng pin galvanic .....</b>	<b>57</b>
<b>2.1.2. Phương pháp oxi hóa nhiệt .....</b>	<b>60</b>
<b>2.1.3. Phương pháp phun xạ .....</b>	<b>61</b>
<b>2.2. Một số phương pháp nghiên cứu tính chất vật liệu.....</b>	<b>62</b>
<b>2.2.1. Nhiễu xạ tia X .....</b>	<b>62</b>
<b>2.2.2. Hiển vi điện tử.....</b>	<b>63</b>
<b>2.2.3. Tán sắc năng lượng tia X .....</b>	<b>65</b>
<b>2.2.4. Quang phổ điện tử tia X.....</b>	<b>67</b>
<b>2.2.5. Tán xạ Raman.....</b>	<b>68</b>
<b>2.2.6. Huỳnh quang .....</b>	<b>69</b>
<b>2.2.7. Hấp thụ truyền qua.....</b>	<b>70</b>
<b>2.3. Các hệ vật liệu được khảo sát.....</b>	<b>72</b>
<b>2.3.1. Cấu trúc nano vàng trên đế phẳng .....</b>	<b>72</b>
<b>2.3.1.1. Chế tạo cấu trúc nano Au trên đế thủy tinh.....</b>	<b>72</b>
<b>2.3.1.2. Chế tạo cấu trúc nano Au trên màng ZnO.....</b>	<b>72</b>

2.3.2. Hệ vật liệu nano composite ZnO/Au .....	73
2.3.3. Hệ vật liệu nano lõi/vỏ CuO/Au .....	74
<b>Chương 3. TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG TĂNG CƯỜNG RAMAN CỦA CẤU TRÚC NANO VÀNG TRÊN ĐỂ PHẪNG .....</b>	<b>76</b>
<b>3.1. Cấu trúc nano vàng trên đế thủy tinh .....</b>	<b>76</b>
3.1.1. Hình thái của các cấu trúc nano Au .....	77
3.1.2. Thành phần nguyên tố.....	80
3.1.3. Khảo sát khả năng tăng cường Raman của cấu trúc nano vàng trên đế thủy tinh .....	82
<b>3.2. Cấu trúc nano vàng trên màng ZnO .....</b>	<b>88</b>
<b>Kết luận chương 3 .....</b>	<b>90</b>
<b>Chương 4. TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG TĂNG CƯỜNG RAMAN CỦA THANH NANOCOMPOSITE ZnO/Au.....</b>	<b>92</b>
<b>4.1. Khảo sát cấu trúc của thanh nano ZnO .....</b>	<b>93</b>
<b>4.2. Khảo sát cấu trúc và tính chất của thanh nanocomposite ZnO/Au .....</b>	<b>96</b>
<b>4.3. Khả năng tăng cường Raman của thanh nanocomposite ZnO/Au .....</b>	<b>102</b>
<b>Kết luận chương 4 .....</b>	<b>106</b>
<b>Chương 5. TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG TĂNG CƯỜNG RAMAN CỦA DÂY NANO LỖI/VỎ CuO/Au .....</b>	<b>108</b>
<b>5.1. Khảo sát cấu trúc dây nano CuO.....</b>	<b>108</b>
<b>5.2. Kết quả nghiên cứu cấu trúc lõi/vỏ CuO/Au .....</b>	<b>110</b>
<b>5.3. Khả năng tăng cường Raman của dây nano lõi/vỏ CuO/Au.....</b>	<b>114</b>
<b>5.4. Sử dụng để SERS đã chế tạo nghiên cứu định hướng ứng dụng trong y sinh và môi trường .....</b>	<b>119</b>



<i>5.4.1. Khảo sát tăng cường Raman của Amoxicillin trên dây nano CuO/Au</i>	<i>.119</i>
<i>5.4.2. Khảo sát tăng cường Raman của glucose trên dây nano CuO/Au</i>	<i>.....121</i>
<b>Kết luận chương 5</b>	<b>.....123</b>
<b>KẾT LUẬN</b>	<b>.....125</b>
<b>DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN</b>	<b>.....128</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b>	<b>.....131</b>

## DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

AFM	Atomic Force Microscopy	Hiển vi Nguyên tử lực
AMX	Amoxicillin	
CT	Charge transfer	Truyền điện tích
DC	Direct Current	Dòng điện một chiều
EDS	Energy Dispersive spectroscopy	Tán sắc năng lượng tia X
EM	Electromagnetic enhancement	Tăng cường điện từ
EF	Enhancement factor	Hệ số tăng cường
FETs	Field Effect Transistor	Transistor hiệu ứng trường
FDTD	Finite Difference Time Domain	Kỹ thuật miền thời gian vi phân hữu hạn
MB	Methylene Blue	Methylene Blue
NP	Nanoparticle	Hạt nano
HPLC	High performance liquid Chromotography	Sắc ký lỏng hiệu năng cao
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử phân giải cao
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	Orbital phân tử cao nhất bị chiếm

LO	Longitudinal Optical	Quang dọc
LOD	Limit of Detection	Giới hạn phát hiện
LFIEF	Local field intensity enhancement factor	Hệ số tăng cường cường độ trường nội tại
LSP	Local Surface Plasmon	Cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular	Orbital phân tử thấp nhất còn trống
R.F	Radio frequency	Tần số radio
RSD	Relative Standard Deviation	Độ lệch chuẩn tương đối nhỏ
SEM	Scanning Electron Microscopy	Hiển vi điện tử quét
SERS	Surface enhanced Raman scattering	Tán xạ Raman tăng cường bề mặt
TEM	Transmission Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử truyền qua
TO	Transverse Optical	Quang ngang
XPS	Xray Photoelectron Spectroscopy	Quang phổ quang điện tử tia X
XRD	X-Ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X

## DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1: Tần số plasma của một số môi trường khác nhau .....	29
Bảng 1.2: Các thông số vật lý cơ bản của ZnO.....	50
Bảng 1.3: Một số tính chất của CuO .....	52
Bảng 3.1: So sánh một số vật liệu nano được sử dụng làm đế SERS.....	87
Bảng 5.1: Các đỉnh đặc trưng của AMX thu được trong khảo sát hiệu ứng tăng cường Raman trên mẫu chuẩn.....	120
Bảng 5. 2: So sánh ngưỡng phát hiện nồng độ glucose của một số công bố .....	123

## DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1. 1: Cấu tạo đế SERS phát hiện glucose bằng các hạt kim loại Ag phân tán trên đế phẳng [39]. .....	19
Hình 1. 2: Phân bố các điểm tăng cường (hot spot) của đế Raman truyền thống làm từ các hạt nano phân bố trên đế phẳng (a) và đế Raman tạo bằng các hạt nano phân bố trên cấu trúc tuần hoàn (b). .....	21
Hình 1.3: Phân tử gồm 2 nguyên tử liên kết thông qua lò xo .....	22
Hình 1.4: Giảm độ tán xạ Rayleigh và tán xạ Raman. ....	26
Hình 1.5. Mô hình dao động của điện tử trong kim loại.....	28
Hình 1.6: Vật hình trụ được chiếu bởi sóng điện từ từ phía bên trái với vectơ sóng $k_i$ và hướng phân cực $E_i$ (trong mặt phẳng giấy) (a), Điều kiện biên ở các bước sóng khác nhau được thỏa mãn ở bề mặt bằng cách xét sự chồng chập của lưỡng cực cảm ứng và trường ngoài [54,55] (b), Hệ số tăng cường độ trường nội tại (Local field intensity Enhancement factor -LFIEF) ở điểm A (ngay trên bề mặt) đối với hình trụ Ag và Au ở các bước sóng khác nhau (c). Ag có LFIEF lớn hơn (và ở bước sóng nhỏ hơn) do có hệ số hấp thụ nhỏ so với vàng.....	32
Hình 1.7: Phần thực và phần ảo hằng số điện môi của 2 kim loại Ag, Au [56] .....	34
Hình 1.8: LFIEF ở điểm A (hình đính kèm) trên bề mặt mặt cầu Au hoặc Ag sử dụng xấp xỉ tĩnh điện [54,55]. .....	36
Hình 1.9: LFIEF ở 2 bước sóng khác nhau trong một hạt nano Ag dạng tam giác trong xấp xỉ trường tĩnh điện. Hướng phân cực là thẳng đứng. LFIEF được tính ở 2 bước sóng khác nhau là a) 442 nm và b) 372 nm .....	40
Hình 1.10: Hiệu ứng “khoảng trống”: (a) LFIEF ở tâm của 2 hạt nano Ag hình trụ (bán kính 50 nm) cách nhau khoảng cách $d$ và điện trường hướng dọc theo trục nối giữa 2 hình trụ. LFIEF là hàm của $\lambda$ (trong xấp xỉ tĩnh điện) và được vẽ với các khoảng cách khác nhau (b) 20 nm, (c) 10 nm, (d) 5 nm và (e) 1 nm.....	43
Hình 1.11: Tinh thể quang tử $TiO_2$ dạng micro array để tăng cường tín hiệu SERS: (a) Chế tạo đế SERS và (b) sự phụ thuộc hiệu suất liên kết ánh sáng [58]. Siêu cấu trúc ZnO: (c), (d) Hệ số tăng cường phụ thuộc vào kích thước ZnO với bước sóng	

laze kích thích 633 nm và (e) điện trường phân bố gần xung quanh các hạt ZnO có đường kính khác nhau ở bước sóng kích thích 532 nm [59].	46
Hình 1.12: Giải đồ các quá trình CT ở giao diện kim loại-bán dẫn: (a) Kim loại-bán dẫn-phân tử [60] (b) CT cảm ứng plasmon từ kim loại sang phân tử-chất bán dẫn, CT trực tiếp [62] (c) từ kim loại đến CT phức hợp và (d) từ phân tử tới chất bán dẫn tới kim loại. Các kim loại, chất bán dẫn và phân tử được biểu thị bằng màu vàng, xám và xanh lam tương ứng.	47
Hình 1.13: Các cơ chế đa dạng của quá trình CT dưới ảnh hưởng của ánh sáng trong các cấu trúc dị thể kim loại - bán dẫn đa dạng: (a) Au – TiO <sub>2</sub> [61], (b) Au – MBA – TiO <sub>2</sub> [62]. Sơ đồ các obitan quan trọng trong kích thích CT chính ở phức (c) Ag <sub>13</sub> – MPH – TiO <sub>2</sub> , (d) TiO <sub>2</sub> – Ag – MPY – FePc và (e) cấu trúc dị thể Au @ Ag – N <sub>3</sub> – TiO <sub>2</sub> .	48
Hình 1.14: Cấu trúc tinh thể dạng lục giác của ZnO.	50
Hình 1.15: Cấu trúc tinh thể CuO	52
Hình 1.16: LFIEF gây ra bởi cộng hưởng plasmon liên kết ở tâm của 2 hình trụ bán kính 50 nm cách nhau 1 khoảng 0,5 nm.	55
Hình 2.1: Cơ chế pin điện hóa galvanic	59
Hình 2.2: Quá trình hình thành và phát triển thanh nano ZnO: a) Đế bảng mạch in (PCB) được đánh bóng, b) Đế PCB được tạo điện cực, c) Khi đặt trong dung dịch sau thời gian ngắn, các hạt nano ZnO bám lên bề mặt đế Cu d) Các thanh nano ZnO phát triển lên từ mầm là các hạt nano trên đế	60
Hình 2.3: Thiết bị phun xạ JEOL JFC – 1200, Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.	62
Hình 2.4: Thiết bị máy đo nhiễu xạ tia X SIEMENS D5005, Khoa Vật lý,	63
Hình 2.5: Thiết bị kính hiển vi điện tử quét Nova NanoSEM 450, Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên	65
Hình 2.6: Quá trình tia X bắn phá bề mặt vật liệu và làm phát ra electron.	67
Hình 2.7: Thiết bị Raman LabRAM HR800Raman, Khoa Vật lý, trường Đại học Khoa học Tự nhiên.	68

Hình 2.8: Thiết bị đo huỳnh quang FL3-22, Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên .....	70
Hình 2.9: Kích thích hấp thụ của một điện tử.....	71
Hình 2.10: Các thành phần phản xạ đặc trưng (đỏ) và khuếch tán (xanh lục).....	72
Hình 2.11: Sơ đồ quy trình chế tạo cấu trúc nano kim loại quý bằng phương pháp vật lý.....	73
Hình 2.12: Sơ đồ quy trình chế tạo vật liệu nanocomposite ZnO/Au.....	73
Hình 2.13: Hệ thống kiểm soát nhiệt độ XMTD – 6006, khoa Vật lý, trường Đại học Khoa học Tự nhiên.....	74
Hình 2.14: Sơ đồ quy trình chế tạo vật liệu nano lõi/vỏ CuO/Au.....	74
Hình 3.1: Ảnh SEM của cấu trúc nano Au thu được sau khi nung các màng mỏng vàng được chế tạo với thời gian phún xạ khác nhau: (a) 10 s; (b) 20 s; (c) 30 s; (d) 40 s; (e) 50 s; (f) 60 s; (g) 70 s và sự phân bố kích thước hạt của các mẫu được chế tạo với thời gian phún xạ là: (a1) 10 s; (b1) 20 s; (c1) 30 s. ....	78
Hình 3.2: Phổ tán sắc năng lượng của các mẫu được chuẩn bị với thời gian phún xạ là 30 s: a) trước khi ủ; b) sau khi ủ; và 40 s: c) trước khi ủ; d) sau khi ủ. ....	80
Hình 3.3: Ảnh SEM của các mẫu sau khi ủ nhiệt với thời gian phún xạ: a) 30 s; b) 40 s; c) 50 s; d) 60 s và ảnh mapping EDS theo nguyên tố vàng tương ứng e) 30 s; f) 40 s; g) 50 s; h) 60 s .....	82
Hình 3.4: (a) Phổ hấp thụ của màng Au với thời gian phún xạ khác nhau trước khi ủ và (b) phổ hấp thụ đã được chuẩn hóa của các mẫu sau khi xử lý nhiệt.....	83
Hình 3.5: (a) Phổ Raman của MB (10-7 M) được hấp thụ trên các mảng hạt nano vàng được chế tạo với thời gian phún xạ khác nhau, (b) Sự phụ thuộc của cường độ Raman của hai cực đại chính ở 1622 cm <sup>-1</sup> và 1390 cm <sup>-1</sup> vào thời gian phún xạ. ...	85
Hình 3.6: Phổ Raman của MB ở các nồng độ khác nhau thu được trên mảng hạt nano Au được chế tạo với thời gian phún xạ là 30 s (a) và 40 s (b). ....	86
Hình 3.7: Giảm độ nhiễu xạ tia X của màng mỏng ZnO và mẫu màng ZnO/Au chế tạo với thời gian 30s và 40s. ....	88
Hình 3.8: Ảnh SEM của mẫu ZnO/Au với thời gian phún xạ: (a) 30 s và (b) 40 s. ....	89

Hình 3.9: Phổ hấp thụ của mẫu ZnO/Au với thời gian phún xạ:(a) 30 s (b) 40 s.....	89
Hình 3.10: Phổ Raman của MB ở nồng độ $10^{-7}$ M thu được trên các cấu trúc nano Au trên màng ZnO và trên đế kính chế tạo với thời gian phún xạ là 30 s và 40 s....	90
Hình 4.1: Phổ Raman của thanh nano ZnO được chế tạo bằng các vật liệu của điện cực đối khác nhau: Al, In, Sn.....	93
Hình 4.2: Ảnh SEM của thanh nano ZnO được chế tạo bằng các vật liệu của điện cực đối khác nhau: (a) In, (b) Sn, (c) Al.....	94
Hình 4.3: Giản đồ XRD của thanh nano ZnO được chế tạo trong 3h ở 90 oC.....	95
Hình 4.4: Ảnh TEM của các thanh nano ZnO/Au ở các thời gian phún xạ khác nhau: (a) 10s; (b) 30 giây; (c) 60 s và (d) 120s.....	96
Hình 4.5: (a) Ảnh TEM phóng to của mẫu nanocomposite ZnO/Au được chế tạo với thời gian phún xạ là 30s và (b) ảnh mapping EDS của nguyên tố Au trên bề mặt thanh nano ZnO tương ứng với vùng được đánh dấu bằng hình chữ nhật màu đen ở (a). .	98
Hình 4.6: Phổ tán sắc năng lượng tia X của thanh nano ZnO chế tạo trong 3h (a) và thanh nano ZnO/Au với thời gian phún xạ là 10 s (b). .....	98
Hình 4.7: a) Phổ phản xạ khuếch tán của thanh nano ZnO và ZnO/Au với thời gian phún xạ khác nhau, b) Phổ hấp thụ tương ứng của thanh nano ZnO và ZnO/Au với thời gian phún xạ khác nhau. ....	99
Hình 4.8: Phổ huỳnh quang của thanh nano ZnO/Au được chế tạo với thời gian phún xạ khác nhau.....	101
Hình 4.9: Sơ đồ cơ chế tăng cường phát xạ bề vùng trong thanh nano ZnO/Au. ..	101
Hình 4.10:.. Phổ Raman của MB ( $10^{-7}$ M) trên thanh nano ZnO/Au được chế tạo với thời gian phún xạ khác nhau. ....	103
Hình 4.11: Phổ Raman của MB ở các nồng độ khác nhau đo trên đế ZnO/Au với thời gian phún xạ là 30s.....	104
Hình 4.12: Phổ Raman của MB trên thanh nano ZnO/Au trong chu trình.....	105
Hình 5.1: Phổ Raman của dây nano CuO được chế tạo bằng quá trình oxi hóa nhiệt ở 500 oC trong các thời gian ủ khác nhau.....	109



Hình 5.2: Ảnh SEM của dây nano CuO được ủ ở 500oC trong: a) 30 phút, b) 60 phút, c) 120 phút, d) 150 phút .....	110
Hình 5.3: Ảnh SEM của các dây nano CuO được chế tạo ở 500oC trong 120 phút được phủ Au có độ dày khác nhau: a) 20 nm; b) 40 nm; c) 80 nm; d) 160 nm và e) 240 nm và f) Hình ảnh HRTEM của dây nano lõi/vỏ CuO/Au. ....	111
Hình 5.4: Phổ EDS của dây nano CuO/Au được chế tạo với độ dày vỏ 20 nm (a); ảnh mapping thành phần nguyên tố của dây nano vỏ lõi CuO/Au được chế tạo với độ dày vỏ 20 nm: (b) ảnh hiển vi điện tử quét của dây nano vỏ lõi, ảnh phân bố nguyên tố của (c) Au, (d) nguyên tố Cu và (e) ảnh chồng chập sự phân bố của các nguyên tố Cu và Au. ....	112
Hình 5.5: Phổ XPS của dây nano CuO/Au: (a) phổ Cu2p và (b) phổ Au4f .....	113
Hình 5.6: Phổ Raman của MB $10^{-9}$ M đo trên các dây nano lõi/vỏ CuO/Au có độ dày vỏ khác nhau. ....	115
Hình 5.7: a) Phổ Raman của MB có nồng độ khác nhau đo trên các dây nano CuO/Au, và b) Đường chuẩn trong đó cường độ đỉnh đo ở $1624\text{ cm}^{-1}$ được vẽ biểu đồ so với nồng độ logarit của MB.....	116
Hình 5.8: Phổ Raman của a) $10^{-10}$ M MB nhỏ trên dây nano CuO, b) $10^{-3}$ M MB trên dây nano CuO, c) $10^{-10}$ M MB trên dây nano CuO/Au .....	117
Hình 5.9: Phổ SERS của MB ở nồng độ $10^{-10}$ M được đo tại 15 điểm khác nhau trên dây nano CuO/Au.....	118
Hình 5.10: Phổ Raman của Amoxicillin $10^{-5}$ - $10^{-8}$ M trên đế CuO/Au (dây Cu nung ở 500oC trong 2h sau đó phún xạ Au với độ dày 120nm) .....	120
Hình 5.11: Phổ Raman của glucose trên dây nano CuO/Au khi không sử dụng quá trình điện hóa.....	121
Hình 5. 12: Phổ Raman của glucose trên dây nano CuO/Au kết hợp điện hóa .....	122

## MỞ ĐẦU

Cùng với sự phát triển của khoa học và công nghệ, các loại sensor quang học được quan tâm nghiên cứu nhiều do chúng được coi là giải pháp rất tốt để xác định các chất hóa học. Trong các phép đo quang, Raman là một phương pháp phân tích trên cơ sở nghiên cứu mode dao động đặc trưng của vật liệu, rất phù hợp để xác định các hợp chất hữu cơ. Phương pháp quang phổ Raman là phương pháp có nhiều ưu điểm như: không phá hủy mẫu, thời gian đo nhanh, có phổ đặc trưng cho từng chất.

Trên thực tế, cường độ Raman yếu đã làm giới hạn khả năng ứng dụng của nó trong vài thập kỉ cho đến khi kĩ thuật tán xạ Raman tăng cường (SERS) được phát triển. Hiệu suất tăng cường SERS phụ thuộc mạnh vào chính đế SERS được chế tạo [15,16,49,51,142]. Các đế Raman đầu tiên được phát hiện là các điện cực kim loại có bề mặt thô ráp thu được sau quá trình điện hóa [70]. Đế SERS có độ hoạt động cao hơn sau này đã được chế tạo trên cơ sở lớp hạt nano kim loại quý tự phân tán trên các đế phẳng [36,56,71,85]. Nhược điểm chính của loại đế SERS này là độ lặp lại thấp, giới hạn khả năng ứng dụng phân tích định lượng [47].

Nhiều nhà khoa học đã nỗ lực phát triển các loại đế SERS mới có độ lặp lại cao hơn để có thể ứng dụng trong các lĩnh vực như: hóa phân tích, sinh học, hoặc khoa học môi trường [59,105,118,135]... Hiện nay, cấu trúc 1D đã được công bố là các loại đế SERS có độ lặp lại cao hơn và hệ số tăng cường tốt hơn [31,68,100,143]. Mặc dù, hiện tượng cộng hưởng plasmon vẫn đóng vai trò chính trong khả năng tăng cường Raman, mật độ hot spot lớn hơn và ảnh hưởng của dị hướng hình học được cho là sẽ góp phần làm tăng cường tín hiệu Raman. Hơn nữa, hiện tượng tiếp xúc giữa bán dẫn và kim loại sẽ có khả năng tập trung trường điện từ ở bề mặt kim loại và tăng cường tốt hơn nữa tín hiệu Raman [40]. Trong các công bố này, vật liệu phổ biến được sử dụng là Si, SiO<sub>2</sub>, ZnO...[35,39,97,100]. Tuy nhiên, quy trình chế tạo của các cấu trúc như vậy khá phức tạp và có thể sử dụng các hóa chất, hoặc thiết bị phức tạp và đắt tiền [22].

Do những hạn chế trên, gần đây người ta đã đề xuất việc sử dụng các đế SERS làm từ các hạt nano kim loại đính trên vật liệu bán dẫn được cố định trên đế. Việc sử

dụng các cấu trúc nanocomposite bán dẫn/kim loại quý, đặc biệt là các cấu trúc nano mọc trật tự với mục đích làm để nghiên cứu tán xạ Raman tăng cường khắc phục được những nhược điểm của vật liệu để nano kim loại truyền thống như khả năng lặp lại hay khả năng tái sử dụng vật liệu để.

Các nghiên cứu chỉ ra rằng tối ưu hóa dạng hình học của cấu trúc nano là cần thiết để thu được phổ SERS có cường độ cao. Khả năng tăng cường Raman của cấu trúc lõi vỏ bán dẫn/kim loại quý có thể điều khiển dễ dàng bằng cách điều khiển hình thái, cấu trúc và kích thước của vật liệu nano kim loại cũng như bán dẫn được sử dụng, tạo ra các loại để SERS có độ lặp lại cao. Ngoài việc nhận biết các chất ở nồng độ thấp, với tính chất quang xúc tác, các cấu trúc nano bán dẫn còn có khả năng được sử dụng để phân hủy những hợp chất này. Việc chế tạo các cấu trúc nano bán dẫn đa chức năng như vậy rất cần được quan tâm nghiên cứu.

Vì những lí do trên, tập thể thầy hướng dẫn và nghiên cứu sinh đã chọn đề tài nghiên cứu luận án: **“Nghiên cứu tính chất vật liệu nano Au, vật liệu tổ hợp ZnO/Au, CuO/Au và định hướng ứng dụng trong y sinh & môi trường”**.

Để SERS trên cơ sở cấu trúc nano Au trên đế phẳng, nanocomposite ZnO, CuO phún xạ Au đã được nghiên cứu. Thanh nano oxit bán dẫn được chế tạo bằng các phương pháp tổng hợp đơn giản, tiền chất và vật liệu giá rẻ là lợi thế cho quá trình chế tạo. Đám hạt Au được phủ lên thanh nano ZnO, CuO với mục đích tạo nên nhiều điểm cộng hưởng plasmon bề mặt. Nếu như oxit bán dẫn ở dạng thanh nano đồng đều, định hướng thì Au với tính chất cộng hưởng plasmon khi ở dạng các đám hạt nano tạo ra khả năng nhận biết một cách hiệu quả các chất hữu cơ ở nồng độ thấp. Do đó, việc sử dụng các vật liệu nano Au, vật liệu tổ hợp ZnO/Au, CuO/Au để nhận biết một số hợp chất nhằm định hướng ứng dụng trong y sinh và môi trường có nhiều ưu điểm và khả thi.

## **MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU CỦA LUẬN ÁN**

Với định hướng đề tài nghiên cứu trên, mục tiêu của luận án là:

- 1- Chế tạo hệ vật liệu nano vàng trên đế kính và nano vàng phân bố trên màng bán dẫn ZnO.
- 2- Chế tạo một số vật liệu nanocomposite bán dẫn (ZnO, CuO) và kim loại vàng.
- 3- Nghiên cứu mối liên hệ giữa điều kiện chế tạo và tính chất vật lý của vật liệu đã chế tạo.
- 4- Sử dụng để Raman tăng cường bề mặt trên cơ sở vật liệu đã chế tạo để phát hiện một số chất ở nồng độ thấp (như: Methylene Blue, Amoxicillin, Glucose) nhằm định hướng ứng dụng trong y sinh và môi trường.

## **ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU CỦA LUẬN ÁN**

Để đạt được mục tiêu nghiên cứu như đã đề ra, luận án tập trung vào các đối tượng nghiên cứu như sau:

- 1- Hệ vật liệu nano vàng trên đế kính và nano vàng phân bố trên màng bán dẫn ZnO:

Màng Au và màng 2 lớp ZnO/Au được chế tạo bằng phương pháp phún xạ để thu được sản phẩm có chất lượng cao và độ ổn định tốt. Các hệ màng này được ủ nhiệt để hình thành các cấu trúc nano.

- 2- Hệ vật liệu thanh nanocomposite ZnO/Au:

Các thanh nano ZnO được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp hiệu ứng pin galvanic để tăng cường định hướng, mật độ thanh nano. Các đám hạt Au sau đó được phủ lên thanh nano ZnO đã chế tạo bằng phương pháp phún xạ để tạo ra hệ vật liệu thanh nanocomposite ZnO/Au.

- 3- Hệ vật liệu dây nano CuO/Au:

Dây nano CuO được chế tạo bằng phương pháp oxi hóa nhiệt với mật độ cao, kích thước đồng đều. Cấu trúc dây nano CuO/Au lõi/vỏ sau đó được chế tạo bằng phương pháp phún xạ. Độ dày lớp vỏ được điều khiển bằng cách thay đổi thời gian phún xạ.

## **NỘI DUNG NGHIÊN CỨU**

Trong khuôn khổ luận án, tôi tập trung nghiên cứu các nội dung sau:

- 1- Nghiên cứu chế tạo, khảo sát ảnh hưởng của điều kiện chế tạo lên cấu trúc và tính chất của vật liệu nano Au trên đế kính và cấu trúc nano Au trên màng ZnO và khả năng tăng cường tín hiệu Raman của vật liệu đã chế tạo.
- 2- Nghiên cứu chế tạo thành nano ZnO/Au sử dụng làm đế SERS với độ nhạy cao và khả năng tái sử dụng.
- 3- Nghiên cứu chế tạo, khảo sát ảnh hưởng của điều kiện chế tạo lên cấu trúc và tính chất của dây nano lõi vỏ CuO/Au và ảnh hưởng của độ dày lớp vỏ lên khả năng tăng cường Raman của cấu trúc dây nano lõi/vỏ CuO/Au.

## **PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU CỦA LUẬN ÁN**

Phương pháp nghiên cứu của luận án là phương pháp thực nghiệm. Luận án sử dụng một số phương pháp thực nghiệm sau:

+ Phương pháp tổng hợp vật liệu như: Phương pháp thủy nhiệt kết hợp hiệu ứng pin galvanic, phương pháp oxi hóa nhiệt, phương pháp phun xạ, phương pháp ủ nhiệt.

+ Các phương pháp khảo sát tính chất của vật liệu được thực hiện trên các thiết bị: Kính hiển vi điện tử quét SEM có tích hợp với detector EDS, hệ nhiễu xạ tia X, hệ đo phổ phản xạ khuếch tán, hệ tán xạ Raman, hệ đo phổ huỳnh quang, hệ đo phổ hấp thụ quang học vùng tử ngoại khả kiến (UV-vis).

## **CÁC ĐÓNG GÓP MỚI, Ý NGHĨA KHOA HỌC VÀ THỰC TIỄN CỦA LUẬN ÁN**

Luận án nghiên cứu chi tiết quy trình chế tạo và tính chất của một số cấu trúc vật liệu nano Au trên đế phẳng, vật liệu nanocomposite giữa bán dẫn (ZnO, CuO) và kim loại Au. Những phương pháp được sử dụng chủ yếu là phương pháp vật lý đơn giản, phù hợp, tiết kiệm chi phí để tạo ra các vật liệu plasmon có khả năng tăng cường tín hiệu Raman tốt. Luận án được thực hiện thành công sẽ góp phần thiết kế các loại đế SERS có chất lượng cao để đáp ứng những mục đích ứng dụng khác nhau trong lĩnh vực y sinh, môi trường. Đây là hướng nghiên cứu mới và có tiềm năng định hướng ứng dụng trong thực tế. Các đóng góp mới của luận án:

1- Nghiên cứu chế tạo thành công cấu trúc nano Au trên đế kính và cấu trúc nano Au trên màng ZnO. Nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện phún xạ lên cấu trúc, tính chất của màng ZnO và màng Au. Ảnh hưởng của độ dày lớp màng vàng lên hình dạng kích thước của các cấu trúc nano thu được sau khi ủ nhiệt được nghiên cứu chi tiết. Ảnh hưởng của hình dạng, kích thước và khoảng cách giữa các cấu trúc nano Au lên khả năng tăng cường tín hiệu Raman cũng đã được nghiên cứu.

2- Nghiên cứu chế tạo thành công thanh nano ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ bởi hiệu ứng pin galvanic. Ảnh hưởng của kim loại làm điện cực lên hình thái của thanh nano đã được nghiên cứu. Thanh nano ZnO/Au được chế tạo bằng phương pháp phún xạ. Ảnh hưởng của thời gian phún xạ đã được nghiên cứu để tạo ra đế SERS trên cơ sở ZnO/Au với độ nhạy cao và khả năng tái sử dụng.

3- Nghiên cứu chế tạo thành công dây nano CuO bằng phương pháp oxi hóa nhiệt. Au được phún xạ lên các dây nano CuO để tạo ra cấu trúc dây nano lõi/vỏ CuO/Au. Ảnh hưởng của độ dày lớp vỏ lên khả năng tăng cường Raman đã được nghiên cứu để tìm ra độ dày tối ưu nhằm tạo ra các đế SERS với chất lượng tốt, độ nhạy cao, đồng đều và có khả năng ứng dụng trong các lĩnh vực y sinh, môi trường.

## **CÁU TRÚC CỦA LUẬN ÁN**

Ngoài phần mở đầu, danh mục ký hiệu viết tắt, danh mục bảng biểu, danh mục hình vẽ, kết luận, danh mục công trình công bố và tài liệu tham khảo, nội dung chính của luận án được trình bày trong 5 chương.

**Chương 1.** Tổng quan về vật liệu nanocomposite bán dẫn/kim loại quý và hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường bề mặt.

**Chương 2.** Các phương pháp thực nghiệm.

**Chương 3.** Tính chất và khả năng tăng cường Raman của cấu trúc nano Au trên đế phẳng.

**Chương 4.** Tính chất và khả năng tăng cường Raman của thanh nanocomposite ZnO/Au.

**Chương 5.** Tính chất và khả năng tăng cường Raman của dây nano lõi/vỏ CuO/Au.

# CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU NANOCOMPOSITE BÁN DẪN/KIM LOẠI QUÝ VÀ HIỆU ỨNG TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT

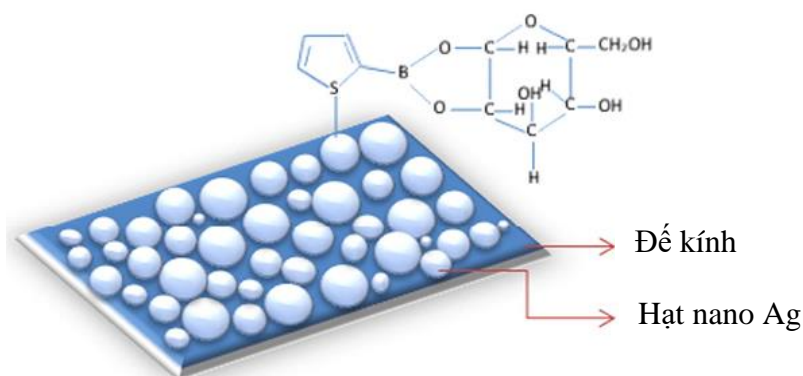
## 1.1. Tổng quan một số vấn đề nghiên cứu Raman tăng cường bề mặt định hướng ứng dụng trong y sinh và môi trường hiện nay

Tán xạ Raman tăng cường bề mặt từ khi được phát hiện năm 1974 đã thu hút được sự quan tâm ngày càng nhiều vì nó có thể tăng cường các tín hiệu Raman lên vài bậc độ lớn và do đó trở thành một công cụ hữu hiệu để xác định các chất với hàm lượng nhỏ. Dưới đây tôi liệt kê một số công trình nghiên cứu của các nhà khoa học trong và ngoài nước về phương pháp chế tạo để SERS định hướng ứng dụng trong y sinh và môi trường những năm gần đây.

Kiểm soát các chất độc trong thực phẩm là việc làm cần thiết và cấp bách ở nước ta hiện nay, có liên quan tới sức khỏe của cộng đồng, đến sản lượng xuất khẩu thực phẩm cũng như ảnh hưởng đến phát triển nền kinh tế nói chung. Việc thử nghiệm phát hiện trên cơ sở tán xạ Raman tăng cường có ý nghĩa quan trọng trong đảm bảo an toàn thực phẩm, có tiềm năng ứng dụng trong phân tích và kiểm định chất lượng thực phẩm vì các phương pháp tiêu chuẩn hiện nay như sắc ký lỏng hiệu năng cao dù có độ chính xác cao nhưng rất đắt tiền và tốn thời gian. Nhiều nhà khoa học trong nước đã nghiên cứu hiện tượng Raman tăng cường bề mặt nhằm định hướng ứng dụng giải quyết những yêu cầu cấp bách trên. Nhóm của GS. Đào Trần Cao đã nghiên cứu chế tạo hạt nano Ag, Au được lắng đọng trên bề mặt silicon làm để SERS có thể nhận biết rhodamine B ở nồng độ thấp [80,126]. Nhóm của Giáo sư cũng nghiên cứu về khả năng nhận biết thuốc trừ sâu (paraquat) bằng tán xạ Raman tăng cường [20,122]. Nhóm của PGS. TS. Lê Văn Vũ đã nghiên cứu về khả năng nhận biết một số chất độc như thuốc bảo vệ thực vật (carbendazim), thuốc diệt cỏ (herbicides) bằng tán xạ Raman tăng cường trên vật liệu dây micro/nano Si đính kim loại quý bằng phương pháp ăn mòn [67,76,121]. Nhóm của PGS. TS. Nguyễn Thế Bình cũng đã nghiên cứu hiện tượng Raman tăng cường để phát hiện dư lượng thuốc kháng sinh trong thực phẩm (tetracycline) [79,120,146]. Nhóm của tác giả Nguyễn Thị Thái An

nghiên cứu chế tạo đế SERS bằng hạt nano kim loại phủ lên đế Si [81]. Hướng nghiên cứu của các nhóm này cũng nằm trong hướng nghiên cứu chung trên thế giới và đã đạt được các kết quả rất tốt, có nhiều công bố trên các tạp chí uy tín trong nước và quốc tế.

Trên thế giới, nhiều nhóm nghiên cứu chế tạo đế SERS với các phương pháp khác nhau nhằm đo các chất ở nồng độ thấp. Phương pháp phổ biến nhất để chế tạo đế SERS là tạo ra các đám hạt nano kim loại quý bằng phương pháp hóa và phân tán lên bề mặt đế phẳng [43,69,96,109]. Phương pháp này tương đối đơn giản, làm tăng tín hiệu Raman khá tốt. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của việc chế tạo hạt nano kim loại bằng phương pháp hóa là các hạt nano kim loại có xu hướng kết đám sau khi nhỏ dung dịch chất cần phân tích, điều này khiến cho dung dịch trở nên không bền, dẫn đến độ lặp lại kém của việc đo phổ SERS và hạn chế khả năng ứng dụng trên thực tế. Để giảm sự kết tụ của đám hạt nano, trong quá trình chế tạo người ta thường phải sử dụng các chất hoạt động bề mặt. Tuy nhiên, dù có thể hạn chế khả năng kết tụ của hạt nano, chính các chất hoạt động này có thể làm giảm khả năng tăng cường Raman. Ngoài ra, các chất hoạt động cũng có thể gây ra tín hiệu Raman, do đó làm ảnh hưởng đến tín hiệu Raman của chất cần phân tích.



**Hình 1. 1:** Cấu tạo đế SERS phát hiện glucose bằng các hạt kim loại Ag phân tán trên đế phẳng [98].

Ví dụ năm 2006, Van Duyne và đồng nghiệp là một trong những nhóm tiên phong đề xuất một cách tiếp cận để đo glucose bằng tán xạ Raman tăng cường bề mặt [28]. Tuy nhiên, việc sử dụng SERS để phát hiện glucose bị giới hạn bởi hai yếu tố.



Một là tiết diện tán xạ Raman hiệu dụng của phân tử glucose thấp và thứ hai là ái lực kém của các phân tử glucose khi được hấp phụ trên bề mặt kim loại [60,98].

Nhiều nhà khoa học trên thế giới đã tiếp cận và tìm cách giải quyết những vấn đề trên. Nhóm của K.E. Shafer-Peltier [58] đã đưa ra ý tưởng chức năng hóa bề mặt kim loại bằng với các gốc thiol nhằm để giúp các phân tử kiềm bám vào bề mặt kim loại tạo thành một lớp bẫy các phân tử glucose lại gần bề mặt kim loại. Năm 2015 nhóm của Torul báo cáo chế tạo đế SERS dựa trên màng giấy [41] và cũng có hai đơn lớp tự tổ hợp decanethiol/mercaptohexanol để phát hiện glucose ở nồng độ  $10^{-3}$  đến  $10^{-4}$  M. Những công bố này cũng chưa đề cập đến độ lặp lại của phép đo mà có thể sẽ bị giới hạn do nhóm tác giả sử dụng đế SERS làm từ các hạt nano phân tán trên đế phẳng. Như vậy với việc sử dụng tăng cường Raman đo glucose ở nồng độ thấp để định hướng ứng dụng trong y sinh có thể làm giảm thời gian và cường độ laser trong quá trình đo.

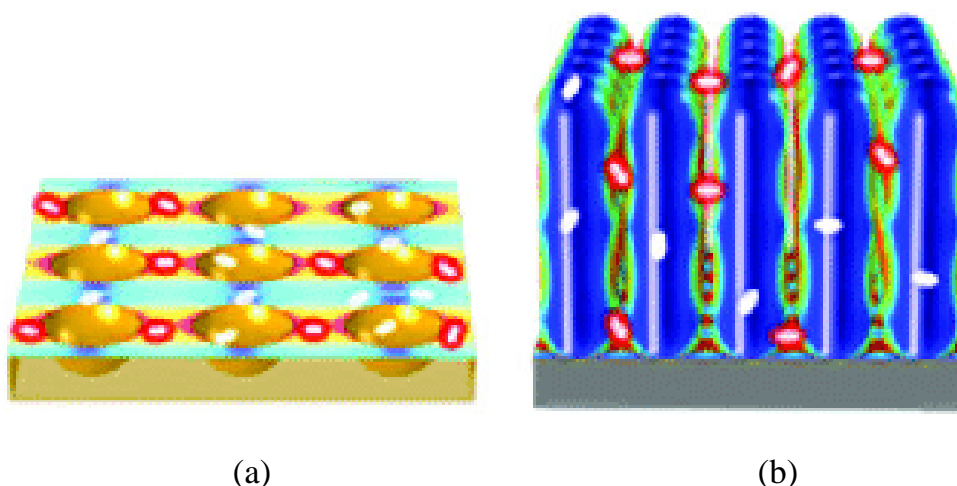
Mặc dù những nghiên cứu trên các loại đế SERS làm bằng phương pháp top down như electron lithography có thể tạo ra đế SERS có độ lặp lại cao nhưng giá thành cao nên còn hạn chế trong ứng dụng, và do đó thường chỉ có thể áp dụng ở qui mô phòng thí nghiệm.

Do những hạn chế như vậy, gần đây các nhà khoa học đã đề xuất tạo ra đế SERS với độ lặp lại cao và hệ số tăng cường lớn trên cơ sở các thanh nano hoặc dây nano. Các hạt nano kim loại đính trên cấu trúc nano của vật liệu bán dẫn được cố định trên đế [14,61,62]. Khi sử dụng các hạt nano kim loại như bạc và vàng để chế tạo các đế SERS thì tín hiệu Raman được tăng cường mạnh [13,72].

Các nghiên cứu gần đây cho thấy cấu trúc lõi/vỏ hay cấu trúc nanocomposite tuần hoàn của bán dẫn/kim loại quý là các đế SERS với độ nhạy và độ lặp lại cao [52,114,141]. Độ nhạy cao của đế SERS trên cơ sở vật liệu nanocomposite bán dẫn/kim loại quý là do mật độ điểm tăng cường Raman được phân bố dọc theo cấu trúc nano bán dẫn sẽ cao hơn nhiều so với khi các hạt nano kim loại chỉ được phân tán trên mặt phẳng (Hình 1.2). Năm 2017, nhóm tác giả Jiang và cộng sự đã nghiên cứu vật liệu nanocomposite Au-TiO<sub>2</sub> để làm đế SERS nhận biết 4 ATP có khả năng

tái sử dụng [138]. Năm 2022, các nhà khoa học đã nghiên cứu chế tạo các tấm nano ZnO đính hạt nano Ag được sử dụng làm đế SERS nhận biết Methylene Blue ở nồng độ thấp  $10^{-9}$  M [128], nhận biết Rhodamine B ở nồng độ  $10^{-11}$  M [136] hay đế SERS có khả năng tái sử dụng hiệu quả [113]. Các dây nano CuO/Ag cũng đã được nghiên cứu để làm đế SERS nhận biết Methylene Blue ở nồng độ nhỏ nhất là  $10^{-9}$  M bởi nhóm tác giả Yang [113].

Như vậy, hướng nghiên cứu chế tạo vật liệu nano Au, vật liệu tổ hợp ZnO/Au, CuO/Au làm đế SERS để đo một số hợp chất ở nồng độ thấp nhằm định hướng ứng dụng trong y sinh và môi trường là lĩnh vực hoàn toàn mới mẻ tại Việt Nam cũng như trên thế giới hiện nay.



**Hình 1. 2:** Phân bố các điểm tăng cường (hot spot) của đế Raman truyền thống làm từ các hạt nano phân bố trên đế phẳng (a) và đế Raman tạo bằng các hạt nano phân bố trên cấu trúc tuần hoàn (b).

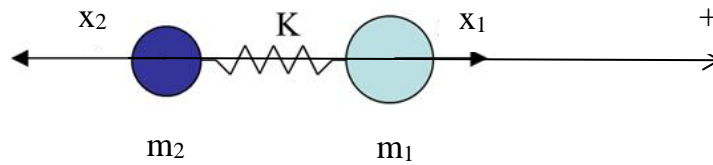
## 1.2. Tán xạ Raman

### *Giới thiệu chung về tán xạ Raman*

Tán xạ là một kỹ thuật thường được sử dụng trong lĩnh vực quang học. Nó được sử dụng rộng rãi để đo phân bố kích thước hạt với kích thước khoảng  $1 \mu\text{m}$  (cùng cỡ với bước sóng ánh sáng nhìn thấy). Một ví dụ thực tiễn mà chúng ta gặp hàng ngày là lý do bầu trời có màu xanh. Đó là vì ánh sáng xanh với năng lượng cao bị tán xạ bởi các phân tử và hạt trong khí quyển hiệu quả hơn so với các ánh sáng khác có năng

lượng thấp hơn. Trong lĩnh vực khoa học và kỹ thuật, kỹ thuật tán xạ chính được sử dụng để xác định phân tử là tán xạ Raman.

Tán xạ Raman có thể được mô tả một cách đơn giản nhất bằng quan điểm cổ điển. Xét một phân tử gồm 2 nguyên tử được mô hình hóa bằng 2 quả cầu khối lượng  $m_1, m_2$  nối với nhau bằng sợi dây đàn hồi như Hình 1.3. Độ dời của mỗi quả cầu khối vị trí cân bằng là  $x_1, x_2$  và  $k$  là độ cứng của lò xo, biểu thị độ lớn lực liên kết giữa các nguyên tử.



**Hình 1.3:** Phân tử gồm 2 nguyên tử liên kết thông qua lò xo

Khi sử dụng mô hình cơ học này, độ dịch tương đối của các nguyên tử  $m_1, m_2$  trong phân tử là  $q = (x_1 - x_2)$  tuân theo định luật Hook:

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left( \frac{d^2 x_1}{dt^2} - \frac{d^2 x_2}{dt^2} \right) = -K(x_1 - x_2) \quad (1.1)$$

trong đó  $\mu = (m_1 m_2 / [m_1 + m_2])$  là khối lượng rút gọn, ta thu được phương trình đơn giản sau:

$$\mu \frac{d^2 q}{dt^2} = -Kq \quad (1.2)$$

Nghiệm của phương trình trên có dạng:

$$q = q_0 \cos(2\pi \nu_m t) \quad (1.3)$$

trong đó  $\nu_m$  là tần số dao động của phân tử và được định nghĩa là:

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1.4)$$

Từ phương trình (1.3) và (1.4), hai nguyên tử dao động tương đối với nhau theo một hàm cos với tần số tỉ lệ với độ lớn lực liên kết và tỉ lệ nghịch với khối lượng

rút gọn. Từ phương trình này ta thấy mỗi phân tử có 1 tần số dao động riêng được xác định không chỉ bởi các nguyên tử trong phân tử mà còn phụ thuộc vào đặc trưng liên kết giữa chúng. Thông qua hiệu ứng Raman, các tần số dao động này có thể đo được do hệ số phân cực của phân tử  $\alpha$  là một hàm của độ dịch chuyển  $q$ . Khi ánh sáng tới tương tác với phân tử, nó cảm ứng một mô men lưỡng cực  $P$ , bằng tích độ phân cực của phân tử và cường độ điện trường của ánh sáng tới.

$$P = \alpha E_o \cos(2\pi\nu_o t) \quad (1.5)$$

trong đó,  $E_o$  là cường độ và  $\nu_o$  là tần số của điện trường tới. Sử dụng xấp xỉ biên độ nhỏ, độ phân cực có thể biểu diễn là hàm tuyến tính của độ dịch chuyển tương đối giữa các nguyên tử:

$$\alpha = \alpha_o + q \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=0} + \dots \quad (1.6)$$

Kết hợp với phương trình (1.5), (1.6) dẫn đến:

$$P = \alpha_o E_o \cos(2\pi\nu_o t) + q_o \cos(2\pi\nu_m t) E_o \cos(2\pi\nu_o t) \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=0} \quad (1.7)$$

Trong phương trình (1.7) ta thấy có 2 hiệu ứng do tương tác của phân tử với ánh sáng tới. Hiệu ứng đầu tiên là tán xạ Rayleigh, trong đó tần số của ánh sáng không bị thay đổi và đây là hiệu ứng chủ đạo. Hiệu ứng thứ 2 là hiệu ứng Raman và khi khai triển, ta có:

$$q_o E_o \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=0} \left[ \cos(2\pi\{\nu_o - \nu_m\}) + \cos(2\pi\{\nu_o + \nu_m\}) \right] \quad (1.8)$$

tần số có thể bị dịch đi một lượng bằng  $\pm\nu_m$  là tần số dao động của phân tử. Bức xạ ứng với tần số tăng lên gọi là tán xạ Anti-Stokes và bức xạ ứng với tần số giảm đi gọi là tán xạ Stokes. Bằng cách đo sự thay đổi tần số của ánh sáng tán xạ so với ánh sáng tới (thường ta chỉ đo tín hiệu Stokes), hiệu ứng Raman cho chúng ta một công cụ để đo trực tiếp tần số dao động của các liên kết trong phân tử.

Giờ chúng ta đã thiết lập được công thức biểu diễn hiệu ứng Raman, chúng ta có thể sử dụng quan điểm lượng tử về hạt để hiểu rõ hơn quá trình và xác định một số thông tin bổ sung. Như đã thảo luận ở phần trước, trong cách mô tả theo quan điểm lượng tử, ánh sáng có thể coi là các hạt photon. Hiệu ứng Raman có thể coi là tán xạ không đàn hồi của ánh sáng trên liên kết của nguyên tử.

Khi ánh sáng tương tác với vật liệu, các photon ánh sáng có thể hấp thụ, tán xạ hoặc truyền qua. Trong trường hợp có sự thay đổi về năng lượng, năng lượng mà ánh sáng nhận (hoặc truyền) cho vật liệu có thể được chuyển thành các dạng khác nhau.

Nếu năng lượng của photon tới tương ứng với khoảng cách năng lượng giữa trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích của điện tử, photon có thể bị hấp thụ, sau khi electron trở về trạng thái cơ bản và phát ra photon mới. Quá trình này được sử dụng trong các kỹ thuật như huỳnh quang, huỳnh quang tia X, tán xạ năng lượng tia X... Nếu năng lượng của một photon tới bị thay đổi tương ứng với khoảng cách năng lượng giữa trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích của dao động hoặc quay phân tử, photon có thể bị hấp thụ và phân tử khi đó sẽ có năng lượng cao hơn và ở trạng thái kích thích (dao động, hoặc quay), trong trường hợp này ta có kỹ thuật hấp thụ hồng ngoại hoặc tán xạ Raman.

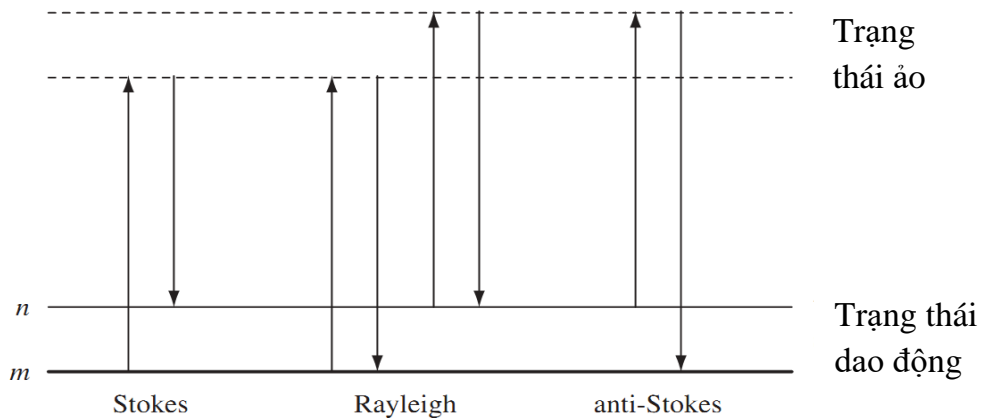
Cách thức sử dụng bức xạ trong quang phổ hồng ngoại và Raman là khác nhau. Trong quang phổ hồng ngoại, khoảng năng lượng hồng ngoại là tần số của bức xạ hồng ngoại được chiếu vào mẫu. Sự hấp thụ xảy ra khi tần số của bức xạ tới phù hợp với tần số của một dao động để phân tử được đưa đến trạng thái kích thích dao động. Sự suy giảm cường độ của bức xạ ứng với của chùm tới sau khi nó đi qua mẫu sẽ được ghi nhận.

Sự hấp thụ hồng ngoại sẽ liên quan đến kích thích trực tiếp phân tử từ trạng thái m sang trạng thái n bằng một photon có năng lượng đúng bằng hiệu năng lượng giữa 2 mức này. Ngược lại, tán xạ Raman sử dụng một tần số bức xạ duy nhất có năng lượng cao hơn nhiều và đo sự khác biệt giữa năng lượng của photon tán xạ so với năng lượng của photon tới. Do đó, không giống như hấp thụ hồng ngoại, tán xạ

Raman không yêu cầu sự phù hợp của bức xạ tới với sự chênh lệch năng lượng giữa trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích. Trong tán xạ Raman, ánh sáng tương tác với phân tử và làm biến dạng (phân cực) đám mây electron quay quanh hạt nhân để tạo thành trạng thái tồn tại trong thời gian rất ngắn được gọi là “trạng thái ảo”. Trạng thái này không ổn định và photon nhanh chóng bị bức xạ lại. Những thay đổi năng lượng mà chúng ta phát hiện được trong quang phổ dao động là những thay đổi cần thiết để gây ra chuyển động của hạt nhân. Nếu chỉ có sự biến dạng đám mây electron liên quan đến sự tán xạ thì các photon sẽ bị tán xạ với những thay đổi tần số rất nhỏ, vì các electron tương đối nhẹ. Quá trình tán xạ này được coi là tán xạ đàn hồi và là quá trình chiếm ưu thế. Đối với phân tử nó được gọi là tán xạ Rayleigh. Tuy nhiên, nếu hạt nhân được cảm ứng chuyển động trong quá trình tán xạ, năng lượng sẽ được truyền hoặc từ photon tới phân tử hoặc từ phân tử tới photon tán xạ. Trong những trường hợp này, quá trình là không đàn hồi và năng lượng của photon tán xạ khác với photon tới ứng với một dao động của phân tử. Đây là tán xạ Raman. Nó vốn dĩ là một quá trình rất yếu mà chỉ có một photon bị tán xạ Raman trong khoảng  $10^6$ – $10^8$  photon chiếu tới. Tuy nhiên, những nhược điểm này có thể được khắc phục vì với việc sử dụng laser và kính hiển vi hiện đại, mật độ năng lượng rất cao có thể được chiếu đến mẫu trên một diện tích nhỏ mà vẫn đảm bảo không xảy ra sự phân hủy mẫu hay quá trình phát huỳnh quang.

Hình 1.4 cho thấy các quá trình cơ bản xảy ra đối với một dao động. Ở nhiệt độ phòng, hầu hết các phân tử đều ở trạng thái có năng lượng dao động thấp nhất. Vì trạng thái ảo không phải là trạng thái thực của phân tử mà được tạo ra khi tia laser tương tác với các electron và gây ra sự phân cực, năng lượng của các trạng thái này được xác định bởi tần số của nguồn sáng đã sử dụng. Quá trình tán xạ Rayleigh sẽ có cường độ cao nhất vì hầu hết các photon tán xạ theo cách này. Tán xạ Rayleigh không liên quan đến bất kỳ sự thay đổi năng lượng nào và do đó ánh sáng trở lại trạng thái năng lượng như cũ. Quá trình tán xạ Raman từ trạng thái dao động cơ bản m dẫn đến sự hấp thụ năng lượng của phân tử và chuyển lên trạng thái dao động bị kích thích năng lượng cao hơn (n). Đây được gọi là tán xạ Stokes. Tuy nhiên, do nhiệt năng, một số phân tử có thể có trong trạng thái kích thích chẳng hạn như n trong Hình 1.4.

Tán xạ từ các trạng thái này đến trạng thái cơ bản  $m$  được gọi là tán xạ anti-Stokes và liên quan đến việc truyền năng lượng tới photon tán xạ. Cường độ tương đối của hai quá trình phụ thuộc vào mật độ trạng thái khác nhau của phân tử. Mật độ này có thể được xác định từ phương trình Boltzmann nhưng ở nhiệt độ phòng, số lượng phân tử ở trạng thái dao động kích thích sẽ rất nhỏ.



**Hình 1.4:** *Giản đồ tán xạ Rayleigh và tán xạ Raman.*

Do đó, so với tán xạ Stokes, tán xạ anti-Stokes sẽ yếu hơn và sẽ càng trở nên yếu hơn khi tần số của dao động tăng lên, do giảm mật độ của các trạng thái dao động kích thích. Ngoài ra, tán xạ anti-Stokes sẽ tăng lên so với tán xạ Stokes khi nhiệt độ tăng. Thông thường, sự tán xạ Raman chỉ được ghi lại ở phía năng lượng thấp ứng với tán xạ Stokes nhưng đôi khi tán xạ anti-Stokes được ưu tiên hơn. Ví dụ, khi có nhiều huỳnh quang, sẽ xảy ra ở mức năng lượng thấp hơn bức xạ kích thích và do đó tán xạ anti-Stokes có thể được sử dụng để tránh nhiễu. Sự khác biệt về cường độ của các dải Raman trong Stokes và anti-Stokes cũng có thể được sử dụng để đo nhiệt độ.

Sự tán xạ Raman cường độ cao bắt nguồn từ các dao động gây ra sự thay đổi tính phân cực của đám mây điện tử bao quanh phân tử. Thông thường, các dao động đối xứng gây ra thay đổi lớn và cho độ tán xạ lớn nhất. Điều này trái ngược với phổ hấp thụ hồng ngoại mà trong đó, sự hấp thụ cường độ cao nhất là do sự thay đổi trong lưỡng cực và do đó dao động không đối xứng gây ra hấp thụ mạnh nhất. Như sẽ thấy sau, không phải tất cả các dao động của phân tử đều cần, hoặc trong một số trường hợp, có thể cả hoạt động hồng ngoại và Raman, hai kỹ thuật này thường cho cường

độ phổ khác nhau. Do đó, cả hai thường bổ sung cho nhau và được sử dụng cùng nhau, cung cấp cái nhìn rõ hơn về cấu trúc dao động của phân tử. Vì mỗi phân tử có các tần số dao động đặc trưng phụ thuộc vào khối lượng và lực liên kết giữa các nguyên tử thành phần. Phổ Raman của mỗi vật liệu là một phổ đặc trưng cho vật liệu đó và là một công cụ tiện lợi để xác định cấu tạo của vật liệu với nhiều ưu điểm như: nhanh chóng, không phá hủy mẫu, bố trí phép đo đơn giản và không cần yêu cầu chuẩn bị mẫu phức tạp.

Khả năng ứng dụng thực tiễn của phép đo Raman thực tế bị giới hạn rất nhiều bởi quá trình tán xạ Raman là quá trình có xác suất rất nhỏ (từ  $10^{-6}$  đến  $10^{-8}$ ) hay tín hiệu Raman có cường độ yếu. Để mở rộng khả năng ứng dụng của kỹ thuật này, vấn đề mấu chốt cần đặt ra là làm thế nào để tăng cường tín hiệu Raman. Sử dụng laser có mật độ cao, các quang phổ có độ nhạy cao, thấu kính hội tụ, bước sóng kích thích phù hợp... có thể khắc phục một phần nhược điểm trên, tuy nhiên không thể khắc phục bằng cách tăng mật độ năng lượng quá cao vì có thể làm phá hủy mẫu. Do đó, một kỹ thuật Raman cho phép cải thiện đáng kể độ nhạy sẽ rất hữu ích. Việc phát hiện ra hiện tượng tán xạ Raman tăng cường bề mặt đã mở ra một hướng có thể giải quyết hoàn toàn nhược điểm của phép đo Raman.

### **1.3. Tán xạ Raman tăng cường bề mặt**

SERS lần đầu tiên được quan sát vào năm 1974 bởi Fleischman và cộng sự [70]. Họ đã báo cáo tán xạ Raman mạnh của pyridin bị hấp phụ từ dung dịch nước lên một điện cực bạc được làm nhám bằng các chu kỳ oxi hóa - khử liên tiếp. Các tác giả cho rằng hiệu ứng này là do sự gia tăng lớn diện tích bề mặt điện cực gây ra bởi quá trình làm thô, cho phép nhiều phân tử pyridin hơn hấp thụ trên bề mặt. Tuy nhiên, Jeanmarie và Van Duyne [29], Albrecht và Creighton [74] chỉ ra rằng cường độ được tăng cường lớn hơn nhiều so với mức tăng diện tích bề mặt. Họ cho rằng rằng khả năng tăng cường từ việc làm nhám bề mặt sẽ nhỏ hơn 10, trong khi tăng cường thu được có bậc khoảng  $10^6$ .

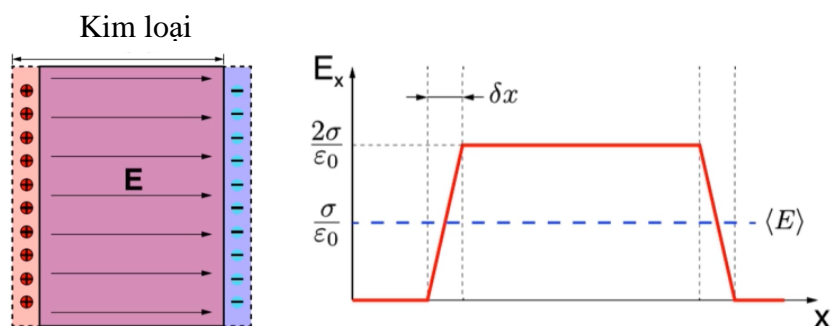
Kể từ khi kỹ thuật này được khám phá bằng thực nghiệm, nhiều giả thuyết đã được đưa ra, đặc biệt là trong giai đoạn đầu. Hầu hết tất cả các giả thuyết này đều mô



tả đúng một phần kết quả thực nghiệm. Khó khăn lớn nhất gặp phải là hiểu biết hạn chế về sự liên kết hoặc sự hấp phụ của một phân tử hữu cơ với một bề mặt kim loại được làm nhám, có thể bị ăn mòn và oxi hóa trong nước. Thực tế các tác giả hiện nay đều chấp nhận rằng có 2 cơ chế tăng cường Raman là tăng cường điện từ và tăng cường hóa học. Lý thuyết này cho phép chúng ta giải thích các kết quả thực nghiệm một cách tương đối thống nhất và phù hợp.

### 1.3.1. Plasmon

Bề mặt bạc, giống như bề mặt của các kim loại khác, được bao phủ bởi các electron. Chúng là các điện tử dẫn được giữ trong mạng tinh thể bởi sự có mặt của điện tích dương từ các ion kim loại bạc. Khi một chùm ánh sáng tương tác với các electron này, chúng bắt đầu dao động tập thể trên bề mặt. Những dao động này được gọi là plasmon bề mặt. Plasmon bề mặt từ các hạt nhỏ đồng nhất hoặc từ các bề mặt có độ nhám tuần hoàn, có một tần số cộng hưởng mà tại đó chúng hấp thụ và tán xạ ánh sáng hiệu quả nhất. Tần số cộng hưởng này thay đổi theo kim loại và bản chất của bề mặt. Tần số plasmon có thể được tính đơn giản khi xét mô hình một khối kim loại như Hình 1.5.



**Hình 1.5.** Mô hình dao động của điện tử trong kim loại

Giả sử toàn bộ electron trong khối kim loại trên được dịch sang phải 1 lượng  $\delta x$ . Quá trình này dẫn đến một lượng điện tích không bị bù trừ ở 2 mặt (một mặt tích điện âm và 1 mặt tích điện dương). Mô hình này giống như 1 tụ điện đơn giản. Điện tích ở 2 mặt tạo ra 1 điện trường trong khối kim loại. Bên ngoài khối kim loại cường độ điện trường bằng 0 theo lý thuyết Gauss. Giá trị điện trường bên trong khối tính

bằng  $\sigma/\epsilon_0$  trong đó  $\sigma$  là mật độ điện tích mặt. Ta viết phương trình chuyển động cho lớp điện tích này.

$$Nm_e \ddot{\delta x} = -N |e| \langle E \rangle \quad (1.9)$$

trong đó,  $m_e$ : là khối lượng electron,  $N$  là tổng số electron trong lớp này,  $\delta x$  là độ dịch chuyển,  $\langle E \rangle$  là cường độ điện trường trung bình trong lớp mỏng này,  $n$  là mật độ điện tích khối.

$$\langle E \rangle = \frac{\sigma}{\epsilon_0} = \frac{|e| n \delta x}{\epsilon_0} \quad (1.10)$$

Thay biểu thức của  $\langle E \rangle$  vào phương trình trên ta được phương trình:

$$\ddot{\delta x} + \Omega_p^2 \delta x = 0 \quad (1.11)$$

Phương trình này mô tả một dao động điều hòa với tần số  $\Omega_p$  gọi là tần số plasma.

$$\Omega_p = \frac{|e| n^2}{\epsilon_0 m_e} \quad (1.12)$$

Điều này nghĩa là khí điện tử tự do dao động riêng với tần số plasma  $\Omega_p$ .

**Bảng 1.1:** Tần số plasma của một số môi trường khác nhau

Vật liệu	Nồng độ electron ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\hbar\Omega_p$ (eV)	$\lambda_p$ ( $\mu\text{m}$ )
Au	$5,9 \times 10^{22}$	9	0,14
Ag	$5,9 \times 10^{22}$	9	0,14
Al	$1,8 \times 10^{23}$	15,6	0,08
Cu	$8,5 \times 10^{22}$	7,9	0,16
GaAs	$1 \times 10^{16}$	14	86
Si	$1 \times 10^{16}$	8	150
AZO	$1 \times 10^{21}$	1,9	0,7

Công thức Drude khá tổng quát và có thể áp dụng cho bán dẫn, chất dẫn khác và plasma trong bầu khí quyển, plasma của gió mặt trời... (Bảng 1.1). Tần số plasma của kim loại tương ứng với bước sóng khoảng 0,1  $\mu\text{m}$ , với bán dẫn tần số plasma phụ thuộc mạnh vào nồng độ e tự do, và giá trị này có thể thay đổi bằng quá trình pha tạp. Với bán dẫn không pha tạp, bước sóng tương ứng khoảng 100  $\mu\text{m}$  nhưng với bán dẫn pha tạp mạnh bước sóng ứng với tần số plasma chỉ khoảng vài  $\mu\text{m}$ . Các kim loại khác ngoài việc bị oxi hóa thì tần số cộng hưởng plasma nằm khá xa so với vùng ánh sáng nhìn thấy và khó có khả năng ứng dụng.

Cả plasmon bạc và vàng đều dao động ở tần số trong vùng khả kiến và do đó, chúng thích hợp để sử dụng với hệ thống laser hồng ngoại thường dùng trong Raman tăng cường. Trên một bề mặt nhẵn thì dao động xảy ra dọc theo mặt phẳng của bề mặt, sự hấp thụ có thể xảy ra nhưng ánh sáng không tán xạ. Để có được tán xạ, cần phải có một dao động vuông góc với mặt phẳng đó và điều này đạt được bằng cách làm nhám bề mặt. Quá trình này tạo ra plasmon trong các vùng đáy của bề mặt nhám của kim loại và sự tán xạ được gây ra khi plasmon di chuyển lên các đỉnh. Các đỉnh làm xuất hiện hiện tượng tán xạ được gọi là “cột thu lôi”.

Những đặc điểm khác của kim loại cũng rất quan trọng. Thứ nhất, kim loại có thể cả tán xạ và hấp thụ nhưng tỷ lệ phụ thuộc vào kim loại và tỷ lệ tán xạ của bạc tốt hơn so với các kim loại khác. Về mặt vật lý, hằng số điện môi của kim loại được chia thành hai phần: phần thực và phần ảo. Tán xạ liên quan tới phần thực và sự hấp thụ tương ứng với phần ảo.

Ngoài tỷ lệ hấp thụ và tán xạ, bản chất của độ nhám là quan trọng. Thông thường để làm nhám bề mặt kim loại, có thể sử dụng phương pháp điện hóa điện cực hoặc lắng đọng bạc lên trên bề mặt kim loại. Các phương pháp này cho độ nhám có đặc điểm khác nhau, kích thước khác nhau. Kết quả là plasmon trên bề mặt thường trải trên một dải bước sóng khá rộng. Ta có thể xác định điều này một cách đơn giản bằng cách đo phổ hấp thụ của plasmon. Tuy nhiên, chất keo với kích thước gần như đồng đều, đỉnh hấp thụ hẹp hơn rất nhiều và thường là độ bán rộng đỉnh chỉ khoảng 50–60 nm cho thấy độ nhám bề mặt đồng nhất hơn nhiều.

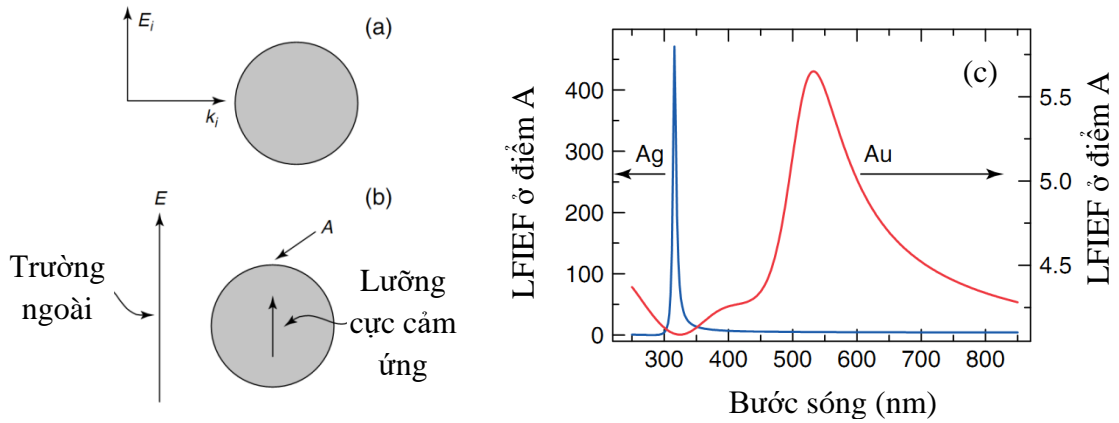
Do đó, để có được SERS tốt, bề mặt phải tương đối sạch hoặc ít nhất không được tạo thành lớp oxit quá dày, và nó phải được tạo nhám thích hợp theo cách ổn định về thời gian. Ngoài ra, nó cần phải là vật liệu có plasmon cộng hưởng trong dải tần số có tần số của tia laser kích thích. Về nguyên tắc, khi tần số của ánh sáng kích thích trùng với tần số dao động của plasmon, các electron trong kim loại sẽ dao động mạnh và có khả năng tăng cường sóng điện từ. Cơ chế chi tiết của quá trình tăng cường sẽ phức tạp hơn và sẽ được thảo luận. Phần tiếp theo sẽ trình bày các nguyên tắc chung để tăng cường Raman một cách hiệu quả.

### ***1.3.2. Tăng cường điện từ***

Mô tả đơn giản nhất của cơ chế tăng cường điện từ là dựa trên mô hình quả cầu kim loại. Mô hình này chắc chắn sẽ không đủ vì không mô tả độ nhám của kim loại, một yếu tố rất quan trọng đã được chứng minh bằng thực nghiệm. Tập hợp của các hạt nano kim loại gần nhau làm tăng SERS lên nhiều lần so với trường hợp đơn hạt. Tuy nhiên, mô hình đơn hạt cầu vẫn có thể được sử dụng để giải thích nhiều quá trình cơ bản. Hiệu quả của dạng kết tụ các hạt nano có thể được tính đến sau khi xem xét của mô hình đơn hạt cầu. Hạt cầu hay hình trụ là tương đương nhau khi xét trong mặt cắt vuông góc với trục của hình trụ và sẽ được trình bày ở phần tiếp theo.

#### ***1.3.2.1. Hình trụ và hình cầu kim loại***

Bây giờ chúng ta hãy xem xét trường hợp của một thanh kim loại (dài) (Au hoặc Ag) được nhúng trong môi trường điện môi không hấp thụ (với  $\epsilon_M \geq 1$ ) được chiếu bởi một sóng điện từ có bước sóng  $\lambda$  với  $E_i$  phân cực vuông góc với trục chính của thanh. Chúng ta có thể coi bài toán này là trường hợp hai chiều (2D) như thể hiện trong Hình 1.6, miễn là tỷ lệ hình dạng của hình trụ (tỉ lệ chiều dài chia cho đường kính của nó) lớn hơn nhiều so với 1 [33].



**Hình 1.6:** (a) Vật hình trụ được chiếu bởi sóng điện từ từ phía bên trái với vector sóng  $k_i$  và hướng phân cực  $E_i$  (trong mặt phẳng giấy), (b) Điều kiện biên ở các bước sóng khác nhau được thỏa mãn ở bề mặt bằng cách xét sự chồng chập của lưỡng cực cảm ứng và trường ngoài [33,102], (c) Hệ số tăng cường cường độ trường nội tại (Local field intensity Enhancement factor -LFIEF) ở điểm A (ngay trên bề mặt) đối với hình trụ Ag và Au ở các bước sóng khác nhau. Ag có LFIEF lớn hơn (và ở bước sóng nhỏ hơn) do có hệ số hấp thụ nhỏ so với vàng.

### Gần đúng tĩnh điện

Để biết điều gì xảy ra với trường điện từ xung quanh hình trụ, ta cần giải phương trình Maxwell với các điều kiện biên thích hợp. Từ lý thuyết điện động lực học, ta có phương trình mô tả điện động lực học là phương trình Maxwell:

$$\Delta\varphi(r) + k^2\varphi(r) = 0 \quad (1.13)$$

$\varphi(r)$ : điện thế tại điểm  $r$ .

Thông thường ta phải dùng đến phương pháp số với một số gần đúng nhất định để có thể giải bài toán trong trường hợp tổng quát [33]. Nghiệm giải tích đầy đủ của các phương trình Maxwell trong một số cấu hình hình học đơn giản có thể được giải trọn vẹn và chúng hữu ích để củng cố các khái niệm cơ bản. Một phương pháp gần đúng và được sử dụng rộng rãi hiện nay để giải phương trình trên là phép xấp xỉ tĩnh điện [33,102].

Với điều kiện là kích thước hạt nhỏ hơn nhiều so với bước sóng, số hạng đầu tiên trở nên lớn hơn nhiều so với số hạng thứ 2, và điều đó cho phép chúng ta bỏ qua số hạng thứ 2, khi đó phương trình (1.13) sẽ rút về phương trình Laplace, đơn giản hơn. Gần đúng này giúp chúng ta thu được biểu thức giải tích để mô tả tính chất của các hạt plasmonic nhỏ trong trường điện từ.

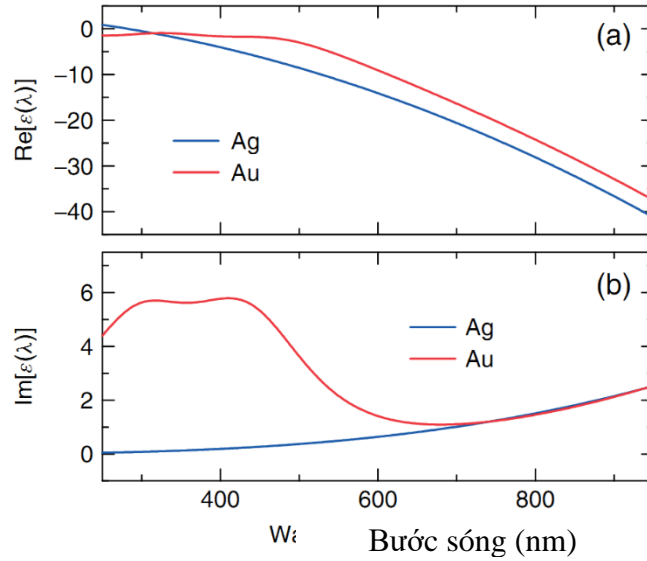
Xấp xỉ tĩnh điện tương ứng với việc bỏ qua sự hiện diện của số sóng  $k$  (hoặc tương đương, bước sóng  $\lambda = 2\pi/k$ ) trong Hình 1.6a. Với bước sóng nhìn thấy trong khoảng 500–600 nm, xấp xỉ tĩnh điện hoàn toàn có thể áp dụng đối với các hạt nano có kích thước trong khoảng 10 nm hoặc nhỏ hơn. Tuy nhiên, đôi khi gần đúng này vẫn được sử dụng cho các hạt có kích thước lớn hơn, ngay cả trong một số trường hợp mà điều kiện giới hạn như trên không còn hợp lệ [102].

### ***Cộng hưởng plasmon bề mặt của hình trụ***

Lời giải chính xác của bài toán xấp xỉ tĩnh điện của hình trụ 2D có hàm điện môi  $\varepsilon(\lambda)$  có thể thu được ở dạng giải tích. Các điều kiện biên trên bề mặt của hình trụ có thể được thỏa mãn chính xác bằng cách xem xét sự chồng chất của điện trường ngoài  $E$  với một lưỡng cực cảm ứng có tâm ở điểm gốc, như được mô tả trong Hình 1.6b. Khi đó, đối với các điểm bên ngoài hình trụ, điện trường là sự chồng chất của lưỡng cực ( $p$ ) này tại gốc và trường ngoài. Nghiệm của phương trình khi đó cho ta thấy  $p \sim \left( \frac{\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_M}{\varepsilon(\lambda) + \varepsilon_M} \right)$ . Các lưỡng cực trong 2D phức tạp hơn so với các lưỡng cực tiêu chuẩn trong 3D. Điểm quan trọng nhất trong hệ số tỷ lệ là sự hiện diện của mẫu số  $\varepsilon(\lambda) + \varepsilon_M$ . Với  $\varepsilon(\lambda)$  là một số phức, không thể thỏa mãn đầy đủ và chính xác điều kiện  $\varepsilon(\lambda) = -\varepsilon_M$  (có nghĩa là  $p \rightarrow \infty$ ).

Nhưng rõ ràng là tình huống thú vị sẽ xảy ra khi phần thực, thỏa mãn điều kiện  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)] = -\varepsilon_M$ ; đặc biệt, nếu phần ảo của  $\varepsilon(\lambda)$  tại  $\lambda$  đó là nhỏ. Đây chính là trường hợp của các kim loại. Tại bước sóng mà  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)] = -\varepsilon_M$ ,  $p$  sẽ có giá trị rất lớn, đây được gọi là cộng hưởng lưỡng cực plasmon bề mặt định xứ (LSP) của

hình trụ. Một điểm rất quan trọng cần lưu ý ở đây là sự cộng hưởng này hoàn toàn được tạo ra bởi các ảnh hưởng của hình dạng của vật thể. Ngoài ra, ta cần lưu ý rằng điều kiện  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)] = -\varepsilon_M$  dẫn đến sự phụ thuộc nhỏ của bước sóng cộng hưởng vào môi trường ngoài (đặc trưng bởi  $\varepsilon_M$ ). Kết quả là, cộng hưởng LSP bị dịch đỏ trong môi trường có  $\varepsilon_M$  lớn hơn (ví dụ, trong nước so với không khí).



**Hình 1.7:** Phần thực và phần ảo hằng số điện môi của 2 kim loại Ag, Au [90]

Các vật thể có hình dạng khác nhau sẽ có sự cộng hưởng khác nhau (đôi khi nhiều hơn một đỉnh cộng hưởng), và đây là một trong những đặc tính quan trọng nhất tại sao các kim loại lại thú vị đối với quang học nano. Hằng số điện thẩm của các kim loại, tính theo mô hình Drude được cho bởi biểu thức:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) = \varepsilon_{\infty} \left( 1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_p^2} \right) \quad (1.14)$$

Việc các kim loại có  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)]$  âm với giá trị biến đổi trong một dải rộng từ  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)] \sim 0$  khi  $\lambda \sim \lambda_p$  (công thức (1.14)) đến các giá trị rất lớn (và âm) khi  $\lambda \rightarrow \infty$  ( $\omega \rightarrow 0$ , xem Hình 1.7) khiến cho chúng rất lý tưởng để thỏa mãn một loạt các điều kiện cộng hưởng xuất hiện trong lời giải của các phương trình phản ứng điện

từ của nhiều đối tượng. Cộng hưởng do yếu tố hình học gây ra là trọng tâm của lĩnh vực plasmonics của kim loại.

### ***Cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ của quả cầu kim loại***

Chúng ta xét thêm một ví dụ để cho thấy sự cộng hưởng thay đổi như thế nào theo hình dạng của vật với trường hợp quả cầu kim loại trong Hình 1.8. Đây là một trong những trường hợp mà chúng ta vẫn có thể giải chính xác phương trình Maxwell (Lý thuyết Mie [33]) hoặc các nghiệm gần đúng (gần đúng tĩnh điện) của trường điện từ để thu được nghiệm ở dạng giải tích. Điều kiện biên tĩnh điện trên hình cầu có thể được thỏa mãn chính xác bằng cách xem xét sự chồng chất của một lưỡng cực cảm ứng tại gốc p với điện trường ngoài E. Khi một quả cầu kim loại nhỏ chịu tác dụng của điện trường laser kích thích, trường ở bề mặt được mô tả bằng phương trình [32]:

$$E_r = E_o \cos \theta + g \left( \frac{a^3}{r^3} \right) E_o \cos \theta \quad (1.15)$$

trong đó,  $E_r$  là cường độ điện trường tổng cộng ở khoảng cách  $r$  từ bề mặt mặt cầu.

$a$  là bán kính quả cầu.

$\theta$  là góc so với phương của điện trường.

$g$  là hằng số liên quan đến hằng số điện môi sao cho:

$$g = \left( \frac{\epsilon_1(\nu_L) - \epsilon_o}{\epsilon_1(\nu_L) + 2\epsilon_o} \right) \quad (1.16)$$

trong đó  $\epsilon_o$  và  $\epsilon_l$  là hằng số điện môi của môi trường và của quả cầu kim loại,  $\nu_L$  là tần số của bức xạ chiếu tới.

Như vậy độ lớn của lưỡng cực cảm ứng tỷ lệ với:

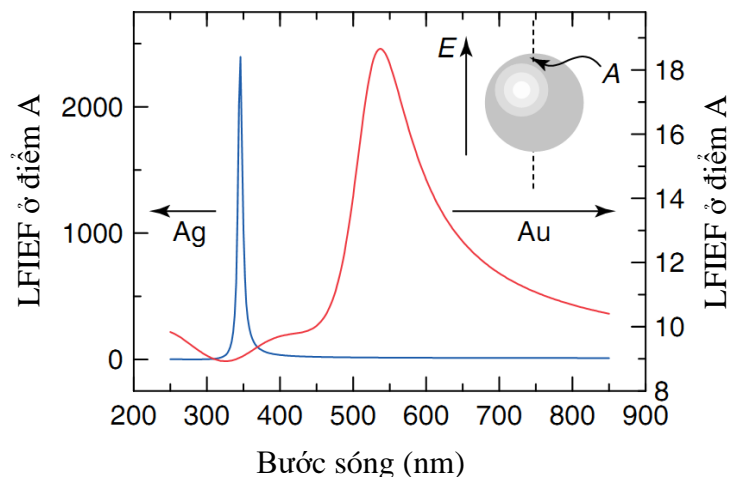
$$p \sim g = \left( \frac{\epsilon(\lambda) - \epsilon_M}{\epsilon(\lambda) + 2\epsilon_M} \right) \quad (1.17)$$



Thay đổi quan trọng nhất đối với trường hợp trước là điều kiện cộng hưởng ở mẫu số đã thay đổi thành  $\varepsilon(\lambda) = -2\varepsilon_M$ .

Tại điểm mà mẫu số nhỏ nhất, giá trị của  $g$  sẽ lớn nhất.  $\varepsilon_0$  thường gần bằng 1 và do đó giá trị lớn nhất này thường xảy ra khi  $\varepsilon_1$  bằng -2. Ở tần số này, tần số cộng hưởng plasmon, sự kích thích của plasmon bề mặt làm tăng đáng kể trường cục bộ bởi phân tử hấp thụ trên bề mặt kim loại. Về bản chất, phân tử được bao phủ trong một đám mây electron chuyển động tự do và chuyển động đó làm tăng cường sự phân cực của các electron bề mặt. Các điện tử trong phân tử chất thử bị hấp phụ trên bề mặt tương tác với đám mây này gây ra sự phân cực xung quanh phân tử.

Tại bất kỳ điểm nào trên bề mặt, điện trường có thể được mô tả bởi hai thành phần, trường trung bình vuông góc với bề mặt và trường trung bình song song với bề mặt. Rõ ràng,  $g$  phụ thuộc vào hằng số điện môi của kim loại, hằng số điện môi của môi trường và tần số laser. Vì hằng số điện môi của kim loại gần bằng 1, thay vào công thức (1.16) và (1.17), cho thấy điện trường vuông góc với bề mặt lớn hơn điện trường song song. Vì vậy, sự tăng cường mạnh nhất được quan sát đối với một phân tử được hấp thụ trên bề mặt và phân cực vuông góc với nó. Hơn nữa, vì điện trường tỷ lệ nghịch với  $r^3$ , độ tăng cường SERS giảm nhanh theo  $r$ .



**Hình 1.8:** LFIEF ở điểm A (hình đính kèm) trên bề mặt mặt cầu Au hoặc Ag sử dụng xấp xỉ tĩnh điện [33,102].

### 1.3.2.2. Tăng cường trường điện từ định xứ

Trên bề mặt hình cầu, những nơi có điện trường định xứ lớn nhất là hai điểm dọc theo trục đi qua tâm của hình cầu và được định hướng theo hướng của trường ngoài (một điểm được gọi là “điểm A” trong Hình 1.8). Điều này có thể dễ dàng hiểu được nếu chúng ta nhìn vào sự chồng chất của lưỡng cực cảm ứng và trường bên ngoài, vì đây là hai điểm mà cả hai vectơ (trên bề mặt) nằm theo cùng một hướng.

Trong Hình 1.6c là kết quả tính LFIEF tại điểm A phụ thuộc vào bước sóng cho các kim loại Ag và Au. LFIEF cho chúng ta biết cường độ ở điểm A lớn hơn hoặc nhỏ hơn (Hình 1.6b) khi có sự hiện diện của hình trụ. Đây chính là sự tăng cường cường độ tín hiệu của phân tử tại vị trí đó. Như có thể được thấy từ Hình 1.6c, các LFIEF có một đỉnh đặc trưng riêng ở bước sóng  $\lambda$  thỏa mãn điều kiện  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)] = -\varepsilon_M$  (Hình 1.7). Ag có LFIEF cộng hưởng mạnh hơn (và hẹp hơn). Điều này có thể được hiểu bởi thực tế là điều kiện  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)] = -\varepsilon_M$  thỏa mãn ở bước sóng  $\lambda$  đối với Ag trong đó phần ảo nhỏ hơn nhiều so với Au ở tần số cộng hưởng. Điều này làm cho cộng hưởng của Au bị giảm cường độ và đỉnh cộng hưởng rộng hơn. Cộng hưởng này xảy ra tại bước sóng  $\lambda'$  nơi không có đỉnh cực đại trong hàm điện môi của vật liệu dạng khối. Điều này cho thấy những cộng hưởng này xuất hiện đơn thuần là do ảnh hưởng dạng hình học của vật liệu [101].

Hình 1.8 biểu thị LFIEF tại điểm A trên một hình cầu phụ thuộc vào bước sóng đối với kim loại Au và Ag. Hình 1.8 một lần nữa cho thấy sự xuất hiện rõ ràng của các đỉnh cực đại cộng hưởng trong đó LFIEF lớn đối với cả Ag hoặc Au. Chú ý rằng cộng hưởng xảy ra ở các bước sóng hơi khác so với bước sóng trong hình trụ, là do điều kiện cộng hưởng mới  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)] = -2\varepsilon_M$  (thay vì  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)] = -\varepsilon_M$  đối với hình trụ). Cũng lưu ý rằng LFIEF của hình cầu lớn hơn trong trường hợp của hình trụ. Trong trường hợp Ag, một phân tử đặt tại điểm A trên quả cầu lúc cộng hưởng sẽ có cường độ lớn hơn ba bậc so với hình trụ.

Mặc dù đơn giản nhưng hai ví dụ cơ bản trên đã cho thấy lý do tại sao cộng hưởng plasmon trong kim loại là thú vị và quan trọng. Sự tăng cường phụ thuộc nhiều

yếu tố và sự cộng hưởng có thể được "điều chỉnh" bởi hình dạng. Hai chủ đề cơ bản này sẽ được tìm hiểu kỹ hơn trong phần tiếp theo.

### *Hiệu ứng kích thước*

Trong phép gần đúng tĩnh điện, kết quả bài toán không phụ thuộc vào kích thước thực của quả cầu nghĩa là LFIEF không phụ thuộc vào kích thước hạt cầu miễn là kích thước tối đa của quả cầu không quá vài chục nanomet.

Tuy nhiên, trên thực tế các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng kích thước đóng vai trò thật sự quan trọng. Đối với các vật trong phạm vi kích thước điển hình ~30–100 nm, các hiệu ứng về kích thước thể hiện khá rõ ràng. Về mặt lý thuyết, kích thước của đối tượng bây giờ là đáng kể so với bước sóng nên chúng ta không thể được bỏ qua nữa và tính gần đúng tĩnh điện không còn phù hợp. Phương trình mô tả hiệu ứng cộng hưởng plasmon với các kích thước đáng kể thường rất phức tạp và chủ yếu dựa vào nghiệm thu được bằng cách giải phương trình Maxwell theo phương pháp số. Các ảnh hưởng về kích thước có thể được tóm tắt một cách định tính như sau:

- Cộng hưởng LSP dịch chuyển đỏ khi kích thước tăng lên.
- Cộng hưởng LSP bị giảm mạnh khi kích thước tăng lên, chủ yếu là do tăng tổn hao bức xạ. Điều này dẫn đến việc mở rộng cộng hưởng và quan trọng hơn là giảm đáng kể LFIEF. Sự cộng hưởng cuối cùng biến mất đối với các kích thước lớn, thường là 100 nm cho LSP lưỡng cực trong hình cầu, nhưng có thể ở kích thước lớn hơn cho các dạng hình học khác.
- Một hệ quả khác của hiệu ứng kích thước là sự xuất hiện của các cộng hưởng mới mà chúng không tồn tại trong giới hạn kích thước nhỏ. Các cộng hưởng “mới” này thường liên quan đến sự kích hoạt của cộng hưởng đa cực (trong đó đóng góp quan trọng nhất là của cộng hưởng tứ cực). Các cộng hưởng đa cực này không liên kết với ánh sáng hiệu quả trong giới hạn của kích thước nhỏ. Sự cộng hưởng do kích thước tạo ra thêm sự đa dạng (và độ phức tạp) của các hiện tượng quang học trong cấu trúc nano kim loại.

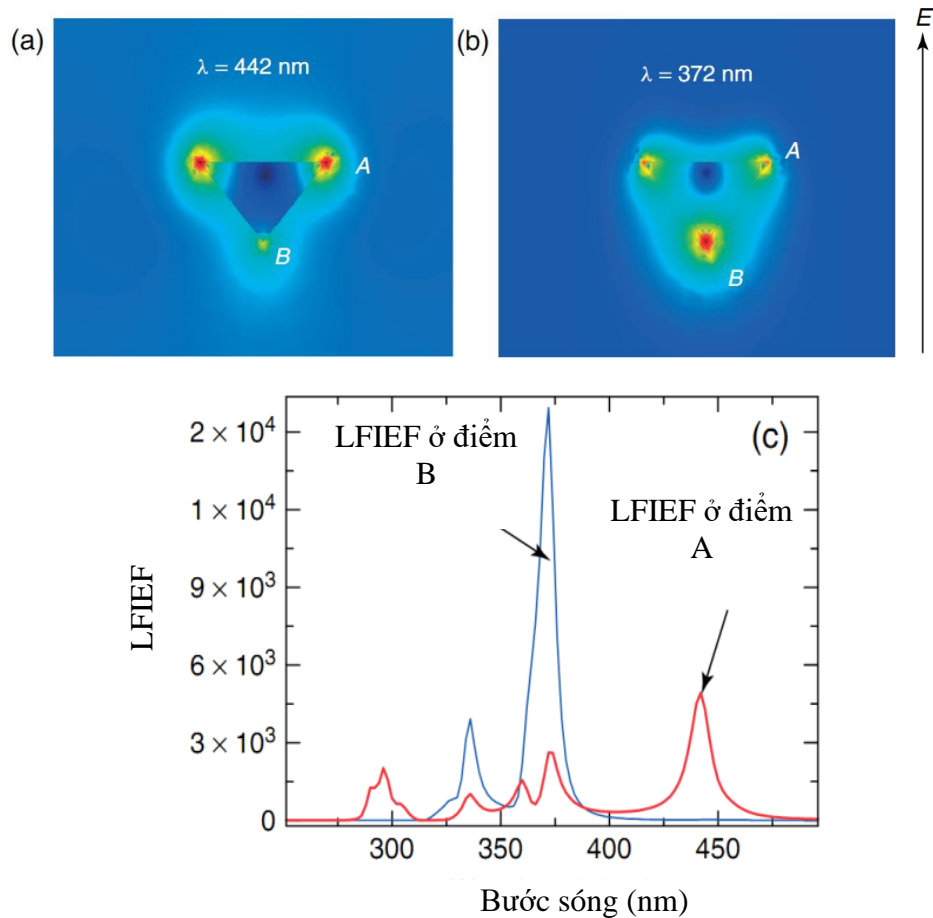
### *Hiệu ứng hình dạng*

Một số dạng hình học đơn giản nhất ngoài hình trụ và hình cầu như hình tam giác hoặc lăng trụ không thể tìm được nghiệm giải tích ngay trong xấp xỉ tĩnh điện. Chúng ta không có lựa chọn nào khác ngoài việc sử dụng phương pháp số để có được lời giải của bài toán điện từ. Các nghiệm giải bằng phương pháp số cũng sẽ được thảo luận để hỗ trợ cho những trường hợp có thể giải được bằng giải tích.

Hình 1.9 cho thấy một ví dụ về cộng hưởng do hình dạng gây ra cho hình dạng 2D có mặt cắt ngang hình tam giác. Hình 1.9a và b cho thấy sự phân bố theo không gian của LFIEF ở hai bước sóng khác nhau. Hình 1.9c cho thấy phổ sự phụ thuộc của LFIEF trên bề mặt tại hai điểm khác nhau (được đánh dấu A và B trong Hình 1.9a và 1.9b). Thông thường, trong một tam giác đều tất cả các đỉnh, do tính đối xứng, là như nhau, nhưng sự hiện diện của điện trường theo hướng thẳng đứng trong trường hợp này phá vỡ tính đối xứng của bài toán và khiến các điểm như A và B trong Hình 1.9a và b không còn tương đương nữa. Hình 1.9c cho thấy phổ sự phụ thuộc của LFIEF tại các điểm A và B (trên bề mặt) của hình tam giác. Bài toán này đã được giải bằng phương pháp số trong phép tính gần đúng tĩnh điện [33]. Từ kết quả của bài toán như được thể hiện trong Hình 1.9c, ta có một số nhận xét như sau:

- Không giống như những gì xảy ra trong các ví dụ về hình trụ và hình cầu, sẽ có nhiều hơn một điều kiện cộng hưởng đối với một hình dạng cho trước. Một số cộng hưởng này có sự phân bố phức tạp hơn về khả năng tăng cường trong không gian.
- Các điểm khác nhau trên bề mặt có thể có cực đại của LFIEF ở các bước sóng khác nhau (như trường hợp của các điểm A và B trong Hình 1.9a và b). Như vậy LFIEF phụ thuộc mạnh vào vị trí trong hầu hết các trường hợp. Cần chú ý là điểm A đạt cực đại tăng cường ở bước sóng khác so với B.
- Cực đại của LFIEF được thể hiện trong Hình 1.9a và b là những ví dụ đơn giản về hiệu ứng cột thu lôi, tức là điện trường tập trung ở mũi nhọn.
- LFIEF ở các hình dạng phức tạp hơn so với các trường hợp đơn giản nhất như hình trụ hoặc hình cầu có thể thực sự cao trong một số trường hợp (đặc biệt, nếu hình dạng

có các góc nhọn như Hình 1.9). Trong trường hợp cụ thể của hình tam giác, LFIEF tại điểm B (ở cực đại) lớn hơn bốn bậc về cường độ so với khi không có tăng cường.



**Hình 1.9:** LFIEF ở 2 bước sóng khác nhau trong một hạt nano Ag dạng tam giác trong xấp xỉ trường tĩnh điện. Hướng phân cực là thẳng đứng. LFIEF được tính ở 2 bước sóng khác nhau là a) 442 nm và b) 372 nm [50].

• Nói chung, sự cộng hưởng sẽ không chỉ phụ thuộc vào hình dạng mà còn phụ thuộc vào hướng đối với điện trường. Nếu hướng của điện trường được thay đổi trong Hình 1.9 trong khi vẫn giữ hình tam giác ở cùng một vị trí, LFIEF tại điểm A và B sẽ thay đổi về cả cường độ và tần số. Trong nghiệm thực của bài toán trường điện từ (không phải trong xấp xỉ tĩnh điện), cũng cần xác định hướng của vectơ sóng  $k$  của ánh sáng. Trong khi hướng của vectơ sóng nói chung ít quan trọng hơn so với hướng của  $E$  (đặc biệt, đối với vật liệu có kích thước  $\sim 10$  nm), vẫn có nhiều yếu tố liên quan đến sự phân bố trường điện phụ thuộc vào nó. Sự phụ thuộc của LFIEF vào hình dạng và

hướng phân cực/vectơ sóng tạo ra sự phong phú và nhiều hiện tượng phức tạp trong hiện tượng cộng hưởng plasmon ở các vật liệu nano kim loại [89]. Ngoài ra, một khi có thêm tương tác giữa các vật và khái niệm về cộng hưởng plasmon kép xuất hiện, đây không còn là những yếu tố duy nhất có thể ảnh hưởng đến quá trình cộng hưởng plasmon.

### ***1.3.3. Tương tác giữa các vật, khoảng cách giữa các cấu trúc nano***

#### *Cộng hưởng plasmon liên kết*

Nhiều thí nghiệm được thực hiện trên các hạt nhỏ hấp phụ trên bề mặt, đã chỉ ra rằng sự tăng cường mạnh nhất không xảy ra đồng đều ở các hạt bị cô lập mà tại những vùng tiếp xúc giữa các hạt hoặc cụm hạt. Sự tăng cường từ các hạt đơn lẻ đã được quan sát, đặc biệt đối với SERS. Tuy nhiên, sự tăng cường mạnh nhất xảy ra từ tương tác giữa các hạt. Khi các hạt nano bạc được hấp thụ trên bề mặt để tạo thành lớp, ta có thể nghiên cứu sự phân bố tăng cường trên bề mặt. Với tần số laze thích hợp, một số vùng trên bề mặt hoạt động cực kì mạnh và các phần khác vẫn không hoạt động [102,83]. Những phần hoạt động được gọi là “điểm nóng” và các vùng hoạt động phụ thuộc vào tần số kích thích. Nguyên nhân của vấn đề này vẫn là chủ đề cần nghiên cứu nhưng cơ bản có thể giải thích dựa trên những lý thuyết đơn giản đã được mô tả ở phần trước. Mỗi hạt riêng lẻ sẽ có một plasmon mà điều kiện cộng hưởng chỉ thỏa mãn bởi một dải bước sóng nhỏ. Tuy nhiên, các electron chỉ được liên kết lỏng lẻo và tự do kết hợp với các hạt liền kề để tạo thành plasmon của nhiều hạt và có dải tần số cộng hưởng rộng hơn.

Tần số plasmon của các đơn hạt giảm khi kích thước hạt tăng lên và tương tự như vậy cho hệ 2 hạt, 3 hạt... có cộng hưởng plasmon ở tần số thấp hơn nữa. Điểm tiếp xúc giữa 2 hạt sẽ tạo ra điện trường lớn vì vậy sẽ cho hoạt động SERS hiệu quả. Các tính chất định xứ khác cũng có thể đóng góp một tỉ lệ lớn cho sự tán xạ. Do đó, kích thước, hình dạng hạt và cách sắp xếp của hạt trong các nhóm cũng góp phần làm tăng cường SERS [83]. Luồng cực cảm ứng xuất hiện trong các trường hợp hình trụ và hình cầu (Hình 1.6, Hình 1.8) cung cấp cho ta mô hình để xem xét một hiệu ứng

cực kỳ quan trọng khác trong các cấu trúc nano kim loại; sự tồn tại của cộng hưởng plasmon liên kết cho hai hoặc nhiều đối tượng có khoảng cách gần nhau.

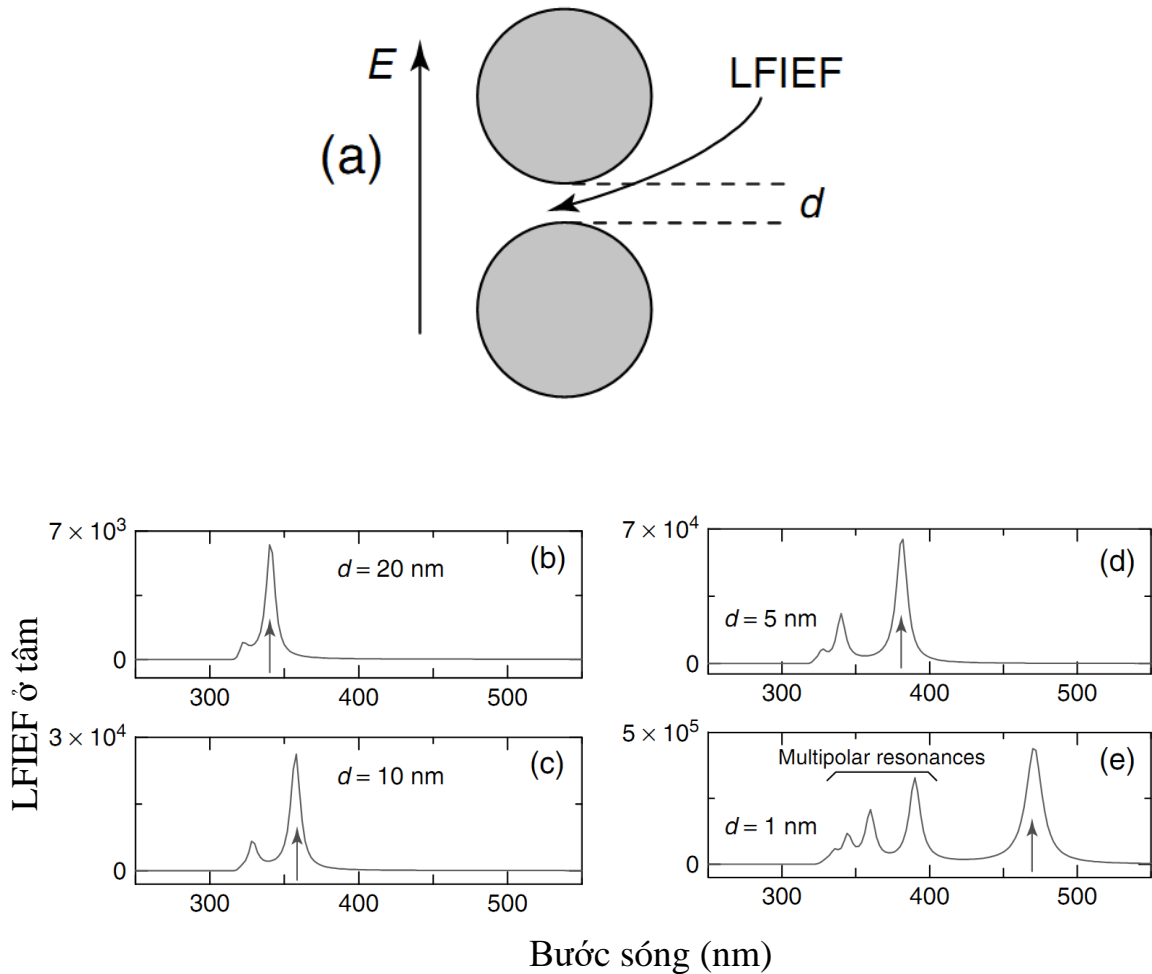
Hãy tưởng tượng sự hiện diện của hai (thay vì một) hình trụ, như được mô tả trong Hình 1.9a. Nếu các hình trụ cách xa nhau (vài đường kính) thì chúng có thể coi như hai bài toán độc lập của hình trụ đơn. Tuy nhiên, khi chúng tiếp xúc nhau, trường được tạo ra bởi các lưỡng cực cảm ứng tương ứng của chúng bắt đầu tương tác. Sự tương tác này có thể tăng cường hoặc làm suy yếu điện trường ở một số vùng nhất định trong không gian [90].

Theo cách tương tự liên kết orbital nguyên tử trong phân tử (chẳng hạn như phân tử  $H_2$ ), tương tác của các lưỡng cực làm thay đổi cấu hình không gian của các trường (hàm sóng trong trường hợp liên kết orbital) và sự thay đổi năng lượng nội tại của các cộng hưởng. Thực tế, tương tự như việc tạo ra một cộng hưởng liên kết và phản liên kết (bonding - antibonding), với cộng hưởng “liên kết” tập trung ở giữa hai hình trụ và bị dịch đổ so với các cộng hưởng riêng lẻ (cô lập) ở khoảng cách xa.

Tuy nhiên, một bức tranh phức tạp hơn trong trường hợp điện từ [83], với sự cộng hưởng bắt nguồn từ các đa cực bậc cao hơn được kích hoạt bởi sự tương tác. Thực tế cần chú ý ở đây là sẽ có một cộng hưởng plasmon dịch chuyển đổ với cường độ chủ yếu tập trung ở giữa hai hình trụ, và sự cộng hưởng kết hợp này (chủ yếu) đến từ sự tương tác của các lưỡng cực cảm ứng trong mỗi hình trụ riêng lẻ. Điều này có thể được minh họa bằng ví dụ trong Hình 1.10b – d, trong đó LFIEF ở tâm của trục giữa hai hình trụ trong Hình 1.10a được tính toán cho các khoảng cách khác nhau. Tại khoảng cách 20 nm trong Hình 1.10b, tương tác giữa hai hình trụ yếu và chúng ta vẫn có thể thấy sự cộng hưởng riêng lẻ chính của các hình trụ, bị ảnh hưởng nhẹ bởi sự tương tác với một vai nhỏ ở bước sóng ngắn hơn.

Khi các hình trụ được kéo lại gần nhau nhau, đỉnh mạnh nhất (tương tác lưỡng cực kết hợp với cộng hưởng plasmon) bị dịch đổ tương đối rõ. Cộng hưởng plasmon liên kết mạnh nhất được biểu thị bằng mũi tên trong Hình 1.10b – d. Lưu ý rằng không chỉ đỉnh cộng hưởng bị dịch chuyển mà LFIEF cũng trở nên lớn hơn. Ở khoảng cách vào cỡ  $\sim 1$  nm, LFIEF có thể đạt giá trị (đối với Ag) vào cỡ  $\sim 10^5$ . Các giá trị này đối

với phép đo SERS cho phép phát hiện các đơn phân tử. Đỉnh được đánh dấu bằng mũi tên là tương tác cộng hưởng plasmon liên kết giữa 2 khối trụ, bị dịch đỏ và LFIEF tăng lên khi giảm khoảng cách giữa chúng. Cộng hưởng bổ sung đóng góp vào LFIEF ở bước sóng ngắn là cộng hưởng đa cực bậc cao. Chú ý rằng, cực đại tăng cường trong (e) là lớn hơn khoảng 3 bậc so với giá trị LFIEF do chỉ 1 hình trụ.



**Hình 1.10:** Hiệu ứng “khoảng trống”: (a) LFIEF ở tâm của 2 hạt nano Ag hình trụ (bán kính 50 nm) cách nhau khoảng cách  $d$  và điện trường hướng dọc theo trục nối giữa 2 hình trụ. LFIEF là hàm của  $\lambda$  (trong xấp xỉ tĩnh điện) và được vẽ với các khoảng cách khác nhau (b) 20 nm, (c) 10 nm, (d) 5 nm và (e) 1 nm [90].

Các quá trình cộng hưởng plasmon liên kết tạo ra LFIEF cao nhất trong lĩnh vực quang học hiện nay. Chúng có tầm quan trọng rất lớn trong lĩnh vực SERS. Sự phức tạp của cộng hưởng plasmon khi vấn đề về hình dạng, kích thước có xét đến cả



tương tác giữa các cấu trúc nano là đủ để lập thành một lĩnh vực riêng trong các nghiên cứu về plasmonics. Một trong những mục đích chính của lĩnh vực plasmonic là điều chỉnh chính xác và hiệu các cấu trúc nano để có thể mang lại lợi ích nhiều nhất từ cộng hưởng plasmon cho các ứng dụng trong quang phổ.

#### **1.4. Tăng cường hóa học**

Sự kết hợp của vật liệu nano bán dẫn với kim loại plasmonic có hiệu quả trong việc thúc đẩy thu nhận ánh sáng, chuyển đổi và cho độ nhạy cực cao, qua đó giúp tạo ra các đế SERS đa chức năng. Kim loại plasmon, chẳng hạn như Ag, Au và Cu, và các kim loại chuyển tiếp, chẳng hạn như Fe, Co, và Ni, được sử dụng để chế tạo cấu trúc dị thể kim loại - bán dẫn. Ag và Au được sử dụng phổ biến nhất nhờ khả năng tăng cường tốt của chúng. Trong phần này, những ưu điểm, sự đa dạng vật liệu và cách chế tạo của các cấu trúc nano kim loại/bán dẫn sẽ được thảo luận.

##### ***1.4.1. Ưu điểm của cấu trúc dị thể kim loại-bán dẫn***

Với sự kết hợp tính chất plasmonic của kim loại và tính chất điện của bán dẫn, cấu trúc dị thể kim loại-bán dẫn thể hiện lợi thế đáng kể so với cấu trúc nano kim loại hoặc chất bán dẫn nguyên chất: (1) Khả năng tăng cường: cấu trúc dị thể kim loại-bán dẫn cho thấy tín hiệu Raman được cải thiện rõ rệt do sự đóng góp kết hợp của plasmon và truyền điện tích (CT), cho phép nhận biết trong lĩnh vực hóa và sinh học với độ nhạy cao; (2) Quá trình CT hiệu quả: sự kết hợp với kim loại plasmonic có thể tạo ra sự truyền điện tích tại giao diện kim loại-bán dẫn, làm tăng cường quá trình CT qua đó đóng góp cho khả năng tăng cường Raman; (3) Độ hoạt động: các electron từ kim loại được tiêm vào bán dẫn có thể tăng tốc các phản ứng bề mặt và được hỗ trợ bởi bán dẫn, có lợi cho quá trình khử độc và đánh giá các chất ô nhiễm môi trường dựa trên SERS; (4) Khả năng tái sử dụng: đặc tính xúc tác quang của cấu trúc nano lai kim loại bán dẫn cho phép quá trình tự làm sạch và nhanh chóng tái sử dụng của các đế SERS.

Nói chung, cả đóng góp tăng cường điện từ (EM) và hóa học đều tham gia vào cơ chế tăng cường Raman trong cấu trúc dị thể kim loại - bán dẫn. Ngoài tăng cường

plasmon và CT từ kim loại, tăng cường EM và CT từ chất bán dẫn tinh khiết và CT ở giao diện kim loại - bán dẫn cùng tồn tại trong SERS của cấu trúc dị thể kim loại – chất bán dẫn. Sự đóng góp tổng hợp của plasmon và CT đóng một vai trò quan trọng trong hệ vật liệu tổ hợp này, trong đó plasmon có thể cảm ứng quá trình truyền điện tích từ kim loại sang bán dẫn và CT có thể được kích thích ngược bởi các phân tử được kẹp giữa kim loại và bán dẫn.

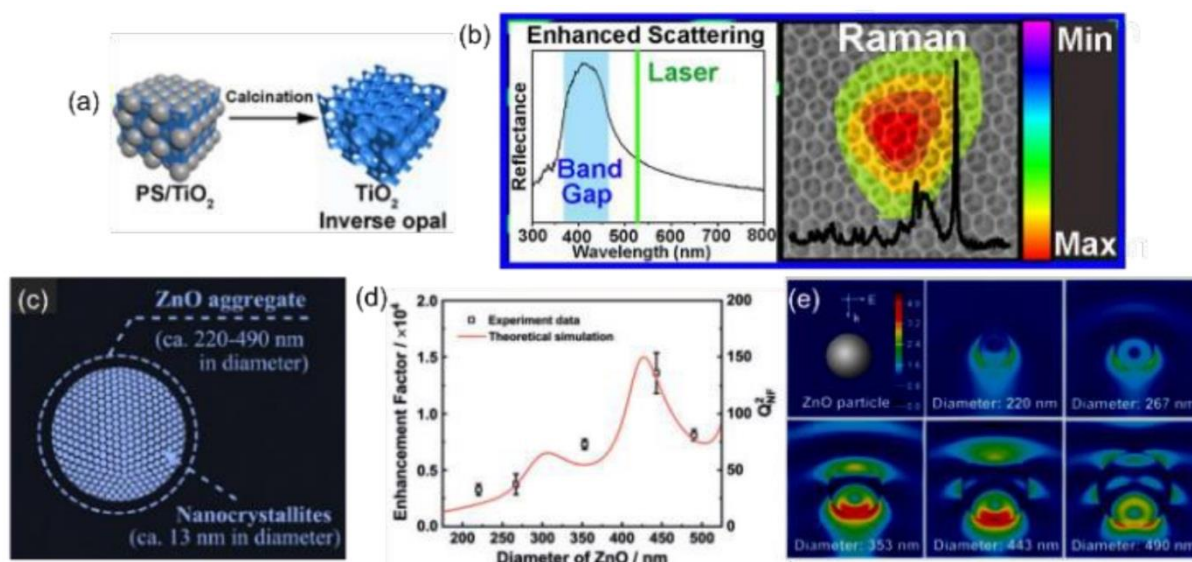
#### ***1.4.2. Tăng cường điện từ và truyền điện tích trên chất bán dẫn tinh khiết***

Bên cạnh quá trình tăng cường điện từ do cộng hưởng plasmon trên kim loại quý, các hệ vật liệu bán dẫn cũng có thể đóng góp vào việc tăng cường EM trong SERS. Tăng cường EM trong chất bán dẫn bao gồm các đóng góp sau: (a) bẫy ánh sáng, trong đó quá trình phản xạ và tán xạ nhiều lần của sóng điện từ làm tăng đường truyền của ánh sáng do đó thúc đẩy sự tương tác giữa photon và chất phân tích được hấp thụ; (b) Cộng hưởng Mie; (c) Plasmon (cộng hưởng plasmon của chất bán dẫn có thể được dịch chuyển sang dải UV-Vis bằng cách thay đổi các dạng hình thái học). Mặt khác, CT trên chất bán dẫn đã được nghiên cứu rộng rãi và được coi là một đóng góp chính cho SERS đối với cấu trúc nano bán dẫn có kích thước nhỏ hơn 50 nm.

Một cấu trúc quang tử  $\text{TiO}_2$  không chứa plasmon đã được áp dụng làm đế SERS, có thể cải thiện độ nhạy SERS bằng cách tăng cường sự kết hợp giữa ánh sáng và vật chất [23]. Ở đây, opal đảo  $\text{TiO}_2$  được chế tạo thông qua quá trình phủ và nung, tập hợp các quả cầu polystyrene xếp chặt được sử dụng làm khuôn cứng. Tín hiệu SERS được cải thiện từ tinh thể opal đảo  $\text{TiO}_2$  có nguồn gốc từ ánh sáng laser được tán xạ lặp đi lặp lại nhiều lần, làm tăng cường tương tác ánh sáng–vật chất qua đó làm tăng cường tán xạ Raman. Hơn nữa, độ nhạy SERS phụ thuộc vào hiệu suất liên kết khác nhau giữa ánh sáng với độ rộng vùng cấm của tinh thể photonic. Tập hợp vi cấu trúc bờ vùng gần với giá trị bước sóng laser thể hiện độ nhạy cao hơn so với các microarray có tâm vùng nằm gần bước sóng laser do sự suy giảm quãng đường truyền sáng (Hình 1.11a và Hình 1.11b).

Cộng hưởng Mie, còn được biết đến là cộng hưởng phụ thuộc dạng hình học, phụ thuộc mạnh vào sự khác biệt về chiết suất giữa các quả cầu bán dẫn và môi trường

xung quanh. Với thiết kế thông minh của cấu trúc nano ZnO dạng hình cầu, kích thước dưới micromet, được tổng hợp bằng cách kết tụ các tinh thể nhỏ (Hình 1.11c), đóng góp của cộng hưởng Mie và CT lần đầu tiên được kết hợp để khảo sát các cơ chế SERS trên cấu trúc siêu nano của chất bán dẫn [132]. Sự đóng góp của cộng hưởng Mie đã được xác nhận bởi sự phụ thuộc vào kích thước của SERS (Hình 1.11d) và điện trường gần được tăng cường trong vùng lân cận của các siêu cấu trúc ZnO đã được chứng minh bằng lý thuyết (Hình 1.11e). Hiệu ứng tổng hợp của cộng hưởng Mie và CT dẫn đến hệ số tăng cường là  $10^5$ , cao nhất đối với SERS của một phân tử ở chế độ không cộng hưởng và cao hơn cấu trúc nano bán dẫn không có hiệu ứng plasmon.



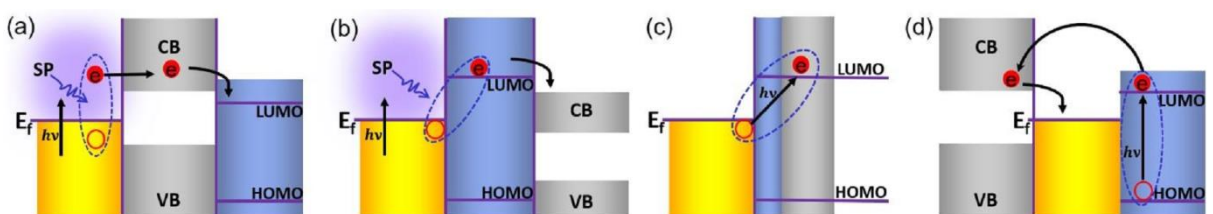
**Hình 1.11:** Tinh thể quang tử  $\text{TiO}_2$  dạng micro array để tăng cường tín hiệu SERS: (a) Chế tạo để SERS và (b) sự phụ thuộc hiệu suất liên kết ánh sáng [23]. Siêu cấu trúc ZnO: (c), (d) Hệ số tăng cường phụ thuộc vào kích thước ZnO với bước sóng laze kích thích 633 nm và (e) điện trường phân bố gần xung quanh các hạt ZnO có đường kính khác nhau ở bước sóng kích thích 532 [132].

Sự truyền điện tích trong hệ phân tử chất cần phân tích - bán dẫn hoặc từ orbital phân tử cao nhất bị chiếm (HOMO) đến đáy vùng dẫn hoặc từ đỉnh vùng hóa trị đến orbital phân tử thấp nhất còn trống (LUMO) của các phân tử chất hấp thụ. Ngoài ra,

sự cộng hưởng exciton cũng có thể góp phần vào cơ chế tăng cường hóa học. Từ kích thích vùng hóa trị lên vùng dẫn, các cặp electron - lỗ trống dưới tác dụng của lực tĩnh điện Coulomb sẽ hình thành exciton, exciton được tạo ra trong chất rắn thông qua kích thích quang học. Cộng hưởng từ exciton được cho là có khả năng làm tăng hệ số tăng cường và đồng thời, ảnh hưởng đến các quy tắc lựa chọn và hình dạng phổ.

### 1.4.3. Truyền điện tích trên giao diện kim loại-bán dẫn

CT ở giao diện cấu trúc dị thể kim loại - bán dẫn phụ thuộc nhiều vào bản chất của kim loại hoặc chất bán dẫn, phân tử chất phân tích và các phương pháp chế tạo. Đặc biệt, truyền điện tích từ kim loại sang chất bán dẫn có thể được kích thích bởi plasmon (CT do cảm ứng plasmon, Hình 1.12a và Hình 1.12b) hoặc không phụ thuộc vào ảnh hưởng của plasmon (CT trực tiếp qua phân tử cần phân tích, Hình 1.12c và Hình 1.12d). Các quá trình truyền điện tích có thể thuộc các trường hợp sau.



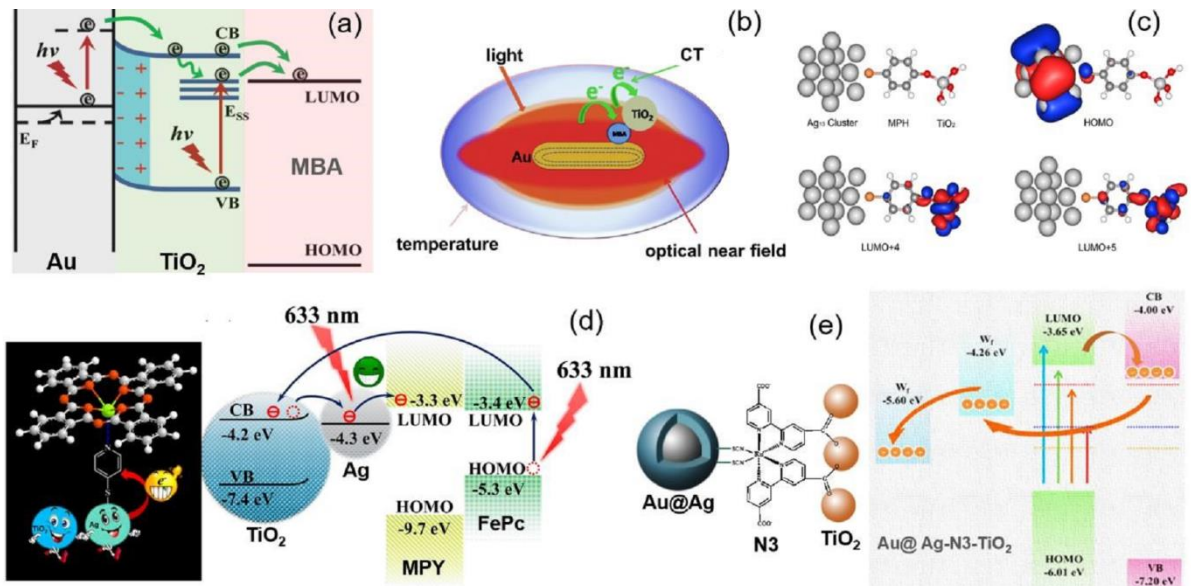
**Hình 1.12:** Giản đồ các quá trình CT ở giao diện kim loại-bán dẫn: (a) Kim loại-bán dẫn-phân tử [77], (b) CT cảm ứng plasmon từ kim loại sang phân tử-chất bán dẫn, CT trực tiếp [99] (c) từ kim loại đến CT phức hợp và (d) từ phân tử tới chất bán dẫn tới kim loại. Các kim loại, chất bán dẫn và phân tử được biểu thị bằng màu vàng, xám và xanh lam tương ứng.

#### 1.4.3.1. CT cảm ứng plasmon từ kim loại sang chất bán dẫn

Trong cấu trúc lai kim loại - bán dẫn, quá trình phân tách điện tích cảm ứng bởi plasmon được cho là xảy ra thông qua các con đường khác nhau. Theo một cơ chế thường được chấp nhận là truyền electron nóng do plasmon gây ra, plasmon phân rã thành một cặp electron - lỗ trống nóng trong kim loại. Tiếp theo là sự chuyển electron nóng sang chất bán dẫn liền kề. Cơ chế truyền điện tích này đã được chứng

minh trên một số tổ hợp vật liệu như Au – ZnO – PATP và tổ hợp Au – ZnO – dopamine [77], Au – TiO<sub>2</sub>– axit mercaptobenzoic (MBA) [138].

Plasmon có thể phân hủy bằng cách trực tiếp tạo ra một điện tử trong vùng dẫn của chất bán dẫn và một lỗ trống trong kim loại, được gọi là truyền điện tích CT từ giao diện kim loại sang bán dẫn được cảm ứng bởi plasmon. Ở đây, plasmon phân rã bằng cách tiêm trực tiếp một điện tử vào LUMO của các phân tử (Hình 1.13b) trong cấu trúc cấu trúc dị thể Au – MBA – TiO<sub>2</sub> [99]. Thông thường, plasmon đã góp phần thúc đẩy CT ở giao diện thông qua các cơ chế khác nhau, liên quan đến chuyển dịch của điện tử nóng, nhiệt và tăng cường trường gần (Hình 1.13b).



**Hình 1.13:** Các cơ chế đa dạng của quá trình CT dưới ảnh hưởng của ánh sáng trong các cấu trúc dị thể kim loại - bán dẫn đa dạng: (a) Au – TiO<sub>2</sub> [138], (b) Au – MBA–TiO<sub>2</sub> [99]. Sơ đồ các obitan quan trọng trong kích thích CT chính ở phức (c) Ag<sub>13</sub> – MPH – TiO<sub>2</sub>, (d) TiO<sub>2</sub> – Ag – MPY – FePc và (e) cấu trúc dị thể Au/Ag – N<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub>.

#### 1.4.3.2. Truyền điện tích trực tiếp từ kim loại sang bán dẫn thông qua các phân tử

Truyền điện tích trực tiếp tại giao diện từ kim loại sang bán dẫn liên quan đến việc kích thích trực tiếp một điện tử từ kim loại sang vùng dẫn của bán dẫn mà không có sự kích thích plasmon bề mặt. Truyền điện tích có thể được thực hiện thông qua các phân tử kẹp giữa. Điều này đã được chứng minh bằng các nghiên cứu với tổ hợp

Ag–phân tử - bán dẫn. Sự tồn tại của cách thức CT này đã được quan sát trong một hệ tương tự bởi một phân tử khác là 4-MBA.

#### *1.4.3.3. Truyền điện tích trực tiếp qua phân tử từ bán dẫn kim loại*

Ngoài cách CT từ các kim loại đến chất bán dẫn, CT cũng có thể xảy ra từ chất bán dẫn đến các kim loại thông qua các phân tử nhạy quang (Hình 1.13d và Hình 1.13e). Trong những trường hợp này, CT bắt đầu từ chất bán dẫn hoặc các phân tử bị hấp phụ tùy thuộc vào phương pháp chế tạo của các khối vật liệu và đầu dò SERS [147,144]. Nghiên cứu trên hệ vật liệu  $\text{TiO}_2$  - MPY- FePc đã dẫn đến cơ chế CT như trong Hình 1.13d. Các điện tử đầu tiên được kích thích từ mức HOMO đến mức LUMO trên FePc, được tiêm vào trạng thái khuyết tật bề mặt của  $\text{TiO}_2$ , chuyển sang mức Fermi của Ag, và kích thích sự truyền điện tích từ mức Fermi của Ag sang mức LUMO của chất thử p-mercaptopyridine (MPY). Cách thức truyền điện tích như vậy cải thiện đáng kể hiệu suất CT giữa  $\text{TiO}_2$  với Ag, và Ag sang MPY.

Trong một ví dụ khác, cách truyền điện tích từ chất bán dẫn đến kim loại được bắc cầu bởi một phân tử thuốc nhuộm nhạy quang (N3). Điều này đã xác nhận mức độ tăng cường CT bằng cách chế tạo chất bán dẫn kép ( $\text{ZnO}$  và  $\text{TiO}_2$ ) và giảm ngưỡng truyền điện tích từ các kim loại kép (Au – Ag) với cấu trúc nano lõi vỏ.

Như thể hiện trong Hình 1.13e, trong hệ Au - Ag – N3 –  $\text{TiO}_2$ , điện tử được chuyển trực tiếp từ mức HOMO N3 sang mức thấp hơn đáng kể của tổ hợp phức Au - Ag/ $\text{TiO}_2$  do cân bằng mức năng lượng và sau đó được tiêm vào mức Fermi của Au (Wf) qua lớp vỏ Ag. Việc sử dụng Au - Ag làm giảm ngưỡng CT, mở rộng vùng phản hồi CT từ 488 đến 785 nm, và nâng cao hiệu quả CT trong vùng năng lượng cao.

Tóm lại, SERS trên cấu trúc dị thể kim loại - bán dẫn có nguồn gốc từ sự tăng cường với nhiều đóng góp phức tạp của kim loại plasmonic và chất bán dẫn. Ngoài quá trình truyền điện tích trên chất bán dẫn, tương tác ánh sáng - bán dẫn và đóng góp EM trên bán dẫn phụ thuộc hình dạng cũng cần được xem xét. Việc sử dụng kim loại có thể tạo ra và tăng tỉ lệ đóng góp của cơ chế hóa học cho khả năng nâng cao các tín hiệu SERS tổng hợp.

## 1.5. Tổng quan một số đối tượng vật liệu được nghiên cứu trong luận án

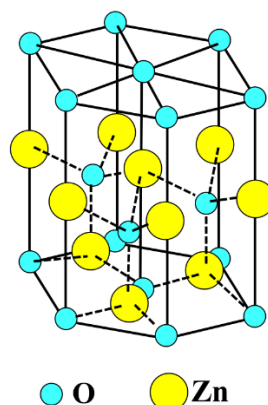
### 1.5.1. Vật liệu ZnO

Kẽm oxit (ZnO) là một chất bán dẫn loại n nổi tiếng với các tính chất độc đáo và thú vị như: vùng cấm thẳng với độ rộng  $\sim 3,3$  eV, năng lượng liên kết exciton lớn 60 meV ở nhiệt độ phòng, có tính chất quang xúc tác hiệu quả cao, tính chất áp điện, độ bền hóa học [11]... Một số tính chất vật lý của ZnO được nêu ra trong Bảng 1.2.

**Bảng 1.2:** Các thông số vật lý cơ bản của ZnO

Màu sắc	Trắng
Khối lượng mol	81,83g/mol
Khối lượng riêng	5,606g/cm <sup>3</sup>
Nhiệt độ bay hơi	1975°C
Nhiệt độ nóng chảy	1436 °C

Ngoài cấu trúc lục giác wurtzite (Hình 1.14) (nhóm đối xứng là  $C^4_{6v} - P6_3 mc$ ) bền vững ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển, ZnO còn tồn tại ở trạng thái giả bèn, đó là cấu trúc lập phương đơn giản kiểu NaCl ở áp suất lớn hoặc cấu trúc giả kẽm ở nhiệt độ cao.



**Hình 1.14:** Cấu trúc tinh thể dạng lục giác của ZnO

Kẽm oxit (ZnO) có rất nhiều ứng dụng từ đời sống hàng ngày đến công nghệ như: mỹ phẩm, y học, sản xuất cao su, cảm biến, chất hấp thụ tia cực tím, thiết bị

quang học (đèn LED, laser), pin mặt trời và cảm biến... Gần đây, vật liệu nano ZnO đã thu hút nhiều sự quan tâm hơn từ các nhà khoa học và kỹ sư vì nhiều đặc tính của ZnO dạng khối đã được tăng cường. Các thanh nano và dây nano ZnO đã được báo cáo là những ứng cử viên tiềm năng cho các ứng dụng cảm biến và spintronics. Các cấu trúc nano 1D của ZnO cũng được biết đến với tính chất quang xúc tác tốt nhờ tỉ lệ bề mặt trên thể tích cao. Do đó, cấu trúc nano của ZnO được coi là vật liệu tiên tiến. ZnO với cấu trúc các thanh nano được sử dụng để chế tạo transistor hiệu ứng trường (FETs) và dựa trên ứng dụng FETs để làm sensor khí hay dùng làm cảm biến sinh học, xác định pH, glucose.

Các cấu trúc nano một chiều (1D) của ZnO như vậy có thể thu được bằng các kỹ thuật vật lý đến hóa học khác nhau như: hơi - lỏng - rắn [129]; lắng đọng vật lý [82], vi sóng [127], thủy nhiệt [88,45]... Gần đây, có một số công bố cho rằng việc đính các hạt nano kim loại trên cấu trúc nano bán dẫn có thể tăng cường đáng kể một số đặc tính của chất bán dẫn nội tại, chẳng hạn như: đặc tính điện trở hóa trị [5], quang xúc tác [48,97], quang huỳnh quang [21].

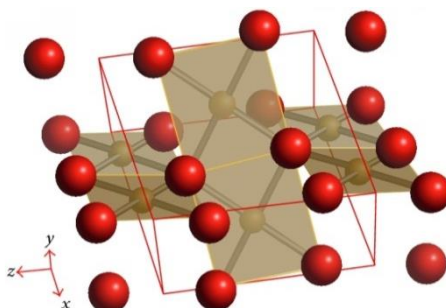
### ***1.5.2. Vật liệu nano CuO***

Vật liệu CuO được phân loại vào nhóm oxit kim loại chuyển tiếp, là chất bán dẫn loại p, vùng cấm hẹp. Nó có cấu trúc đơn nghiêng và nhiều đặc điểm thú vị: siêu dẫn nhiệt, đặc tính quang điện, độ ổn định cao và hoạt tính kháng khuẩn. Do các đặc tính độc đáo như vậy, CuO có thể được sử dụng trong nhiều lĩnh vực công nghệ, ví dụ: chất xúc tác, cảm biến khí [1] vật liệu dẫn nhiệt hiệu quả cao, phương tiện ghi từ tính hoặc các ứng dụng pin mặt trời [125].

Ngoài một số đặc tính chung của cấu trúc nano oxit kim loại, cấu trúc nano CuO có các tính chất từ và siêu kỵ nước độc đáo khác [125]. Hơn nữa, cấu trúc nano CuO có thể làm xúc tác dị thể để chuyển đổi hoàn toàn các hydrocarbon thành carbon dioxide, tăng cường độ dẫn nhiệt của chất lỏng nano, năng lượng và các bề mặt siêu kỵ nước hoặc vật liệu anot cho pin lithium ion. Tuy nhiên, vật liệu này vẫn chưa được các nhà khoa học quan tâm đúng mức cho đến những năm gần đây.



Tinh thể CuO có cấu tạo đơn nghiêng (Hình 1.15) và thuộc nhóm đối xứng  $C_{6h}^{2n}$ . Số phối trí của nguyên tử đồng là 4, có nghĩa là nó được liên kết với bốn nguyên tử oxy lân cận trong hình vuông trong mặt phẳng (110).



**Hình 1.15:** Cấu trúc tinh thể CuO

Độ dài liên kết Cu-O trong mặt phẳng này tương ứng là 1,88 và 1,96 Å, lớn hơn độ dài liên kết của Cu<sub>2</sub>O. Độ dài hai liên kết Cu-O tiếp theo vuông góc với mặt phẳng lớn hơn nhiều, do đó có thể loại trừ kiểu phối trí bát diện. Nguyên tử O phối trí với 4 nguyên tử Cu dưới dạng một tứ diện méo. Người ta thường chấp nhận rằng CuO có liên kết hỗn hợp của liên kết ion và liên kết cộng hóa trị, mặc dù trạng thái oxi hóa của Cu trong CuO chắc chắn là Cu<sup>2+</sup>.

Các thông số mạng của CuO [125] là  $a = 4,6837 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,4226 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,1288 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99,54^\circ$  và  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ . Một số hằng số vật lý cơ bản khác của CuO cũng được tóm tắt trong Bảng 1.3.

**Bảng 1.3:** Một số tính chất của CuO

Nhóm không gian	C2/c (No. 15)
C2/c (No. 15)	$a = 4,6837 \text{ \AA}$
	$b = 3,4226 \text{ \AA}$
	$c = 5,1288 \text{ \AA}$
Thể tích ô mạng	81,08
Phân tử khối	79,57

Khối lượng riêng	6,515 g cm <sup>-3</sup>
Khoảng cách	
Cu–O	1,96 Å
O–O	2,62 Å
Cu–Cu	2,90 Å
Nhiệt độ nóng chảy	1201°C

CuO có độ rộng vùng cấm hẹp khoảng 1,2 eV [30]. Trên thực tế, các giá trị báo cáo của độ rộng vùng cấm của CuO không có sự thống nhất; ví dụ, độ rộng vùng cấm trong khoảng 1,56 và 1,85 eV đã được báo cáo đối với màng mỏng CuO [106]. Ngoài ra, sự biến đổi của độ rộng vùng cấm cũng có thể liên quan đến hiệu ứng kích thước lượng tử trong các cấu trúc nano CuO khác nhau. Bằng các phép đo UV-vis, một số nhóm đã báo cáo sự dịch chuyển xanh đáng kể (lên đến 1,7 eV) [78] ở bờ hấp thụ so với vật liệu khối, điều này được giải thích bởi hiệu ứng giam giữ lượng tử trong các cấu trúc nano này.

Có một số dải phát quang thường được báo cáo cho cấu trúc nano CuO trải từ vùng UV đến vùng hồng ngoại gần; tuy nhiên các đỉnh thường xuyên nhất rơi vào vùng từ 400 đến 600 nm. Nói chung, phát xạ tâm sâu trong CuO bao gồm phát xạ xanh ở khoảng 605 nm và phát xạ gần vàng ở khoảng 680 nm. Mặc dù nguồn gốc của phát xạ mức sâu trong CuO đang được tranh luận và có rất ít thông tin về cấu trúc khuyết tật của CuO, nhưng phát xạ sâu thường được cho là liên quan đến các khuyết tật trong vật liệu nano CuO. Bên cạnh các đỉnh phát xạ trong vùng khả kiến hoặc vùng hồng ngoại, các tác giả khác đã công bố đỉnh huỳnh quang trong vùng UV. Thực tế này chỉ ra rằng tính chất phát quang của CuO phụ thuộc nhiều vào hình thái của tinh thể nano.

### 1.5.3. Kim loại plasmonic

Bạc là một vật liệu đặc biệt tốt cho hiệu ứng SERS nhưng một số kim loại khác cũng rất hiệu quả. Vàng được sử dụng rộng rãi và đồng cũng được biết là có khả

năng tăng cường tốt. Các kim loại khác bao gồm lithium và natri cũng đã được chứng minh là hoạt động tốt. Nhiều bề mặt nhám khác nhau cũng đã được chế tạo, phổ biến nhất là keo nhũ tương, điện cực và màng kim loại lắng đọng ở nhiệt độ thấp bao gồm màng hạt nano bạc và vàng. Bề mặt thô của sắt cũng có thể tăng cường bề mặt, nhưng thông thường sắt được cho là không có hiệu quả cao.

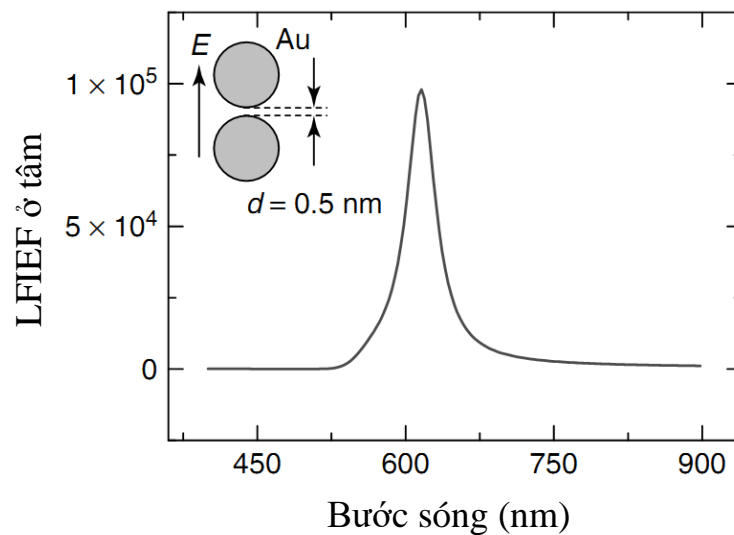
Các kim loại khác (ngoài Ag và Au) cũng có thể được sử dụng để tăng cường trường điện từ. Lý do chúng không hữu ích như Ag và Au chủ yếu là do các hàm điện môi cụ thể của chúng [33]. Ví dụ, đối với nhôm (Al) [6], trong vùng  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)]$  âm, và có thể thỏa mãn các điều kiện cộng hưởng, chẳng hạn như các điều kiện áp dụng bởi công thức (1.14) và (1.15) - phần ảo có độ lớn lớn hơn ít nhất một bậc của Ag hoặc Au, đạt cực đại tại  $\text{Im}[\varepsilon(\lambda)] \sim 50$  ở  $\sim 800$  nm. Do đó, so với Ag và Au, sự cộng hưởng có hiệu ứng tắt dần nhiều hơn và đỉnh cộng hưởng rộng hơn và yếu hơn. Việc sử dụng các kim loại đồng và kim loại chuyển tiếp (Pt, Ru, Rh, Pd, Fe, Co và Ni và hợp kim của chúng) đôi khi được quan tâm, nhưng là để SERS cho các ứng dụng cụ thể (ví dụ: SERS trong dải UV) [7].

Kim loại đồng cho SERS rất hiệu quả trong một số nghiên cứu được báo cáo, nhưng một số báo cáo khác lại công bố đồng không có khả năng tăng cường. Lý do chủ yếu là bề mặt thô ráp nhanh chóng bị oxi hóa thành lớp ôxít khi có ôxy. Điều này làm thay đổi bản chất của bề mặt và có thể dẫn đến quá trình mất độ nhám bề mặt. Hơn nữa, khoảng cách giữa bề mặt kim loại và lớp oxit bên ngoài có thể hoạt động như một rào cản ngăn cách chất thử khỏi kim loại và làm giảm SERS. Chỉ một số tác giả đã mô tả đầy đủ các biện pháp bảo vệ hóa học mà họ đã thực hiện khi đối với bề mặt dùng để tăng cường SERS.

Trong các báo cáo đã công bố, hầu hết các trường hợp Ag tốt hơn Au do Au có độ hấp thụ cao hơn (tỉ lệ với  $\text{Im}[\varepsilon(\lambda)]$ ) ở các tần số xảy ra cộng hưởng. Các kết quả chỉ ra trong Hình 1.6c và Hình 1.8. Tuy nhiên, sự chuyển dịch đỏ gây ra bởi tương tác giữa các cấu trúc nano, các hiệu ứng hình dạng và kích thước có thể đẩy cộng hưởng trong Au đến vùng bước sóng  $\lambda > 600$  nm, mà tại đó (như có thể thấy trong

Hình 1.7), giá trị  $\text{Im}[\varepsilon(\lambda)]$  với cả hai kim loại là tương đương nhau. Trong trường hợp này, vàng có thể tốt như bạc khi ta xét đến giá trị LFIEF.

Điều này được minh họa rõ ràng trong Hình 1.16 với cộng hưởng plasmon kép trong Au. Không phụ thuộc vào việc ta đơn giản hóa quá mức của ví dụ trong Hình 1.16 (trụ 2D và xấp xỉ tĩnh điện), thực tế cộng hưởng plasmon liên kết trong cấu trúc nano Au có thể hiệu quả như Ag. Trên thực tế, dải  $\lambda > 600$  nm thực sự quan trọng đối với nhiều ứng dụng thực tế của SERS. Nhiều ứng dụng sinh học của kỹ thuật này dựa trên laser NIR (ví dụ điển hình là laser diode ở  $\sim 750$  hoặc  $\sim 830$  nm).



**Hình 1.16:** LFIEF gây ra bởi cộng hưởng plasmon liên kết ở tâm của 2 hình trụ bán kính 50 nm cách nhau 1 khoảng 0,5 nm [90].

Do đó, trong các ứng dụng sinh học, Au thường là để plasmonic được ưu tiên nhất. Xét đến thực tế là LFIEF có thể được so sánh với các giá trị tốt nhất trong Ag, Au có thêm lợi thế về độ ổn định hóa học cao hơn trong thời gian dài, và khả năng tương thích sinh học tốt hơn với nhiều phân tử được quan tâm. Ví dụ về EFs trong Au có thể so sánh với các giá trị tốt nhất được tìm thấy trong Ag đã được nghiên cứu trong tài liệu [33], với các mô hình hình học thực tế hơn cho các điểm nóng (cấu hình hình cầu kép) và các nghiệm chính xác (lý thuyết Mie) của bài toán trường điện từ. Đây cũng là lý do để Au được chọn là đối tượng nghiên cứu chính trong luận án này.

Như có thể thấy trong Hình 1.16, cộng hưởng plasmon liên kết bị dịch đỏ đến bước sóng mà độ hấp thụ của Au là tương đương của Ag, do đó LFIEF là tương đương của Ag. Với cộng hưởng plasmon liên kết trong vùng ánh sáng đỏ và hồng ngoại gần, Au cũng sẽ hiệu quả tương đương như Ag và thường được ưu tiên do có độ bền, tính chất hóa học bề mặt đã được hiểu rõ và khả năng tương thích sinh học.

## **Kết luận chương 1**

Trong chương 1, các khái niệm cơ bản về SERS đã được phân thảo và một trong những vật liệu nano đầy hứa hẹn cho ứng dụng SERS là cấu trúc dị thể kim loại – bán dẫn cũng đã được tổng kết. Sự đóng góp tổng hợp của plasmon và CT để tăng cường tín hiệu Raman cho phép cấu trúc dị thể oxit bán dẫn/kim loại có thể làm cảm biến siêu nhạy. Các cơ chế tăng cường SERS cũng như các yếu tố có khả năng ảnh hưởng đến khả năng tăng cường Raman của vật liệu đã được tổng kết. Tóm lại, những ưu điểm chính của họ vật liệu nanocomposit bán dẫn/kim loại quý là khả năng tăng cường tín hiệu Raman tốt và sự đa dạng của chất bán dẫn. Do đó, các cấu trúc nanocomposite bán dẫn/kim loại quý đóng vai trò quan trọng trong nghiên cứu cơ bản và ứng dụng thực tiễn dựa trên cơ chế tán xạ Raman tăng cường bề mặt.

## CHƯƠNG 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Chương này trình bày nguyên tắc cơ bản và điều kiện tiến hành thí nghiệm của các kỹ thuật thực nghiệm được sử dụng trong luận án. Đầu tiên là kỹ thuật thủy nhiệt có hỗ trợ bởi hiệu ứng pin galvanic để chế tạo cấu trúc nano ZnO, kỹ thuật oxi hóa nhiệt để chế tạo vật liệu dây nano CuO và cuối cùng là công nghệ phun xạ để chế tạo vật liệu nano vàng và nanocomposite bán dẫn (ZnO, CuO)/vàng. Tiếp theo là các thiết bị để khảo sát cấu trúc, tính chất quang như phổ phản xạ khuếch tán, phổ Raman, huỳnh quang và hiệu ứng Raman tăng cường của các hệ vật liệu đã nghiên cứu trong luận án.

### 2.1. Các công nghệ chế tạo vật liệu

#### 2.1.1. Phương pháp thủy nhiệt kết hợp hiệu ứng pin galvanic

Trong những năm gần đây, các phương pháp khác nhau đã được sử dụng để chế tạo các cấu trúc 1 chiều dạng dây, thanh nano ZnO bao gồm phương pháp hơi lỏng rắn, lắng đọng hơi kim loại hữu cơ, tổng hợp vi nhũ tương và phương pháp thủy nhiệt. Trong số tất cả các phương pháp này, phương pháp thủy nhiệt đã thu hút được nhiều sự quan tâm vì có nhiều ưu điểm bao gồm chi phí thấp, nhiệt độ thấp, năng suất cao, khả năng mở rộng quy mô chế tạo và bố trí thí nghiệm đơn giản.

Phương pháp thủy nhiệt thông thường sử dụng nước để làm môi trường phản ứng trong một bình phản ứng kín để tạo ra môi trường phản ứng ở nhiệt độ cao, áp suất cao bằng cách đốt nóng hệ phản ứng và điều áp nó (hoặc sử dụng áp suất hơi do chính hệ tạo ra).

Các bước chính của sự phát triển tinh thể trong điều kiện thủy nhiệt như sau: Đầu tiên, các chất phản ứng được hòa tan trong môi trường thủy nhiệt và đi vào dung dịch dưới dạng ion hoặc nhóm phân tử. Thứ hai, các ion hoặc phân tử được phân tách bởi sự chênh lệch nhiệt độ giữa phần trên và phần dưới của hệ phản ứng. Các ion hoặc nhóm phân tử được vận chuyển đến vùng nhiệt độ thấp, nơi tinh thể hạt được phát triển để tạo thành dung dịch siêu bão hòa. Thứ ba, các ion hoặc nhóm phân tử được hấp phụ, phân hủy và khử hấp phụ tại bề mặt sinh trưởng. Thứ tư, vật liệu bị hấp phụ di chuyển tại bề mặt phân cách. Cuối cùng, chất hòa tan kết tinh. Hình thái của tinh thể trong điều

kiện thủy nhiệt có quan hệ mật thiết với điều kiện chế tạo [37]. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp thủy nhiệt truyền thống là thời gian phản ứng kéo dài, giá thành buồng phản ứng cao và không quan sát được quá trình phát triển của vật liệu, do phản ứng được thực hiện trong buồng kín. Để giải quyết những nhược điểm trên, các nhà khoa học đã phát triển một số cải tiến cho phương pháp thủy nhiệt như thủy nhiệt kết hợp vi sóng, thủy nhiệt kết hợp hiệu ứng galvanic. Đặc biệt, thủy nhiệt kết hợp hiệu ứng pin galvanic có thể được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ và áp suất thấp trong hệ phản ứng mở giúp quan sát quá trình phản ứng dễ dàng hơn.

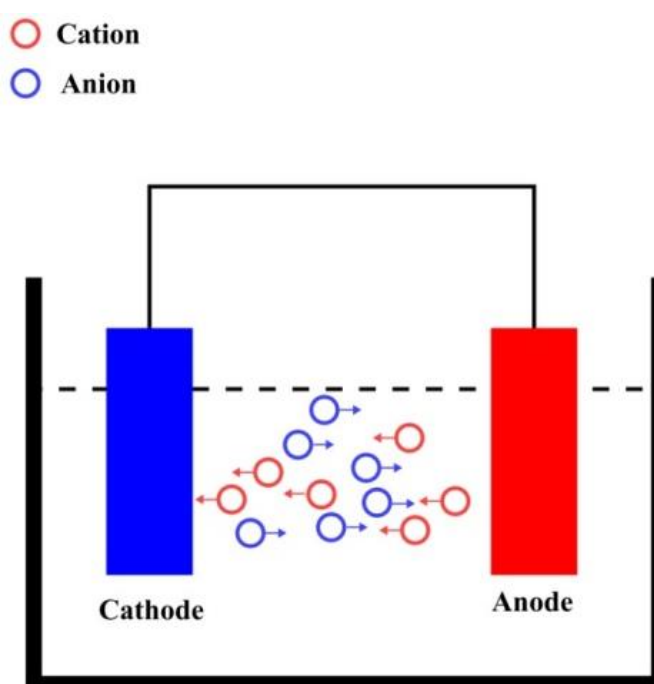
Thông thường, chế tạo các cấu trúc 1D của ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt cần thêm một bước tạo lớp mầm trên đế bằng các kỹ thuật tạo màng như phún xạ, bốc bay hay lắng đọng hơi hóa học trên các loại đế có cấu trúc tinh thể hoặc có cấu tạo khá đặc biệt như  $Al_2O_3$ , GaN, đế phủ Ti/Au ... với giá thành cao, hoặc sử dụng điện trường ngoài để kích thích sự hình thành của các mầm ZnO. Ngoài ra, nhiệt độ trong quá trình chế tạo cũng tương đối cao để đảm bảo các hạt mầm được hình thành và liên kết chắc với đế.

Ưu điểm của việc chế tạo ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp hiệu ứng pin galvanic là để không cần tạo lớp mầm, nhiệt độ ủ tương đối thấp, thân thiện với môi trường và cho phép điều khiển hình dạng của sản phẩm tương đối thuận tiện. Để được sử dụng là đế đồng hoặc đế bảng mạch in có phủ đồng với giá thành rẻ.

Phương pháp này dựa trên cấu trúc pin galvanic như trên Hình 2.1. Cơ chế phát triển ZnO tương tự như quá trình điện hóa, ngoại trừ việc pin galvanic được sử dụng thay cho nguồn điện bên ngoài. Hiệu điện thế tiếp xúc giữa 2 cực sẽ điều khiển quá trình phát triển thành nano ZnO.

Về nguyên lý, pin điện hóa được tạo thành khi hai thanh kim loại khác nhau được nối một đầu với nhau, đầu còn lại đặt trong dung dịch chứa các ion. Các ion dương di chuyển về một thanh và ion âm di chuyển về thanh còn lại. Hiện tượng này được giải thích là do sự chênh lệch thế điện hóa giữa hai thanh kim loại dẫn tới một thanh sẽ mang điện tích dương và trở thành cực dương, thanh còn lại trở thành cực âm. Độ chênh lệch giữa công thoát của 2 kim loại, trong đó 1 kim loại được sử dụng

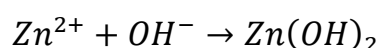
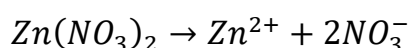
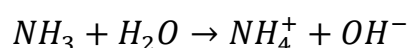
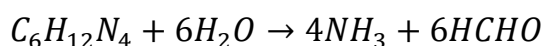
làm để chế tạo thanh nano ZnO tạo ra một hiệu điện thế điều khiển quá trình phản ứng. Trong luận án này, điện cực anode là một số kim loại như Al, Sn, In trong khi điện cực cathode chính là để Cu được sử dụng để chế tạo vật liệu ZnO. Miền biên của để được phủ bởi các kim loại như Al sẽ âm hơn so với cực cathode trơ. Do đó, Al sẽ mất electron để tích điện dương, và electron sẽ chuyển sang để (đóng vai trò là cathode). Chất điện phân là dung dịch chứa muối kẽm và Hexa-methyl-tetra-amine (HMTA). Phản ứng khử của oxy hòa tan trên bề mặt để sẽ diễn ra kéo theo sự hình thành của Zn(OH)<sub>2</sub> và quá trình phân hủy để hình thành ZnO (Hình 2.2).



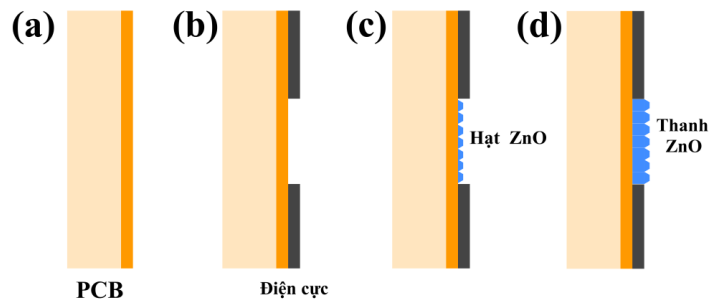
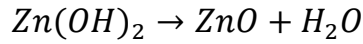
**Hình 2.1:** Cơ chế pin điện hóa galvanic

Trong luận án này, hóa chất chính được sử dụng là Kẽm Nitrat Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O và Hexa-methyl-tetra-amine C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>

Phản ứng hóa học trong dung dịch:







**Hình 2.2:** Quá trình hình thành và phát triển thanh nano ZnO: a) Đế bảng mạch in (PCB) được đánh bóng, b) Đế PCB được tạo điện cực, c) Khi đặt trong dung dịch sau thời gian ngắn, các hạt nano ZnO bám lên bề mặt đế Cu d) Các thanh nano ZnO phát triển lên từ mầm là các hạt nano trên đế

### 2.1.2. Phương pháp oxi hóa nhiệt

Quá trình oxi hóa nhiệt của đồng đã được sử dụng rộng rãi để chế tạo dây nano CuO vì tính đơn giản. Đế đồng sau khi làm sạch được nung trong môi trường không khí hoặc oxy ở nhiệt độ cao sẽ tạo ra các dây nano CuO. Tuy nhiên cơ chế phát triển vẫn còn gây tranh cãi bất chấp các nghiên cứu đang được tiến hành. Hiểu các cơ chế là rất quan trọng để tìm ra quy trình tối ưu để thu được sản phẩm dây nano với kích thước, hình thái và cấu trúc mong muốn. Các cơ chế được đề xuất bao gồm: hơi - rắn, tự xúc tác, cơ chế phát triển do ứng suất, sự khuếch tán biên hạt (GB) và gradient nồng độ oxy. Các cơ chế hơi rắn hay hơi lỏng rắn (tự xúc tác) dường như chưa thật sự phù hợp. Trong quá trình nghiên cứu, người ta thấy nhiệt độ oxi hóa để tạo ra dây nano CuO thường thấp hơn nhiều so với nhiệt độ để tạo thành hơi kim loại Cu. Cơ chế hơi lỏng rắn (tự xúc tác) thường yêu cầu sự hình thành của các giọt kim loại ở đầu các cấu trúc dây nano cũng không được quan sát thấy. Ngoài ra các dây nano CuO thường có dạng thon, nhọn ở đầu, không phải là dạng thường được quan sát thấy đối với cơ chế hơi lỏng rắn. Cho đến nay, "sự khuếch tán biên hạt do ứng suất" là cơ chế hợp lý nhất để giải thích sự phát triển của dây nano CuO trong phương pháp oxi hóa nhiệt [64].

Các kết quả nghiên cứu về dây nano CuO chế tạo bằng phương pháp oxi hóa nhiệt đều cho thấy các lớp oxit Cu<sub>2</sub>O/CuO luôn được hình thành trên đế Cu trước khi hình thành các dây nano CuO. Một nghiên cứu kiểm chứng khác cho thấy khi sử dụng đế Cu<sub>2</sub>O thay cho đế Cu, các tác giả chỉ có thu được một số ít dây nano CuO trong các điều kiện chế tạo tương tự. Kết quả này phản ánh rằng giao diện Cu/Cu<sub>2</sub>O đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển của dây nano CuO.

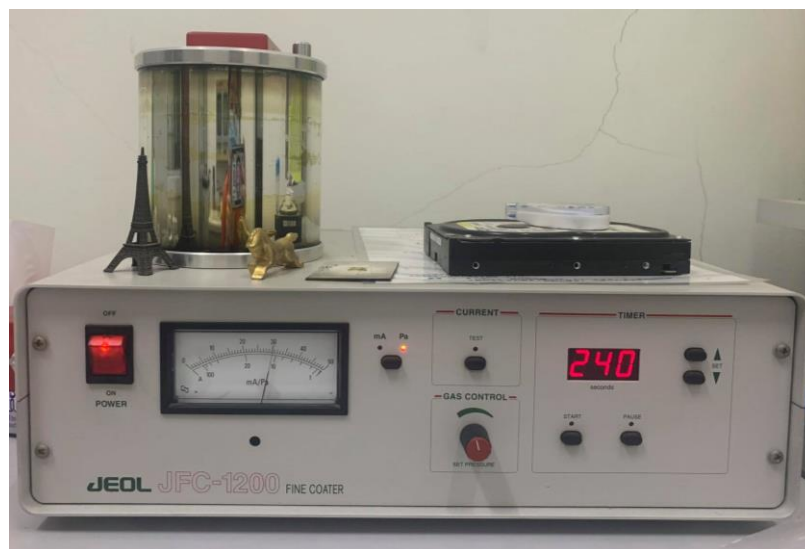
Theo tổng kết của Xiang và cộng sự, sự phát triển của các dây nano CuO là tốt nhất ở vùng nhiệt độ trung bình (450–800 °C), trong khi ở vùng nhiệt độ thấp (dưới 450 °C) và vùng nhiệt độ cao trên 800 °C thì sự phát triển của các dây nano CuO bị hạn chế hơn nhiều. Trong khi đó, vùng nhiệt độ trung bình được biết đến là vùng nhiệt độ hiệu quả cho quá trình khuếch tán biên hạt. Các bằng chứng như vậy cũng có cho cơ chế khuếch tán biên hạt do ứng suất. Trong quá trình phát triển của các dây nano CuO, các ion Cu sẽ khuếch tán dọc theo biên hạt và bề mặt dây nano. Khi đó các ion Cu sẽ bị oxi hóa dần và do đó sẽ có ít ion Cu lên được đỉnh của các dây nano. Điều này giải thích cho sự hình thành của dây nano có dạng thuôn ở đầu.

### **2.1.3. Phương pháp phún xạ**

Phún xạ là một phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD) của màng mỏng. Phương pháp phún xạ nói chung có thể được sử dụng để chế tạo nhiều loại vật liệu như: kim loại, bán dẫn, chất cách điện... và có ưu điểm là thiết bị đơn giản, dễ điều khiển, diện tích lớp phủ lớn và độ bám dính cao.

Trong quá trình phún xạ, các nguyên tử ở trạng thái rắn (bia) được giải phóng và chuyển sang pha khí bằng cách bắn phá các ion năng lượng cao (chủ yếu là các ion khí hiếm). Vì quá trình phún xạ tốc độ cao được thực hiện ở áp suất thấp, nên cần phải tăng tốc độ ion hóa của khí một cách hiệu quả. Để làm điều này, plasma được tạo ra bằng cách ion hóa một khí trơ (thường là Argon) bằng hiệu điện thế lớn (phún xạ 1 chiều DC), hoặc kích thích điện từ (MF, RF); plasma này bao gồm các ion Ar<sup>+</sup> được tăng tốc và chuyển động giới hạn xung quanh bia do sự hiện diện của từ trường. Plasma được tạo ra ở áp suất tương đối cao (10<sup>-1</sup> - 10<sup>-3</sup> mbar), nhưng cần phải bắt đầu từ áp suất thấp hơn trước khi cho Argon vào, để tránh nhiễm bẩn do các khí sót lại. Mỗi

nguyên tử bị ion hóa, khi chiếu đến bia sẽ trải qua một quá trình tán xạ phức tạp trên bia, va chạm với nguyên tử trên bia, và truyền một phần năng lượng cho nguyên tử trên bia, rồi lại va chạm với các nguyên tử khác để tạo thành một quá trình thác lũ. Các nguyên tử bia được bứt ra và có đủ năng lượng để đi về đế và sắp xếp trên đế để tạo thành các cấu trúc dạng đảo hoặc màng liên tục. Hệ phún xạ được sử dụng để nghiên cứu trong luận án này là hệ phún xạ JEOL JFC – 1200.



**Hình 2.3:** Thiết bị phún xạ JEOL JFC – 1200, Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

## 2.2. Một số phương pháp nghiên cứu tính chất vật liệu

### 2.2.1. Nhiễu xạ tia X

Nhiễu xạ tia X (XRD) là một kỹ thuật phân tích nhanh chủ yếu được sử dụng để xác định pha của vật liệu tinh thể và có thể cung cấp thông tin về kích thước ô mạng.

Nhiễu xạ tia dựa trên sự giao thoa của tia X đơn sắc và một mẫu tinh thể. Các tia X này được tạo ra bởi một ống tia âm cực, được lọc để tạo ra bức xạ đơn sắc, chuẩn trực để hội tụ và hướng về mẫu. Sự tương tác của các tia tới với mẫu tạo ra các cực đại giao thoa khi các điều kiện thỏa mãn định luật Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

trong đó,  $\lambda$  là bước sóng tia X được sử dụng,  $\theta$  là vị trí cực đại nhiễu xạ và  $d$  là khoảng cách giữa các mặt mạng liên tiếp.

Định luật này liên hệ giữa bước sóng của bức xạ điện từ với góc nhiễu xạ và khoảng cách mạng tinh thể trong một mẫu tinh thể. Các tia X nhiễu xạ này sau đó được phát hiện, xử lý và ghi nhận. Bằng cách thay đổi góc quét mẫu trong khoảng  $2\theta$ , tất cả các hướng nhiễu xạ có thể có của mạng tinh thể sẽ đều thu được do định hướng ngẫu nhiên của mẫu vật liệu dạng bột. Từ các đỉnh nhiễu xạ, ta có thể tính khoảng cách  $d$  giữa các mặt mạng liên tiếp, cho phép xác định khoáng vật vì mỗi khoáng vật có một tập hợp các khoảng cách  $d$  duy nhất. Thông thường, điều này đạt được bằng cách so sánh các khoảng cách  $d$  với giản đồ nhiễu xạ các mẫu chuẩn trong ngân hàng.

Hệ nhiễu xạ được sử dụng để nghiên cứu trong luận án này là hệ Bruker D5005 SIEMENS, Đức với bước sóng  $\text{Cu K}\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$ . Các phép đo được thực hiện ở cấu hình  $\theta$ - $2\theta$ , với bước quét là:  $0,001^\circ$ .



**Hình 2.4:** Thiết bị máy đo nhiễu xạ tia X SIEMENS D5005, Khoa Vật lý,

*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên*

### **2.2.2. Hiển vi điện tử**

Kính hiển vi điện tử đã nổi lên như một công cụ mạnh mẽ để xác định đặc tính của nhiều loại vật liệu với kích thước trong khoảng từ  $100 \text{ pm}$  đến  $100 \text{ }\mu\text{m}$ . Tính linh

hoạt và độ phân giải không gian cực cao của chúng khiến chúng trở thành một công cụ rất có giá trị cho nhiều ứng dụng. Hai loại kính hiển vi điện tử chính là kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Đối với cả hai kỹ thuật, các điện tử được sử dụng để thu nhận hình ảnh của mẫu. Các thành phần chính của chúng đều bao gồm: một nguồn điện tử, một loạt các thấu kính điện tử và tinh điện để điều khiển hình dạng và quỹ đạo của chùm tia điện tử, khâu độ điện tử. Tất cả các thành phần này được đặt bên trong một buồng có chân không cao để tránh làm lệch quỹ đạo của các điện tử và làm ảnh hưởng đến tín hiệu thu được. Trong khi SEM sử dụng một tập hợp các cuộn dây để quét chùm tia theo một dạng xác định và thu thập các điện tử tán xạ ngược thì nguyên tắc của kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), lại là sử dụng các điện tử được truyền qua. Do đó, TEM cung cấp thông tin về cấu trúc bên trong của mẫu, chẳng hạn như cấu trúc tinh thể, hình thái và thông tin trạng thái ứng suất, trong khi SEM cung cấp thông tin về bề mặt của mẫu và thành phần của nó. Hơn nữa, một trong những khác biệt rõ rệt nhất giữa hai phương pháp là độ phân giải không gian tối ưu mà chúng có thể đạt được. Độ phân giải SEM được giới hạn ở  $\sim 0,5$  nm, trong khi với sự phát triển gần đây trong TEM được hiệu chỉnh quang sai, hình ảnh có độ phân giải không gian thậm chí dưới 50 pm đã được báo cáo. Nếu ta muốn lấy thông tin trên bề mặt mẫu, như độ nhám hoặc phát hiện ô nhiễm, thì SEM là kỹ thuật phù hợp nhất. Mặt khác, nếu ta muốn biết cấu trúc tinh thể của mẫu hoặc nếu muốn tìm kiếm các lỗi cấu trúc hoặc tạp chất có thể có, thì sử dụng TEM là cách duy nhất để làm điều đó. SEM cung cấp hình ảnh 3D của bề mặt mẫu, trong khi hình ảnh TEM là hình chiếu 2D của mẫu. Như vậy, khi kết hợp 2 kỹ thuật này sẽ cho ta rất nhiều thông tin hữu ích về mẫu. Do yêu cầu đối với các điện tử truyền qua, các mẫu TEM phải rất mỏng (thường nhỏ hơn 150 nm) và trong các trường hợp cần hình ảnh độ phân giải cao, thậm chí độ dày phải dưới 30 nm, trong khi đối với hình ảnh SEM, không có yêu cầu cụ thể như vậy. Điều này dẫn đến một điểm khác biệt chính giữa hai kỹ thuật là: mẫu SEM yêu cầu ít hoặc không tốn nhiều công sức cho việc chuẩn bị mẫu và có thể được chụp ảnh trực tiếp bằng cách gắn mẫu lên một giá đỡ thường bằng nhôm. Ngược lại, chuẩn bị mẫu TEM là một quy trình khá phức tạp và đòi hỏi người vận hành phải được đào tạo và có kinh nghiệm. Các mẫu cần phải thật mỏng, càng phẳng càng tốt và kỹ thuật chuẩn

bị không được tạo ra bất kỳ tín hiệu gây nhiễu nào vào mẫu. Nhiều phương pháp đã được phát triển, bao gồm đánh bóng điện, đánh bóng cơ học và khắc chùm ion hội tụ. Lưới và giá đỡ chuyên dụng được sử dụng để gắn các mẫu TEM. Trong luận án này, ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu được ghi nhận trên hệ đo hiển vi điện tử quét NOVA NanoSEM 450, Fei, Hà Lan. Trong khi đó, ảnh hiển vi điện tử truyền qua được ghi nhận trên hệ Kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM): JEM2100 (Jeol, Nhật Bản).



**Hình 2.5:** Thiết bị kính hiển vi điện tử quét Nova NanoSEM 450, Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

### 2.2.3. Tán sắc năng lượng tia X

Tán sắc năng lượng tia X (EDS) là một phương pháp tiêu chuẩn để xác định và định lượng các thành phần nguyên tố trong một lượng rất nhỏ mẫu có kích thước thậm chí vài micromet khối. Trong một hệ SEM được trang bị đúng cách, các nguyên tử trên bề mặt bị kích thích bởi chùm điện tử, do đó phát ra bước sóng của tia X đặc trưng cho cấu tạo nguyên tử của các nguyên tố. Một máy dò phân tán năng lượng sẽ phân tích

các tia X được phát ra từ mẫu. Phương pháp này được gọi là quang phổ tán sắc năng lượng tia X, hoặc EDS, và rất hữu ích để phân tích thành phần bề mặt của mẫu vật.

Các mức năng lượng của electron trong nguyên tử có thể được cho bởi công thức:

$$E_n = \frac{2\pi^2 m_o Z^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (2.2)$$

trong đó  $m_o$  là khối lượng của electron,  $Z$  là điện tích của hạt nhân,  $h$  là hằng số Plank và  $n$  là số lượng tử chính. Khi electron ở các lớp sâu bên trong bị kích thích nó sẽ nhảy lên các mức trên và sau đó trở về mức cơ bản và phát ra các bức xạ điện tử với năng lượng là hiệu khoảng cách giữa 2 mức này. Bức xạ phát ra đặc trưng cho nguyên tố và có bước sóng ngắn trong vùng tia X. Quá trình chuyển mức tuân theo nguyên tắc lọc lựa  $\Delta l = \pm 1$ . Quá trình phát xạ của tia X đặc trưng  $K\alpha$  do chuyển tiếp  $L3 \rightarrow K$  dẫn đến sự hình thành lỗ trống trong vỏ bên trong 1 s (vỏ K).

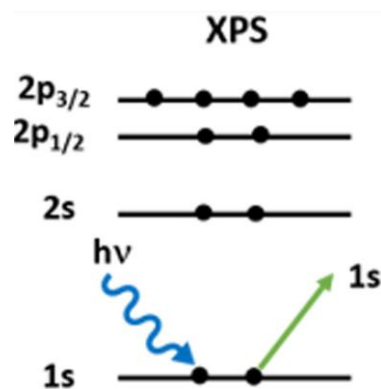
Mặc dù các tia X đặc trưng khác nhau có thể phát ra do sự hình thành lỗ trống ở lớp vỏ K và L. Các vạch đặc trưng được ký hiệu bởi  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ... Kí tự "K" để chỉ tia X phát ra khi electron chuyển sang lớp vỏ K từ lớp vỏ bên ngoài. Theo cách tương tự, L and M tương ứng với tia X được phát ra khi điện tử chuyển đến lớp vỏ L và lớp vỏ M, tương ứng. Chữ cái Hy Lạp  $\alpha$  và số (ví dụ,  $\alpha_1$  và  $\alpha_2$ ) được sử dụng để ký hiệu tia X đặc trưng.

Vì tia X đặc trưng có năng lượng tương ứng với mỗi nguyên tố, thành phần nguyên tố có thể được xác định từ vị trí đỉnh năng lượng; và hàm lượng của nguyên tố trong hợp chất có thể được xác định từ cường độ tích phân của đỉnh đó. Cần lưu ý rằng khi nguyên tử chuyển từ trạng thái kích thích về trạng thái cơ bản, một electron Auger có thể được phát ra thay vì tia X đặc trưng. Nói chung, xác suất phát xạ của tia X đặc trưng tăng khi tăng theo số hiệu nguyên tử, trong khi xác suất phát xạ của các điện tử Auger giảm đi tương ứng. Do đó, EDS hữu ích hơn cho các nguyên tố nặng, đặc biệt là khi hàm lượng của phân tử là nhỏ. Thiết bị EDS được sử dụng trong luận án này là hệ đo EDS được tích hợp trong hệ kính hiển vi điện tử quét NOVA NanoSEM FEI 450.

#### 2.2.4. Quang phổ điện tử tia X

Quang phổ điện tử tia X (XPS) là một kỹ thuật phân tích rất nhạy trên bề mặt mẫu, trong đó tia X bắn phá bề mặt của vật liệu và đo động năng của các electron phát ra. Hai đặc điểm chính của kỹ thuật này khiến nó trở thành một phương pháp phân tích mạnh, độ nhạy cao và khả năng cung cấp thông tin trạng thái hóa học từ các nguyên tố trong mẫu cũng như định lượng tỉ lệ nguyên tố trong mẫu. Tất cả các nguyên tố ngoại trừ hydro và heli có thể được phát hiện và XPS có thể đo được cho một loạt các đối tượng vật liệu khác nhau từ chất dẻo, vải, vật liệu rắn...

XPS hoạt động trên nguyên tắc hiệu ứng quang điện phát hiện bởi Frank Hertz. Trong XPS, mẫu được chiếu xạ bằng tia X mềm (năng lượng thấp hơn  $\sim 6$  keV) và động năng của các electron phát ra được phân tích (Hình 2.6). Quang điện tử được phát ra là kết quả của truyền hoàn toàn năng lượng tia X sang một electron ở mức lõi. Điều này được thể hiện bằng toán học trong phương trình (2.3). Nó chỉ đơn giản là năng lượng của tia X ( $h\nu$ ) bằng năng lượng liên kết (BE) của điện tử (nó liên kết chặt chẽ như thế nào với nguyên tử / quỹ đạo mà nó là liên quan theo), cộng với động năng (KE) của electron đó được phát ra, cộng với công thoát của quang phổ kế ( $\Phi_{\text{spec}}$ ), một hằng số.



**Hình 2.6:** Quá trình tia X bắn phá bề mặt vật liệu và làm phát ra electron.

$$h\nu = BE + KE + \Phi_{\text{spec}} \quad (2.3)$$

$$\text{hay } h\nu - KE - \Phi_{\text{spec}} = BE \quad (2.4)$$

trong đó các số hạng ở vế phải đều có thể đo được hoặc đã biết.



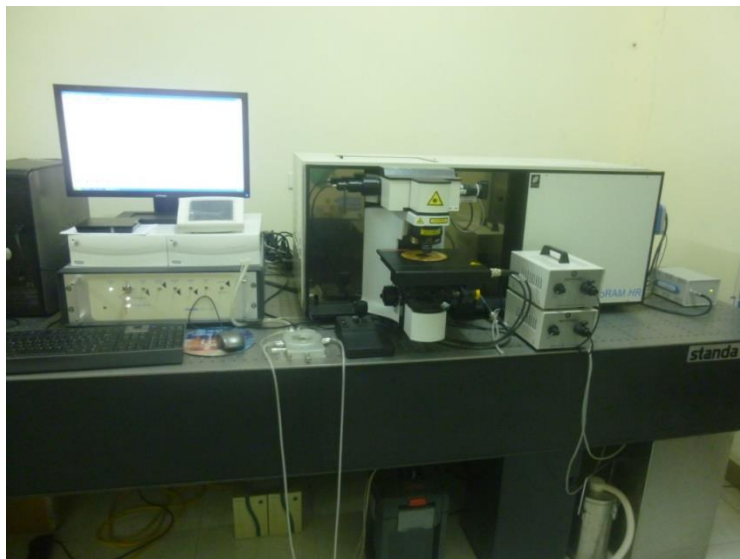
Lưu ý rằng năng lượng liên kết quang điện tử được đo so với mức Fermi của mẫu (không phải mức chân không) là lý do mà  $\Phi_{\text{spec}}$  được xét đến.

Các đỉnh quang điện tử được ký hiệu bởi nguyên tố và quỹ đạo từ đó chúng bị lấy ra. Ví dụ: “O<sup>1s</sup>” mô tả electron phát ra từ quỹ đạo 1s của nguyên tử oxi. Điện tử bất kỳ với năng lượng liên kết nhỏ hơn năng lượng nguồn tia X đều sẽ phát ra từ mẫu và được quan sát bằng kỹ thuật XPS.

Năng lượng liên kết của một electron là một thuộc tính của vật liệu và độc lập với nguồn tia X được sử dụng để phóng ra. Khi thí nghiệm được thực hiện với các nguồn tia X khác nhau, năng lượng liên kết của quang điện tử sẽ không thay đổi; tuy nhiên, động năng của quang điện tử phát ra sẽ khác nhau như được mô tả bởi phương trình (2.4).

### **2.2.5. Tán xạ Raman**

Các phép đo Raman trong luận án này được thực hiện trên hệ thiết bị LabRaman HR 800 với nguồn kích thích là laser He - Ne có bước sóng 632,8 nm. Cách tử có chu kỳ 600 vạch/mm. Công suất nguồn laser là 18 mW và công suất trên bề mặt mẫu có thể được thay đổi phù hợp nhưng thường được giữ ở mức nhỏ hơn 1 mW để hạn chế ảnh hưởng của hiệu ứng nhiệt trong quá trình đo.



**Hình 2.7:** Thiết bị Raman LabRAM HR800Raman, Khoa Vật lý, trường Đại học Khoa học Tự nhiên

### 2.2.6. Huỳnh quang

Phép đo quang phổ huỳnh quang là một tập hợp các kỹ thuật liên quan đến việc đo ánh sáng do các chất phát ra khi tiếp xúc với tia cực tím, bức xạ nhìn thấy hoặc sóng điện từ khác. Nó có ứng dụng rộng rãi trong hóa học và sinh học vì nó có thể được sử dụng để phân tích một hệ sinh học, bằng cách nghiên cứu tương tác của nó với các phân tử đầu dò huỳnh quang. Huỳnh quang là một kiểu phát quang do các photon gây ra kích thích một phân tử, chuyển nó lên trạng thái kích thích điện tử. Quang phổ huỳnh quang sử dụng một chùm ánh sáng kích thích các điện tử trong phân tử của một số hợp chất nhất định và khiến chúng phát ra ánh sáng. Ánh sáng đó được hướng tới một bộ lọc và đến một máy dò để đo và xác định phân tử hoặc những thay đổi trong phân tử. Bản chất vật lý đằng sau sự phát huỳnh quang liên quan đến các trạng thái dao động và điện tử khác nhau mà các chất phát quang có thể tồn tại. Một trạng thái điện tử được chia thành nhiều trạng thái dao động. Các photon, có năng lượng trong dải cực tím đến dải màu xanh lam-xanh lục của quang phổ có thể kích hoạt sự chuyển mức điện tử từ mức ở trạng thái cơ bản sang một trong những mức dao động ở trạng thái kích thích cao hơn. Ngay sau khi năng lượng kích thích dừng lại, phân tử phát quang sẽ hồi phục về mức dao động thấp nhất trong số các trạng thái kích thích. Chất phát quang vẫn ở trạng thái này trong một thời gian (khoảng 10 nano giây, được gọi là thời gian tồn tại của huỳnh quang) và sau đó trở về trạng thái cơ bản điện tử. Sự trở lại trạng thái cơ bản này liên quan đến sự giải phóng năng lượng, được gọi là phát xạ huỳnh quang.

Bức xạ phát ra luôn có bước sóng dài hơn (năng lượng thấp hơn) so với bức xạ kích thích (năng lượng cao hơn). Quá trình xảy ra giữa kích thích và phát xạ được minh họa bằng sơ đồ Jablonski (được đặt theo tên cha đẻ của quang phổ huỳnh quang, Alexander Jablonski) (Lakowicz, 2013).

Quang phổ huỳnh quang ở trạng thái ổn định là khi các phân tử, được kích thích bởi một nguồn ánh sáng không đổi, phát ra huỳnh quang và các photon phát ra hoặc cường độ được phát hiện dưới dạng một hàm của bước sóng. Quang phổ phát xạ huỳnh quang là khi bước sóng kích thích được cố định và bước sóng phát xạ được quét để có được đồ thị về cường độ so với bước sóng phát xạ.

Quang phổ kích thích phát huỳnh quang là khi bước sóng phát xạ được cố định và bước sóng của máy đơn sắc kích thích được quét. Bằng cách này, quang phổ cung cấp thông tin về các bước sóng mà một mẫu sẽ hấp thụ để phát ra ở bước sóng phát xạ duy nhất được chọn để quan sát. Nó tương tự như phổ hấp thụ, nhưng là một kỹ thuật nhạy hơn nhiều về giới hạn phát hiện và độ đặc hiệu phân tử. Phổ kích thích đặc trưng cho một bước sóng/loài phát ra đơn lẻ, ngược lại với phổ hấp thụ, đo tất cả các loài hấp thụ trong dung dịch hoặc mẫu. Quang phổ phát xạ và quang phổ kích thích đối với một chất phát quang nhất định là có thể coi hình ảnh phản chiếu của nhau.

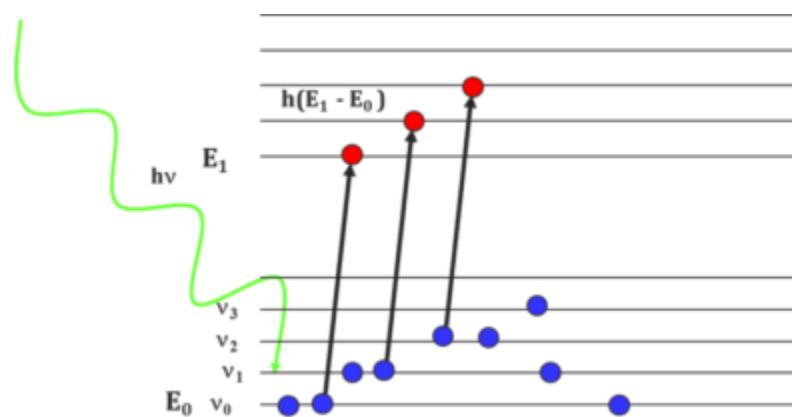
Hai loại quang phổ này (phát xạ và kích thích) được sử dụng để xem mẫu thay đổi như thế nào. Bằng cách nghiên cứu phổ huỳnh quang, ta có thể đánh giá một số tính chất của vật liệu như độ rộng vùng cấm, mức độ sai hỏng... Phép đo huỳnh quang trong luận án này được thực hiện trên thiết bị đo huỳnh quang với nguồn kích thích là đèn Xe.



*Hình 2.8: Thiết bị đo huỳnh quang FL3-22, Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên*

### **2.2.7. Hấp thụ truyền qua**

Khi một vật liệu bị chiếu bởi sóng điện từ, các hiện tượng như truyền qua, hấp thụ, phản xạ và tán xạ có thể xảy ra và quang phổ quan sát được cho thấy sự tương tác của sóng ánh sáng với các đối tượng như nguyên tử, phân tử và đại phân tử. Sự hấp thụ xảy ra khi tần số của ánh sáng tới bằng độ chênh lệch năng lượng giữa trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích của phân tử. Sự kích thích của một điện tử từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích được mô tả như một quá trình chuyển mức điện tử (Hình 2.9), đây là tính chất cơ bản quan trọng của phương pháp quang phổ phân tử.



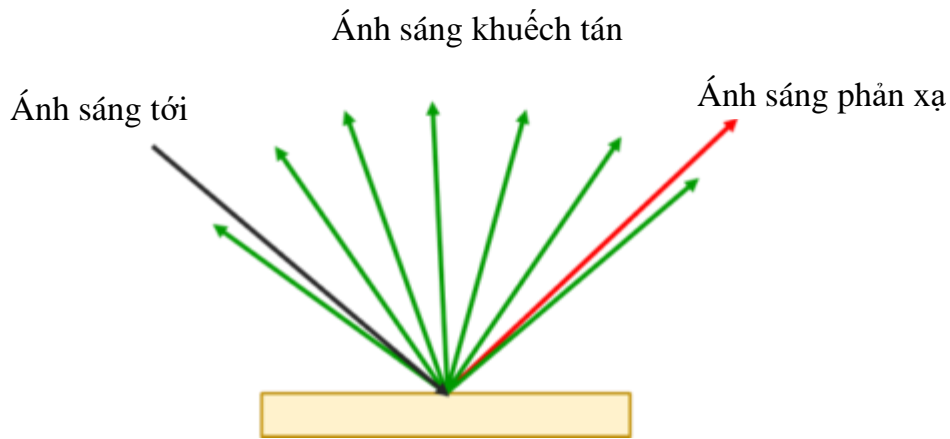
**Hình 2.9:** Kích thích hấp thụ của một điện tử

Sự chênh lệch năng lượng của mỗi cặp trạng thái cơ bản/kích thích tương ứng với một dải hấp thụ. Các dải hấp thụ biểu thị cấu trúc phân tử của mẫu và sẽ thay đổi theo bước sóng và cường độ tùy thuộc vào tương tác phân tử và điều kiện môi trường. Các dải này thường rộng và không có tính đặc trưng do có nhiều mức dao động phân tử liên quan đến mức năng lượng điện tử.

Quang phổ UV-Visible/NIR có thể được chia thành các vùng tử ngoại, khả kiến và cận hồng ngoại của quang phổ. Vùng tử ngoại được kéo dài trong khoảng 180 đến 400 nm, vùng nhìn thấy trong khoảng 400 đến 800 nm, và vùng cận hồng ngoại là từ 800 đến 3200 nm. Ánh sáng cận hồng ngoại nói chung bị hấp thụ kém vì năng lượng photon của nó không đủ để tạo ra quá trình chuyển mức điện tử và tần số của nó lớn hơn tần số dao động tự nhiên của hầu hết các liên kết hóa học.

Ngoài quá trình truyền qua và hấp thụ, quang phổ UV-Visible còn có thể đo độ phản xạ của một mẫu. Sự phản xạ xảy ra khi ánh sáng chiếu vào bề mặt vật liệu và gây ra sự thay đổi hướng của sóng ánh sáng. Có hai loại phản xạ: đặc trưng và khuếch tán, trong đó tổng của hai thành phần là tổng phản xạ. Phản xạ đặc trưng là ánh sáng phản xạ cùng góc với chùm tia tới và phản xạ khuếch tán là ánh sáng phản xạ theo hướng khác với ánh sáng tới, được thể hiện trong Hình 2.10.

Trong luận án này, phổ hấp thụ truyền qua được ghi nhận trên thiết bị quang phổ kế UV-Vis Jasco V-750; và phổ phản xạ khuếch tán được ghi nhận trên thiết bị Carry 5000.



**Hình 2.10:** Các thành phần phản xạ đặc trưng (đỏ) và khuếch tán (xanh lục)

## 2.3. Các hệ vật liệu được khảo sát

### 2.3.1. Cấu trúc nano vàng trên đế phẳng

#### 2.3.1.1. Chế tạo cấu trúc nano Au trên đế thủy tinh

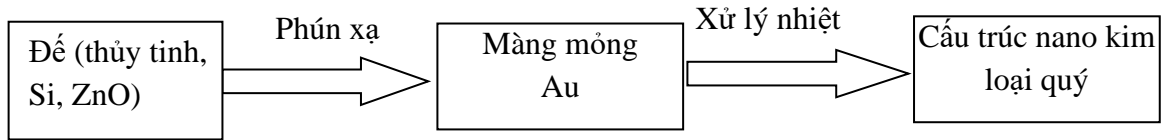
Đế kính và đế silicon có kích thước 22 x 22 mm, mua từ Merck (Đức), được làm sạch bằng cách rung siêu âm trong axeton, etanol và nước cất hai lần tuần tự trong 2 phút cho mỗi chu kỳ. Các đế thủy tinh sau đó được làm khô bằng thổi khí nitơ. Một hệ phún xạ DC (JEOL JFC - 1200) được sử dụng để phún xạ các màng vàng trên bề mặt kính đã được làm sạch. Bia vàng nguyên chất có dạng đĩa tròn đường kính 2 inch và dày 3 mm. Dòng điện phún xạ được giữ không đổi ở 20 mA trong khi thời gian phún xạ khác nhau từ 10 đến 70 s (với bước 10 s) được áp dụng để chuẩn bị các màng mỏng vàng có độ dày khác nhau. Các màng mỏng thu được sau đó được ủ trong lò ở 300 °C, 2 h trong điều kiện môi trường xung quanh để tạo thành mảng hạt nano.

#### 2.3.1.2. Chế tạo cấu trúc nano Au trên màng ZnO

Màng mỏng ZnO được lắng đọng trên đế thủy tinh và đế silicon bằng máy phún xạ mini ULVAC (Nhật Bản). Trước khi phún xạ, buồng được bơm xuống  $10^{-6}$  Pa, sau đó, khí Ar được đưa vào buồng để duy trì áp suất ở 1 Pa. Công suất phún xạ được giữ không đổi ở 175 W trong khi phún xạ, thời gian được đặt là 20 phút. Quá trình phún xạ được thực hiện mà không gia nhiệt đế. Một lớp màng Au được phún xạ

lên trên màng ZnO đã chế tạo sau đó được ủ nhiệt ở 300 °C trong 2h tương tự như trình bày tại mục 2.3.1.1.

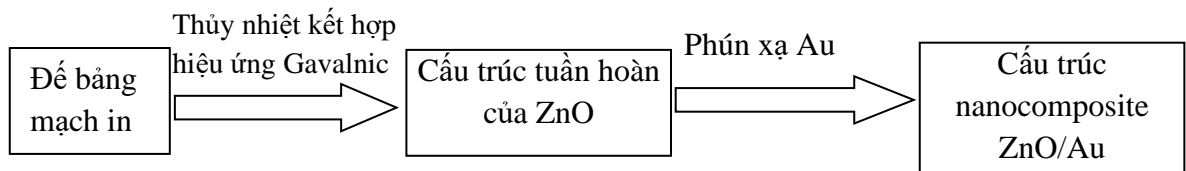
Quy trình chế tạo cấu trúc nano vàng trên đế phẳng được tóm tắt trong sơ đồ sau:



**Hình 2.11:** Sơ đồ quy trình chế tạo cấu trúc nano kim loại quý bằng phương pháp vật lý

### 2.3.2. Hệ vật liệu nanocomposite ZnO/Au

Các bước chế tạo vật liệu nanocomposite ZnO/Au được tóm tắt trong sơ đồ sau:



**Hình 2.12:** Sơ đồ quy trình chế tạo vật liệu nanocomposite ZnO/Au

Các thanh nano ZnO được chế tạo trên đế làm từ bảng mạch in (PCB) bằng quá trình thủy nhiệt [45,88]. Lớp ôxit đồng trên bề mặt đế được lau sạch bằng cách sử dụng giấy cát mịn và dung dịch HCl. Các đế sau đó được làm sạch kỹ bằng bể siêu âm với etanol và nước cất trong vài chu kỳ. Sau đó, đế có thể được thổi khô bằng súng nitơ. Hiệu ứng galvanic được sử dụng để hỗ trợ sự phát triển của các thanh nano ZnO. Cấu trúc pin galvanic được hình thành bằng cách bao phủ các cạnh của đế bởi ba kim loại khác nhau indium (In), thiếc (Sn) và nhôm (Al) để nghiên cứu ảnh hưởng của cấu trúc pin đối với các sản phẩm nano. Trong các cấu trúc này, điện cực làm việc là lớp đồng (Cu) trên PCB và điện cực đối là kim loại khác: In, Sn và Al và hai điện cực được nối trực tiếp. Không có nguồn điện bên ngoài nào được sử dụng trong quá trình tổng hợp.

Dung dịch tiền chất được chuẩn bị bằng cách trộn các dung dịch của 75 mM kẽm nitrat hexahydrat ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) và hexametylendiamin ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ). Sau đó,

các đế đã chế tạo sẽ được nhúng theo chiều ngang trong dung dịch đã chuẩn bị. Nhiệt độ của phản ứng được giữ không đổi ở 90 °C bằng bộ điều khiển nhiệt độ (Hình 2.13) và thời gian phản ứng là 3h. Các thanh nano ZnO sẽ được hình thành trong khu vực hở ở trung tâm của đế. Các mẫu được rửa kỹ bằng nước DI để loại bỏ các muối còn sót lại từ các mẫu trước khi được thổi khô bằng khí nitơ. Au được phún xạ vào các thanh nano ZnO với dòng điện 30 mA bằng hệ thống phún xạ DC và thời gian từ 10 giây đến 120 giây.

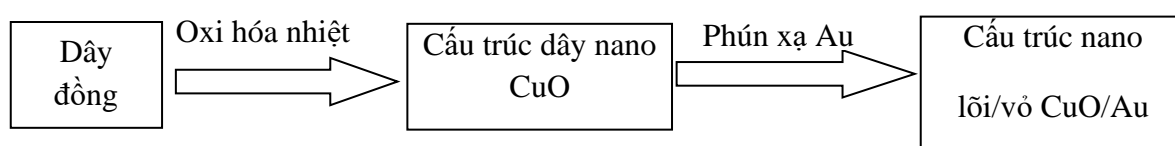
Phản ứng quang xúc tác của thanh nano ZnO/Au được thực hiện bằng cách phun nước cất ở dạng sương lên đế và xử lý mẫu bằng đèn cực tím (UV). Bước sóng phát xạ của đèn UV là 290 nm và công suất là 1 mW. Sau phản ứng quang xúc tác, các mẫu được tráng bằng nước cất và thổi khô bằng súng nitơ. Sự tồn tại/phân hủy của Methylene Blue (MB) được kiểm tra bằng tán xạ Raman tăng cường bề mặt.



**Hình 2.13:** Hệ thống kiểm soát nhiệt độ XMTD – 6006, khoa Vật lý, trường Đại học Khoa học Tự nhiên

### 2.3.3. Hệ vật liệu nano lõi/vỏ CuO/Au

Các dây nano CuO được chế tạo bằng quá trình oxi hóa nhiệt [123]. Quá trình chế tạo vật liệu nano lõi/vỏ CuO/Au được tóm tắt trong sơ đồ sau:



**Hình 2.14:** Sơ đồ quy trình chế tạo vật liệu nano lõi/vỏ CuO/Au

Đế đồng ở dạng dây đồng (đường kính 1 mm và chiều dài 3 cm) được làm sạch bằng HCl pha loãng 10% trong 1 h trước khi được rửa kỹ bằng nước cất hai lần, etanol và axeton theo thứ tự trong 5 chu kỳ, (10 phút mỗi chu kỳ) bằng bể siêu âm. Các đế Cu sau đó được chuyển vào một lò nung để oxi hóa nhiệt trong không khí ở 500 °C với thời gian ủ khác nhau: 30, 60, 120 và 150 phút. Tốc độ gia nhiệt là 5 °C/phút. Sản phẩm thu được là các dây nano CuO được định hướng khá tốt với kích thước đồng đều. Sau đó, vàng được phún xạ trên dây nano CuO đã chế tạo để thu được các dây nano lõi/vỏ bằng cách sử dụng hệ phún xạ JFC-1200 DC. Dòng phún xạ được giữ ở 20 mA và độ dày của vỏ có thể được điều khiển thuận tiện bằng cách thay đổi thời gian phún xạ. Áp suất cơ bản trong quá trình phún xạ được duy trì ở khoảng 6 Pa. Để khảo sát ảnh hưởng của lớp vỏ vàng đến khả năng tăng cường Raman, một bộ mẫu được chuẩn bị với lớp vỏ khác nhau. Đối với phép đo SERS, các thể tích bằng nhau của các dung dịch MB (20  $\mu$ L) với các nồng độ khác nhau được nhỏ trực tiếp vào các mẫu dây nano lõi/vỏ CuO/Au. Sau khi được làm khô tự nhiên, các mẫu đã sẵn sàng cho phép đo SERS.



### **Chương 3. TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG TĂNG CƯỜNG RAMAN CỦA CẤU TRÚC NANO VÀNG TRÊN ĐỀ PHẪNG**

Trong chương này, tôi trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo các cấu trúc nano vàng có sự phân bố đồng đều trên đế phẳng (thủy tinh, màng ZnO) kết hợp phương pháp phun xạ và ủ nhiệt. Các cấu trúc đã chế tạo có thể hoạt động như đế SERS hiệu quả. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của độ dày vàng đến sự hình thành các hạt nano trong quá trình ủ. Ảnh hưởng của kích thước, khoảng cách giữa các hạt và hình thái của các hạt nano vàng lên đặc tính của plasmon đã được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét, phổ EDS mapping, phổ hấp thụ. Tổ hợp hạt nano vàng được chế tạo là các đế tán xạ Raman tăng cường bề mặt hiệu quả được chứng minh bằng khả năng phát hiện Methylene Blue ở nồng độ thấp tới  $10^{-10}$  M. Quá trình chế tạo dễ dàng, hiệu quả về chi phí, thuận tiện để mở rộng quy mô sản xuất hàng loạt bề mặt có độ nhay cao nhằm tăng cường tín hiệu Raman.

#### **3.1. Cấu trúc nano vàng trên đế thủy tinh**

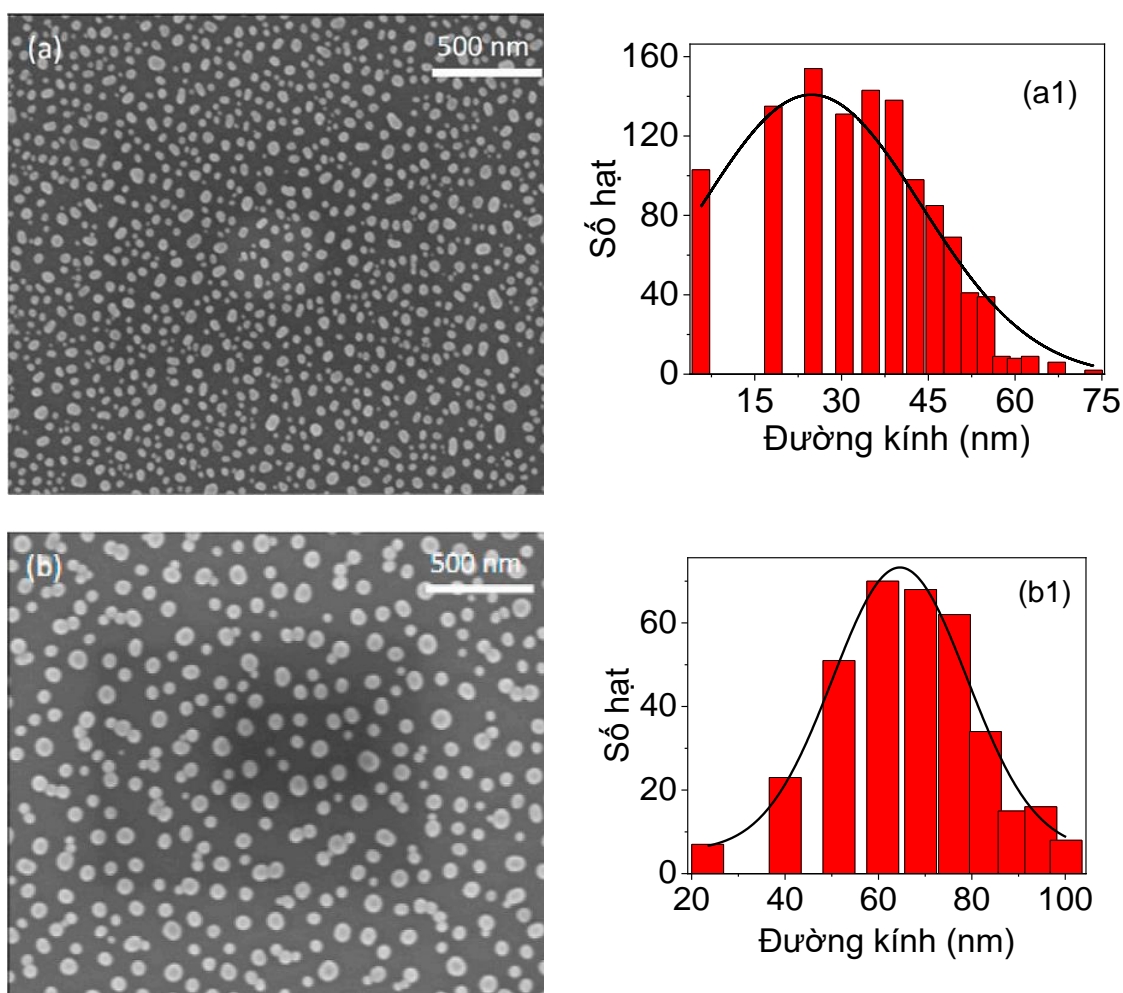
Các đế SERS điển hình là những màng mỏng được làm nhám hoặc tự tổ hợp của các hạt nano kim loại quý (NP). Nếu khoảng cách giữa các NP này ở cỡ nanomet thì sự tương tác mạnh giữa các hạt dẫn đến cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ (LSPR) [67,107]. Hiệu ứng LSPR có thể khuếch đại tín hiệu Raman của các phân tử hữu cơ lên một vài bậc độ lớn. Liên quan đến việc tăng cường trường điện từ bằng sự kích thích của LSPR, các khoảng trống giữa các NP kim loại (hay “nanogaps”) được cho là đóng vai trò quan trọng [67,107]. Đế SERS dựa trên các hạt nano vàng hoặc bạc đã được nhiều nhóm nghiên cứu chế tạo bằng phương pháp dung dịch [4,56,57,61,115,135].

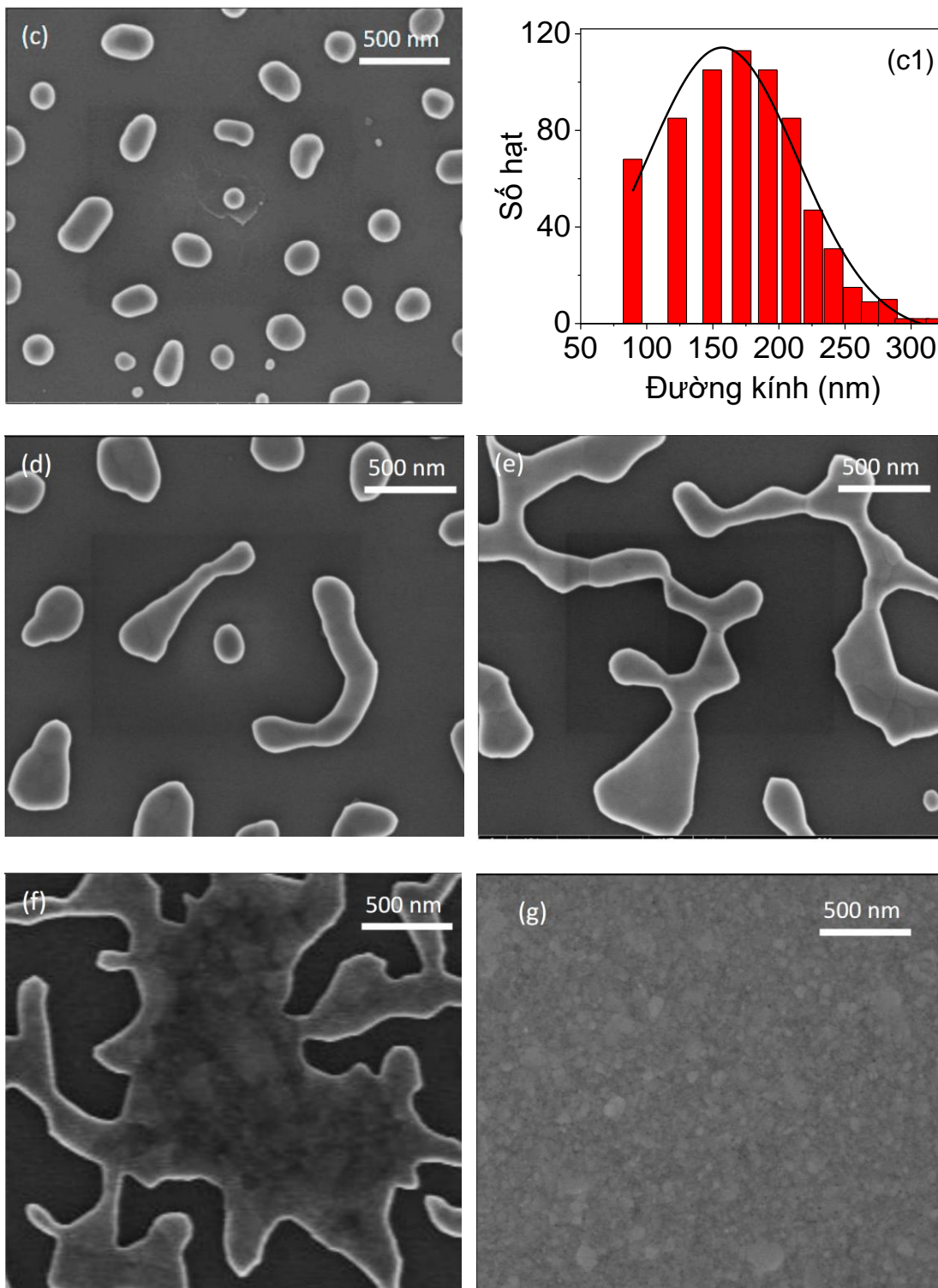
Các lớp NP đơn lớp tự tổ hợp được phát triển từ pha dung dịch được báo cáo là đế SERS tốt với chi phí thấp và khả năng tăng cường cao. Tuy nhiên, hạn chế chính của các đế này là sự phân bố NP trong quá trình tổng hợp có tính ngẫu nhiên cao, khó khăn trong việc kiểm soát kích thước và hình dạng hạt. Vì các điểm nóng chủ yếu được tạo ra trong vùng giữa các hạt, sự phân bố đồng đều của các hạt nano ảnh hưởng đáng kể đến sự phân bố của các vùng “điểm nóng”, do đó, điều này rất quan trọng

đối với độ lặp lại của đế SERS [67,85,107]. Hơn nữa, các chất hoạt động bề mặt thường được sử dụng trong phương pháp hóa học, có thể hạn chế hoạt động hóa học của các hạt nano hoặc ảnh hưởng đến các tín hiệu của đầu dò Raman. Trong chương này, tôi báo cáo kết quả chế tạo các mảng hạt nano vàng trên kính bằng phương pháp thuần vật lý, kết hợp quá trình phún xạ và ủ nhiệt. Ảnh hưởng của thời gian phún xạ đến hình thái, cộng hưởng plasmon bề mặt và khả năng tăng cường Raman của các hạt nano vàng đã được nghiên cứu chi tiết.

Màng vàng sau khi phún xạ với thời gian tăng từ 10 s đến 70 s được ủ ở nhiệt độ 300 °C với thời gian 2 h trong không khí để tạo thành mảng hạt nano.

### 3.1.1. Hình thái của các cấu trúc nano Au



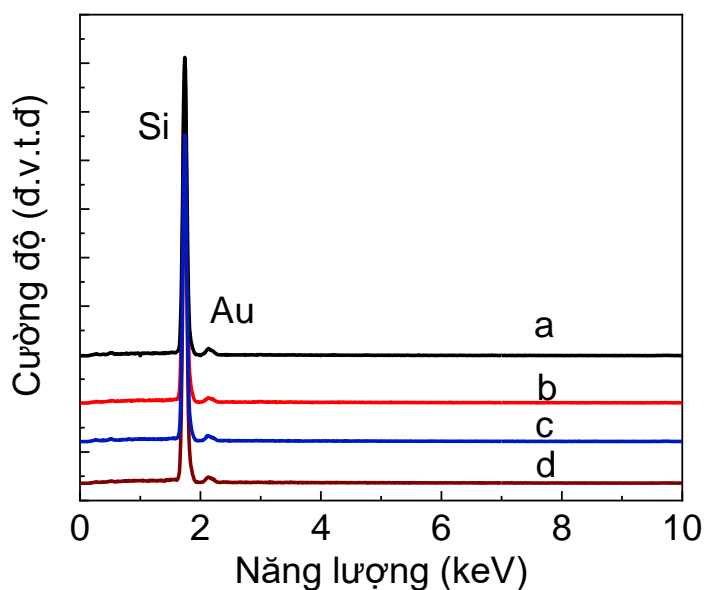


**Hình 3.1:** Ảnh SEM của cấu trúc nano Au thu được sau khi nung các màng mỏng vàng được chế tạo với thời gian phún xạ khác nhau: (a) 10 s; (b) 20 s; (c) 30 s; (d) 40 s; (e) 50 s; (f) 60 s; (g) 70 s và sự phân bố kích thước hạt của các mẫu được chế tạo với thời gian phún xạ là: (a1) 10 s; (b1) 20 s; (c1) 30 s.

Hình thái của các mẫu đã chế tạo được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét. Hình 3.1 trình bày ảnh SEM của các màng vàng được phún xạ với thời gian 10, 20, 30, 40, 50, 60 và 70 s và được xử lý nhiệt ở 300 °C trong 2 h. Thời gian phún xạ để lắng đọng một màng vàng dày 2 nm được ước tính là 10 s. Sau khi được nung nóng, lớp vàng được biến đổi thành các hạt nano có dạng hình cầu. Khi thời gian phún xạ tăng lên, tương ứng với sự gia tăng của độ dày Au, kích thước của các hạt tăng lên đáng kể và do đó, ảnh hưởng trực tiếp đến sự phân bố của các hạt trên đế. Tuy nhiên, có khả năng lớp màng lắng đọng trong 70 s quá dày nên không thể xảy ra hiện tượng co ngót của lớp vàng để tạo thành cấu trúc hạt sau quá trình ủ nhiệt.

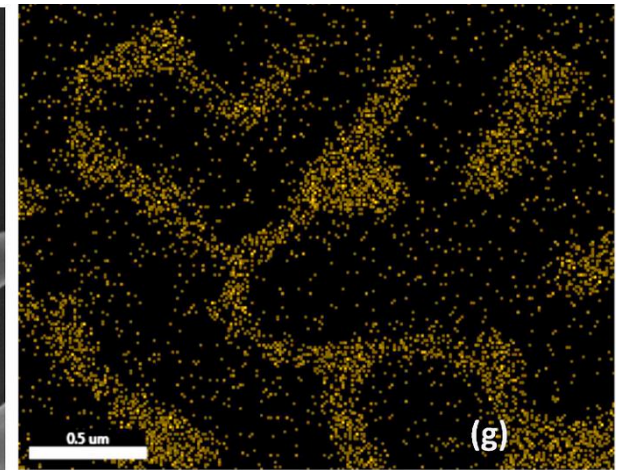
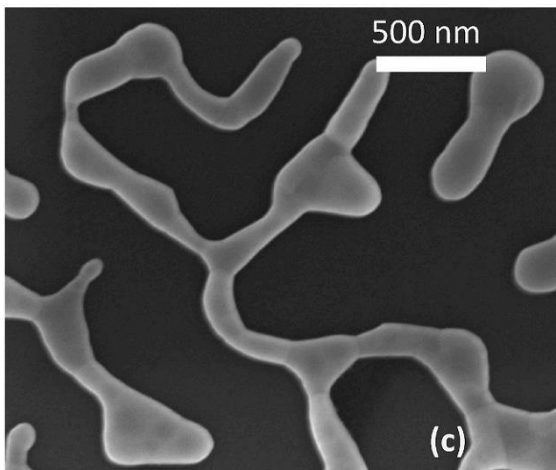
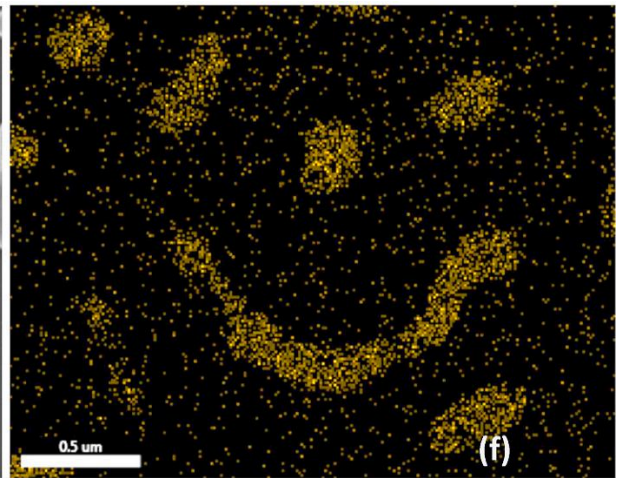
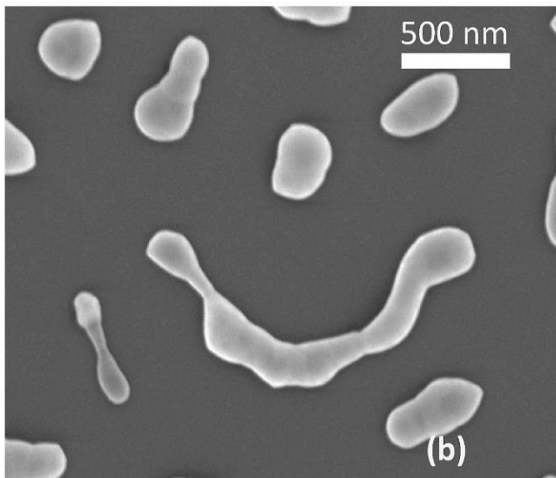
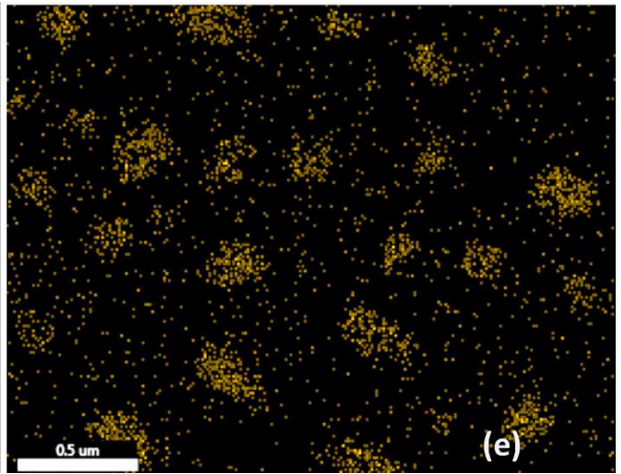
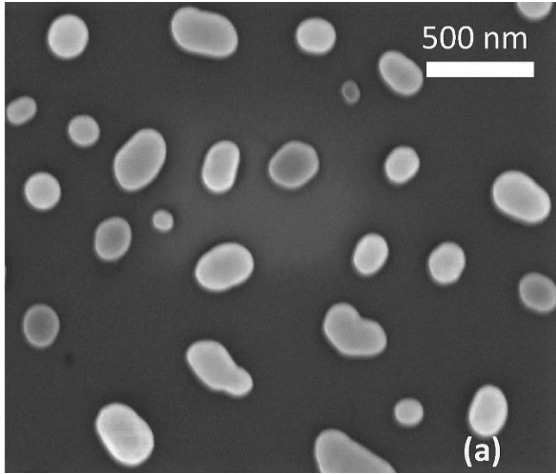
Các sản phẩm thu được với thời gian phún xạ nhỏ hơn 40 s chủ yếu là các hạt nano. Sự phân bố kích thước của các hạt nano vàng được ước tính từ ảnh SEM bằng cách sử dụng phần mềm Image J. Thời gian phún xạ lớn hơn 40 s dẫn đến hình thành các cấu trúc phức tạp có hình dạng không đều, do đó tôi không tính phân bố kích thước cho các mẫu này. Rõ ràng là thời gian phún xạ 10 s tạo ra các hạt có kích thước nhỏ nhất. Các hạt phân bố đồng đều trên đế với mật độ cao. Đường kính của hầu hết các hạt nằm trong khoảng từ 20 nm đến 50 nm, với khoảng cách trung bình là 25 nm. Kích thước hạt trung bình tăng nhanh lên 60 và 150 nm, khoảng cách giữa các hạt tăng từ 53 nm lên 86 nm khi thời gian phún xạ tăng lên lần lượt là 20 và 30 s. Bên cạnh đó, hình ảnh SEM (Hình 3.1d) cũng cho thấy với thời gian phún xạ 40 s, một số cấu trúc phức tạp chứ không phải là hạt dạng tựa cầu như ở các thời gian nhỏ hơn. Các cấu trúc này trở nên lớn hơn và chiếm ưu thế hơn khi tăng thời gian phún xạ. Như có thể thấy trong Hình 3.1f, quá trình xử lý nhiệt hầu như không đủ để làm co các màng vàng thành các đảo. Màng được chế tạo với thời gian phún xạ dài hơn 70 s là quá dày để có thể chuyển đổi thành cấu trúc nano bằng cách nung nóng ở 300 °C. Màng sau khi xử lý nhiệt vẫn tồn tại ở dạng màng liên tục như có thể được quan sát trong Hình 3.1g.

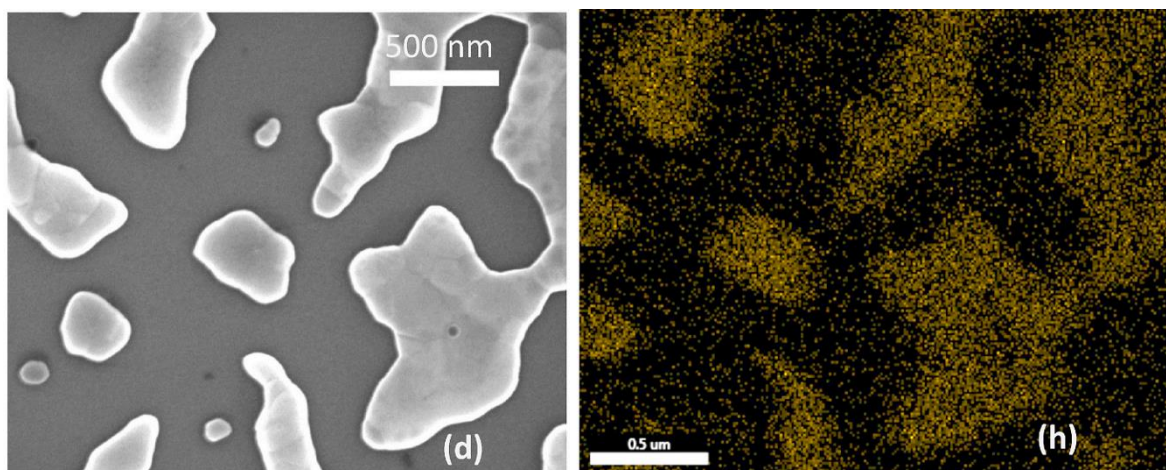
### 3.1.2. Thành phần nguyên tố



**Hình 3.2:** Phổ tán sắc năng lượng của các mẫu được chuẩn bị với thời gian phún xạ là 30 s: a) trước khi ủ; b) sau khi ủ; và 40 s: c) trước khi ủ; d) sau khi ủ.

Quang phổ tán sắc năng lượng tia X được sử dụng để xác định thành phần của các cấu trúc nano. Phổ điển hình cho các mẫu được chế tạo với thời gian phún xạ 30 s và 40 s có và không có quá trình ủ được thể hiện trong Hình 3.2. Như có thể thấy trong Hình 3.2, ta chỉ có thể phát hiện các tín hiệu của Si và Au. Bởi vì đỉnh Si thuộc về đế, dữ liệu cho thấy rằng các mẫu là tinh khiết và sạch. Để xác nhận thêm bản chất của các cụm nano được tạo ra, phân bố thành phần nguyên tố của các mẫu đã được nghiên cứu. Kết quả lập bản đồ bằng cách truy vết đỉnh của vàng ở 2,14 keV được thể hiện trong Hình 3.3. Sự phù hợp tốt giữa hình ảnh SEM và sự phân bố của nguyên tố vàng chứng tỏ rằng các đám nano trong hình ảnh SEM thật sự là vàng.

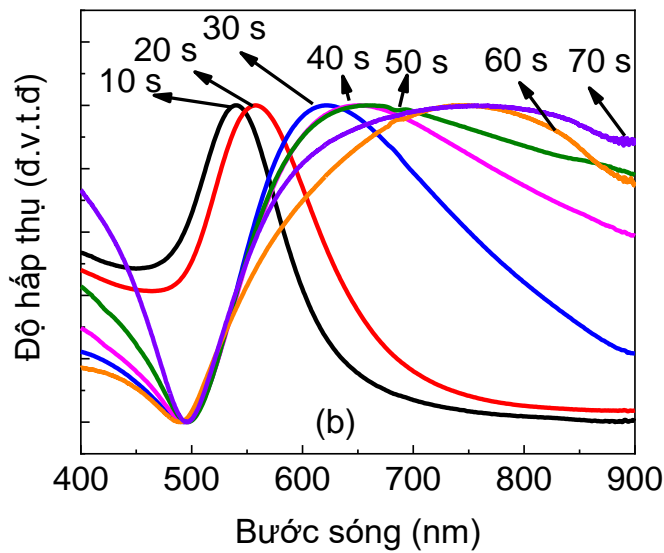
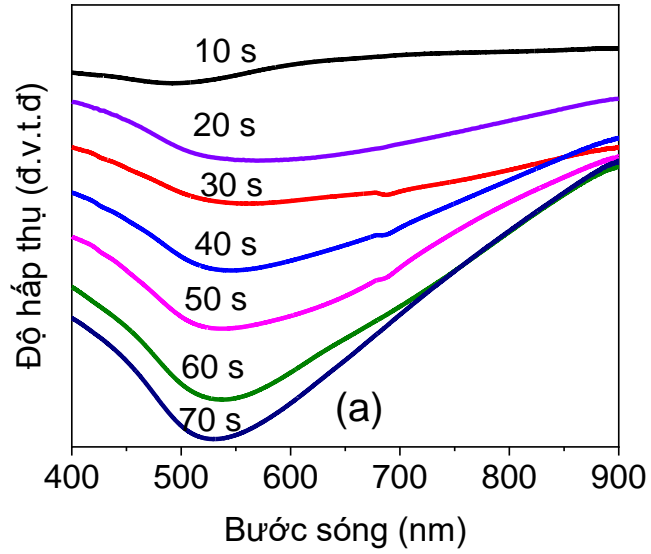




**Hình 3.3:** Ảnh SEM của các mẫu sau khi ủ nhiệt với thời gian phún xạ: a) 30 s; b) 40 s; c) 50 s; d) 60 s và ảnh mapping EDS theo nguyên tố vàng tương ứng e) 30 s; f) 40 s; g) 50 s; h) 60 s

### 3.1.3. Khảo sát khả năng tăng cường Raman của cấu trúc nano vàng trên đế thủy tinh

LSPR của các hạt nano về cơ bản phụ thuộc vào kích thước và hình dạng của các NP cũng như khoảng cách giữa chúng [7]. Do đó, việc kiểm soát hình thái của các NP và mật độ của chúng là rất quan trọng để tăng cường tín hiệu Raman. Theo lý thuyết, khi bước sóng laser tới phù hợp với LSPR của các NP kim loại, trường điện từ cục bộ của các NP sẽ được khuếch đại lên rất nhiều [104]. Hình 3.4 là phổ hấp thụ của tất cả các mẫu vàng trước và sau khi xử lý nhiệt. Các bước sóng LSPR của NP được xác định bởi các cực đại của phổ hấp thụ. Rõ ràng là từ Hình 3.4a, không có đỉnh hấp thụ nào được quan sát thấy trong phổ của tất cả các màng vàng không qua xử lý nhiệt. Một bờ hấp thụ ở bước sóng 530 nm được quan sát thấy đối với tất cả các màng mỏng vàng. Người ta thường chấp nhận rằng bờ hấp thụ này liên quan đến các chế độ hấp thụ của vật liệu vàng dạng khối theo phương trình tán sắc đối với kim loại quý [2,10]. Sự xuất hiện của bờ hấp thụ này cho thấy rằng các sản phẩm thu được là các màng phẳng liên tục [53]. Điều này giải thích cho sự không thay đổi của vị trí đỉnh này khi thời gian phún xạ ngày càng tăng. Sự hình thành các NP vàng sau khi xử lý nhiệt đã được xác nhận lại bằng sự xuất hiện các đỉnh hấp thụ LSPR rõ ràng như trong Hình 3.4b.



**Hình 3.4:** (a) Phổ hấp thụ của màng Au với thời gian phún xạ khác nhau trước khi ủ và (b) phổ hấp thụ đã được chuẩn hóa của các mẫu sau khi xử lý nhiệt.

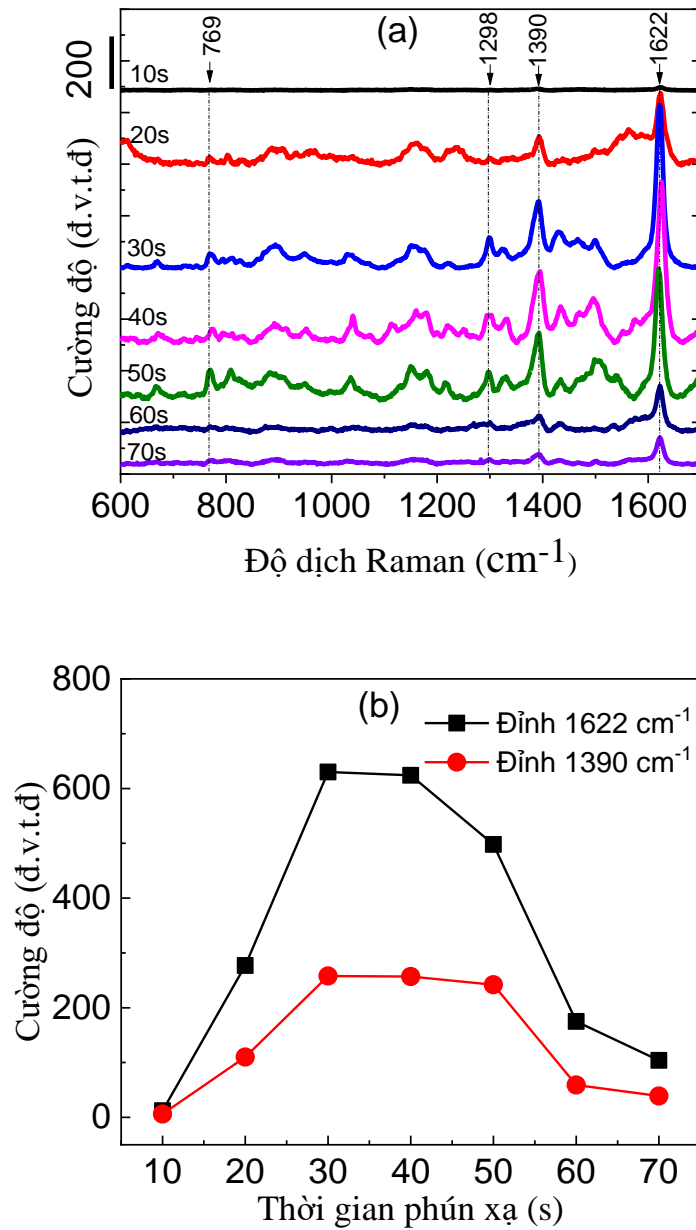
Đỉnh hấp thụ của các mẫu sau khi ủ nhiệt cho thấy có sự dịch chuyển đỏ từ 540 nm đến 652 nm khi thời gian phún xạ tăng từ 10 s đến 40 s. Sự dịch đỏ của đỉnh hấp thụ cho thấy sự phù hợp với thực tế là các Au NP lớn dần ở thời gian phún xạ dài hơn như được thể hiện trong hình ảnh SEM. Ở thời gian phún xạ dài hơn, các cực đại này dịch chuyển đến hơn 700 nm. Sự dịch chuyển đỉnh lớn này có thể liên quan đến việc hình thành các cấu trúc Au lớn thay vì các NP Au [7,133]. Thời gian phún xạ dài



hơn không chỉ làm thay đổi vị trí đỉnh mà còn mở rộng các đỉnh LSPR. Sự thay đổi phổ hấp thụ tương quan với sự thay đổi hình thái và kích thước của các đám nano vàng trong các mẫu được chuẩn bị với thời gian phún xạ dài.

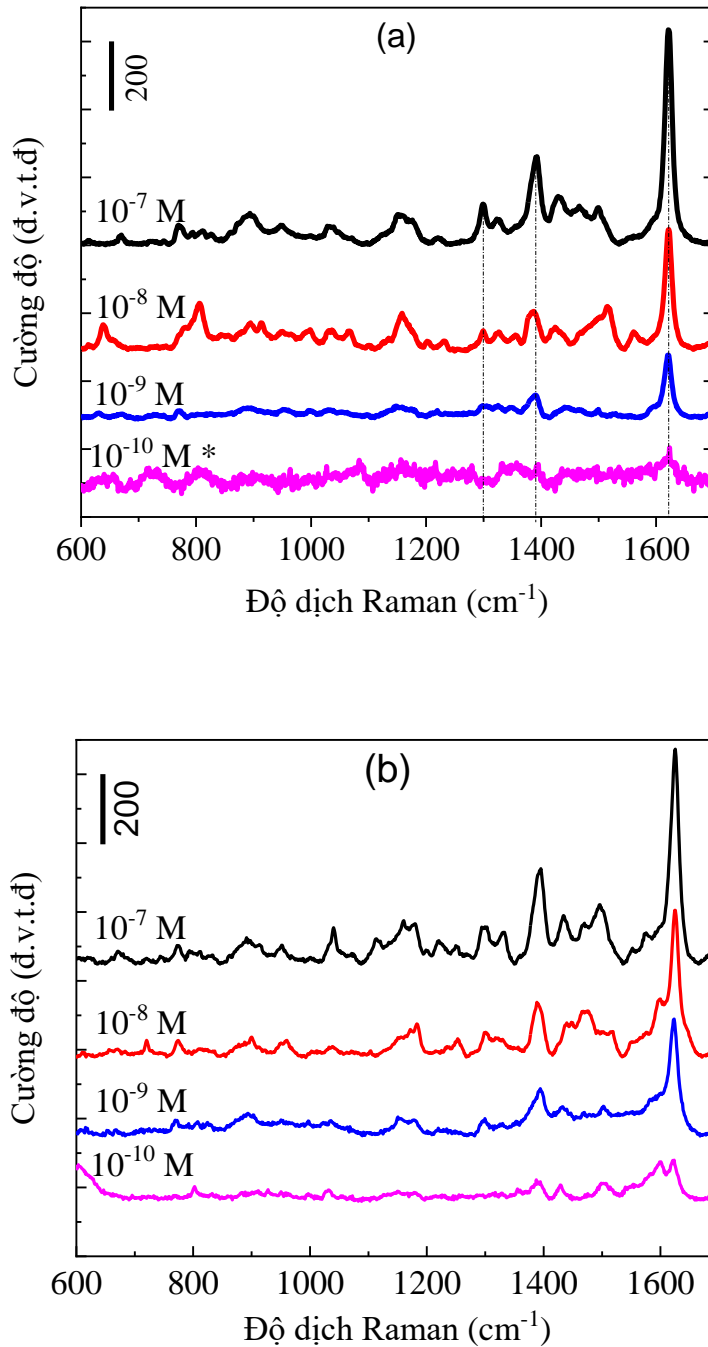
Để tăng cường độ tín hiệu SERS, bước sóng LSPR của NP phải gần với bước sóng của ánh sáng tới. Trong nghiên cứu này, tôi sử dụng laser He Ne với bước sóng 632,8 nm để khảo sát hiệu ứng SERS. Vì lý do đó, các mẫu có thời gian phủ nằm trong khoảng từ 30 s đến 50 s có bước sóng LSPR trên 600 nm được kỳ vọng sẽ thể hiện tín hiệu Raman cao nhất. Để chứng minh rằng các NP Au trên đế kính có thể hoạt động như đế SERS hiệu quả, khả năng tăng cường Raman bề mặt của chúng đã được nghiên cứu với chất thử là MB.

Đầu tiên, MB ở nồng độ thấp  $10^{-7}$  M được sử dụng để khảo sát sự tăng cường Raman của các đế SERS đã chế tạo. Hình 3.5a cho thấy phổ Raman của MB được hấp thụ trên các mẫu hạt nano vàng được chế tạo với thời gian phún xạ khác nhau (trong khoảng từ 10 s đến 70 s). Các đỉnh đặc trưng của MB có thể được phát hiện rõ ràng trong toàn vùng từ 600 đến  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Các đỉnh này đại diện cho dạng dao động khác nhau trong cấu trúc phân tử MB, cụ thể là, đỉnh ở  $1622\text{ cm}^{-1}$  có thể được gán cho sự kéo giãn vòng của C-C trong khi đỉnh ở  $1298\text{ cm}^{-1}$  là do sự biến dạng vòng trong mặt phẳng của C-H. Mode kéo giãn đối xứng của C-N cũng có thể được xác định bởi đỉnh  $1390\text{ cm}^{-1}$ , và đỉnh ở  $769\text{ cm}^{-1}$  là kết quả của sự uốn trong mặt phẳng của C-H [104]. Các cực đại đặc trưng này được quan sát thấy trong tất cả các phổ được chỉ ra trong Hình 3.5a nhưng cường độ Raman phụ thuộc mạnh vào thời gian phún xạ. Số liệu Raman cho thấy cường độ tăng đáng kể với sự gia tăng của thời gian phún xạ từ 10 s đến 40 s. Tại thời gian phún xạ 30 s và 40 s, cường độ của hai cực đại chính tại  $1622\text{ cm}^{-1}$  và  $1390\text{ cm}^{-1}$  là cao nhất khi so sánh với cường độ của các mẫu khác trong cùng điều kiện đo. Tăng thời gian phún xạ lên hơn 50 s dẫn đến tín hiệu Raman giảm mạnh.



**Hình 3.5:** (a) Phổ Raman của MB ( $10^{-7} M$ ) được hấp thụ trên các mảng hạt nano vàng được chế tạo với thời gian phún xạ khác nhau, (b) Sự phụ thuộc của cường độ Raman của hai cực đại chính ở  $1622\text{ cm}^{-1}$  và  $1390\text{ cm}^{-1}$  vào thời gian phún xạ.

Hình 3.6 cho thấy phổ Raman của MB ở các nồng độ khác nhau được hấp thụ trên mảng hạt nano Au được chế tạo với thời gian phún xạ là 30 và 40 s.



**Hình 3.6:** Phổ Raman của MB ở các nồng độ khác nhau thu được trên màng hạt nano Au được chế tạo với thời gian phún xạ là 30 s (a) và 40 s (b).

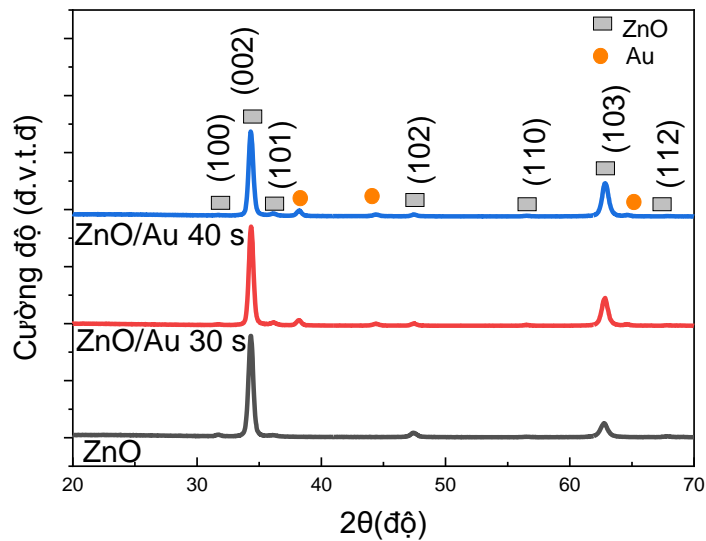
Để khảo sát nồng độ thấp nhất của MB có thể phát hiện bằng cách sử dụng đế SERS đã chế tạo, MB ở các nồng độ khác nhau đã được hấp thụ trên các màng cấu trúc nano vàng. Như thể hiện trong Hình 3.6, tín hiệu Raman MB giảm đơn điệu khi

nồng độ giảm. Khi nồng độ MB giảm xuống  $10^{-10}$  M, ta vẫn có thể quan sát được các đỉnh đặc trưng. Với mẫu được chuẩn bị với thời gian phún xạ là 30 s, phổ Raman được nhân lên 10 lần để có thể quan sát rõ hơn khi được vẽ chung với phổ có nồng độ cao hơn. Có thể thấy rằng phổ Raman của MB ở nồng độ thấp có thể được phát hiện rõ ràng hơn các cấu trúc nano thu được với thời gian phún xạ là 40 s. Kết quả phù hợp tốt với phổ hấp thụ và dữ liệu mô phỏng. Nồng độ nhỏ nhất có thể đo được là  $10^{-10}$  M trong nghiên cứu này có thể so sánh với một số đế SERS 2D khác đã được công bố (Bảng 3.1) [26,38,55,86,97,134,140]. Hầu hết các đế SERS hiệu quả được báo cáo như trong bảng 1 đều được chuẩn bị bằng quy trình nhiều bước, trong đó yêu cầu các kỹ thuật tiên tiến, các hợp chất hữu cơ hoặc chất hoạt động bề mặt. Việc sử dụng các hợp chất như vậy có thể làm suy giảm các đặc tính bề mặt của cấu trúc nano kim loại quý và do đó ảnh hưởng đến khả năng tăng cường của đế SERS. Ngoài việc làm sáng tỏ mối tương quan giữa hình thái của cấu trúc nano vàng và SERS một cách chi tiết, nghiên cứu của tôi cũng đề xuất một phương pháp thay thế, dễ dàng, có thể mở rộng để chế tạo đế SERS dựa trên cấu trúc nano vàng có độ tinh khiết cao và đặc tính bề mặt tốt cho các ứng dụng hóa học phân tích.

**Bảng 3.1:** So sánh một số vật liệu nano được sử dụng làm đế SERS.

Vật liệu được sử dụng	Phương pháp tổng hợp	Chất thử	Nồng độ đo nhỏ nhất đã công bố	Tài liệu
Chấm lượng tử MoS <sub>2</sub> /graphene oxit	Phương pháp thủy nhiệt (solvothermal)	Methylene Blue	$10^{-8}$ M	[26]
Màng mỏng Ag; Ag/Cu	Phún xạ + ủ nhiệt	Methylene Blue	$10^{-7}$ M	[86]
Thanh nano ZnO/Au	Thủy nhiệt + phún xạ	Methylene Blue	$10^{-9}$ M	[128]
Cấu trúc nano Au	Phún xạ + ủ nhiệt	Methylene Blue	$10^{-10}$ M	Nghiên cứu này

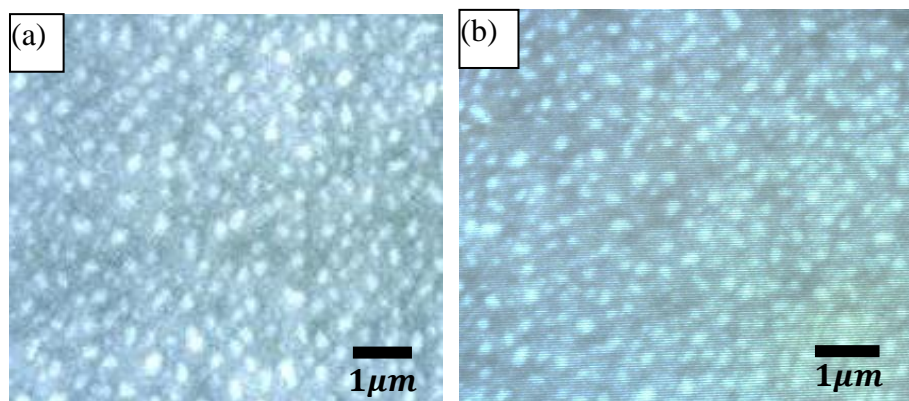
### 3.2. Cấu trúc nano vàng trên màng ZnO



**Hình 3.7:** *Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng mỏng ZnO và mẫu màng ZnO/Au chế tạo với thời gian 30s và 40s.*

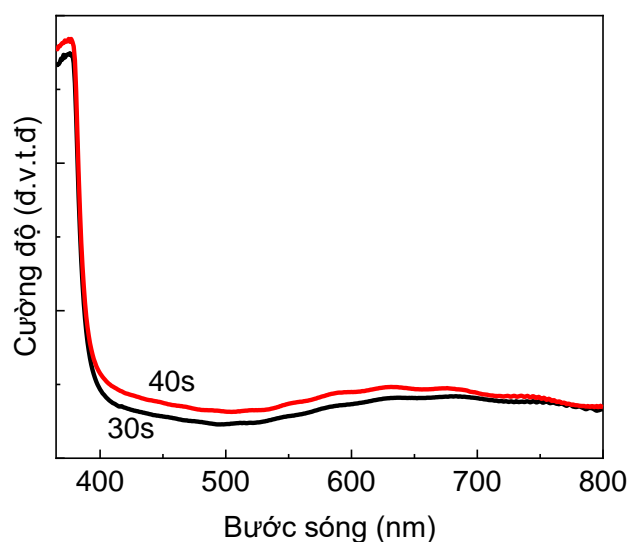
Hình 3.7 là giản đồ nhiễu xạ tia X của màng mỏng ZnO chế tạo bằng phương pháp phún xạ cũng như của mẫu màng ZnO/Au với thời gian phún xạ Au là 30 s và 40 s. Có thể thấy rằng tất cả các màng mỏng đã chế tạo đều có hai cực đại nhiễu xạ chính ở  $34,4^\circ$  và  $62,9^\circ$  tương ứng với sự phản xạ từ mặt phẳng (002) và (103). Một số đỉnh nhỏ ứng với phản xạ từ các mặt (100), (101), (102), (110) cũng có thể được quan sát. Các đỉnh nhiễu xạ của tất cả các màng đều phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS số 36-1451 ứng với cấu trúc lục giác wurtzite của ZnO. Các đỉnh nhiễu xạ sắc nét, trong khi không thể quan sát được các đỉnh khác. Kích thước tinh thể ZnO được xác định là 28 nm. Kết quả cho thấy rằng chất lượng tinh thể của màng là tốt. Mẫu ZnO được phún xạ Au và ủ nhiệt có sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ rõ rệt của vàng.

Hình 3.8 là ảnh SEM của mẫu ZnO/Au với thời gian phún xạ 30 s và 40 s. Sự hình thành của các hạt nano Au trên màng ZnO có thể được quan sát rõ ràng. Các hạt nano Au thu được có kích thước 80 -100 nm và không có sự khác biệt nhiều cho cả 2 thời gian phún xạ. Các hạt nano có dạng hình cầu và phân bố đồng đều trên màng ZnO.



**Hình 3.8:** Ảnh SEM của mẫu ZnO/Au với thời gian phún xạ: (a) 30 s và (b) 40 s.

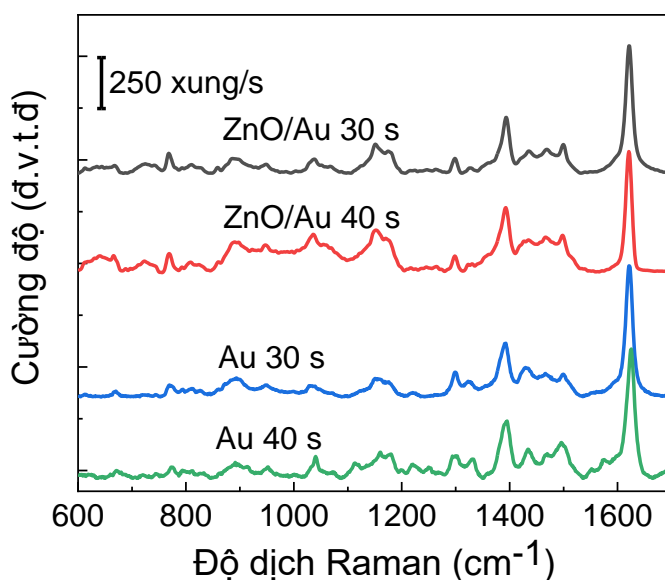
Phổ hấp thụ của mẫu ZnO/Au (Hình 3.9) thể hiện bờ hấp thụ rõ rệt của ZnO ở vùng bước sóng 380 nm ứng với hấp thụ bờ vùng. Một đỉnh hấp thụ rộng quan sát được vùng bước sóng 640 nm có thể được quy cho hấp thụ cộng hưởng plasmon của các hạt nano Au hình thành trên màng ZnO.



**Hình 3.9:** Phổ hấp thụ của mẫu ZnO/Au với thời gian phún xạ: (a) 30 s và (b) 40 s.

Hình 3.10 là phổ Raman của MB  $10^{-7}$  M đo trên các cấu trúc nano Au trên màng ZnO và trên đế kính được chế tạo với thời gian phún xạ là 30 s và 40 s. Các đỉnh phổ đặc trưng của MB có thể được quan sát rõ ràng. Kết quả cho thấy khả năng tăng cường của đế ZnO/Au tương đồng với của cấu trúc nano Au thu được trên đế kính đã trình bày ở phần trước. Ưu điểm của cấu trúc dị thể ZnO/Au chưa được thể

hiện rõ ràng trong trường hợp này có thể được hiểu là do mật độ hạt nano Au thu được chưa cao nên trong vùng đo Raman có kích thước cỡ 1  $\mu\text{m}$  số lượng các hạt nano Au được kích thích không nhiều. Kết quả nghiên cứu khả năng tăng cường Raman của cấu trúc nano Au trên vật liệu nano bán dẫn ZnO và CuO sẽ được trình bày ở chương 4 và chương 5 để làm sáng tỏ hiệu ứng bề mặt lên khả năng tăng cường tín hiệu Raman.



**Hình 3.10:** Phổ Raman của MB ở nồng độ  $10^{-7}$  M thu được trên các cấu trúc nano Au trên màng ZnO và trên đế kính chế tạo với thời gian phún xạ là 30 s và 40 s.

### Kết luận chương 3

Các cấu trúc nano vàng có hình thái khác nhau được tổng hợp bằng quá trình xử lý nhiệt, các màng mỏng vàng chế tạo bằng phương pháp phún xạ. Hình dạng và khoảng cách giữa các cấu trúc nano cạnh nhau có thể được kiểm soát một cách thuận tiện bằng thời gian phún xạ. Kết quả cũng cho thấy những thông số này rất quan trọng đối với khả năng tăng cường của các màng cấu trúc nano vàng đã chế tạo. Các cấu trúc nano vàng thu được với thời gian phún xạ 40 s mang lại khả năng tăng cường cao nhất và cho phép phát hiện MB ở nồng độ thấp  $10^{-10}$  M. Kết quả cho thấy khả năng tăng cường của đế ZnO/Au tương đồng với của cấu trúc nano Au thu được trên

đế kính. Quá trình chế tạo dễ dàng và đặc tính bề mặt tốt do không có bất kỳ chất hoạt động bề mặt nào trong quá trình chế tạo là ưu điểm để các đế SERS trên cơ sở hạt nano vàng trở thành một công cụ hiệu quả để xác định các chất vi lượng ở nồng độ thấp, có tiềm năng định hướng ứng dụng thực tế.



#### **Chương 4. TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG TĂNG CƯỜNG RAMAN CỦA THANH NANOCOMPOSITE ZnO/Au**

Trên thực tế, hầu hết các đế SERS không thể tái sử dụng, điều này không có lợi về mặt kinh tế và phân tích định lượng. Do đó, việc chế tạo các đế SERS có thể tái sử dụng là rất quan trọng và đã được nghiên cứu gần đây. Chất quang xúc tác có hiệu quả trong việc phân hủy các vật liệu hữu cơ [43,44,145]. Do đó, chúng cực kỳ hữu ích và thuận tiện để làm sạch các chất hóa học khỏi đế đã qua sử dụng [9,35,94].

Trong nghiên cứu này, các thanh nano ZnO được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ bởi hiệu ứng pin galvanic điện hóa trên bảng mạch in rẻ tiền (PCB). Quy trình tổng hợp đơn giản, tiền chất và nguyên liệu rẻ có lợi cho việc mở rộng quy mô sản xuất để thương mại hóa. Hiệu ứng galvanic giúp cải thiện cả mật độ và sự liên kết của các thanh nano ZnO. Điều này rất quan trọng để có được độ ổn định tốt hơn của các đế SERS đã chế tạo. Thay vì sử dụng bạc có thể hạn chế độ ổn định của đế SERS do quá trình oxy hóa trong không khí, các hạt nano vàng với nhiều tính chất xúc tác, plasmonic [24,25,63,133], được đính trên bề mặt của thanh nano ZnO bằng phương pháp phún xạ. Kết quả cho thấy các hạt nano vàng cải thiện đáng kể sự phát quang, tán xạ Raman và tính chất quang xúc tác của các thanh nano ZnO. Sự kết hợp của những đặc tính này làm cho thanh nano ZnO/Au trở thành đế SERS đầy hứa hẹn, có khả năng tăng cường, với độ lặp lại cao và có thể tái sử dụng.

Nếu như ZnO ở dạng thanh nano đồng đều, định hướng với tính chất quang xúc tác để tẩy các chất hấp thụ giúp để có thể tái sử dụng thì Au với tính chất cộng hưởng plasmon khi ở dạng các đám hạt nano tạo ra khả năng nhận biết một cách hiệu quả các chất hữu cơ ở nồng độ thấp. Hơn nữa, chuyển tiếp của bán dẫn – kim loại như ZnO/Au cũng có thể tăng cường hiệu quả quá trình quang xúc tác. Tại vùng chuyển tiếp, điện tử trong ZnO từ vùng hóa trị được kích thích lên vùng dẫn, một phần dịch chuyển sang kim loại Au. Sự chuyển dịch này làm giảm tỉ lệ tái hợp điện tử - lỗ trống trong chất bán dẫn, khiến thời gian sống của lỗ trống cũng như điện tử lớn hơn, làm tăng khả năng phản ứng, tạo ra các nhóm OH<sup>-</sup>, quá trình quang xúc tác

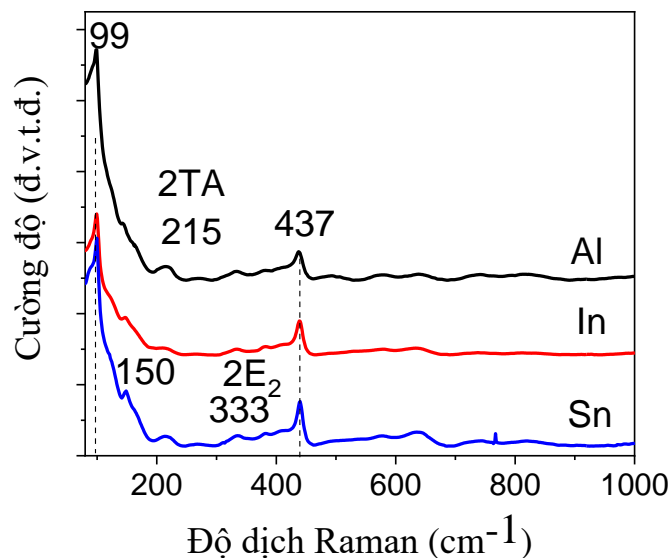
trở nên hiệu quả hơn. Do đó, cấu trúc nano ZnO/Au ngoài là một đế SERS tốt còn có khả năng tái sử dụng hiệu quả.

#### 4.1. Khảo sát cấu trúc của thanh nano ZnO

Mặc dù quá trình thủy nhiệt có sự hỗ trợ hiệu ứng galvanic đã được báo cáo là một phương pháp hiệu quả để chế tạo các cấu trúc nano 1D, hiệu ứng của vật liệu điện cực đối, một yếu tố quan trọng của phương pháp này chưa được đề cập trong các báo cáo trước đây. Ảnh hưởng của vật liệu điện cực đối với hình thái và cấu trúc của các sản phẩm nano đã được nghiên cứu.

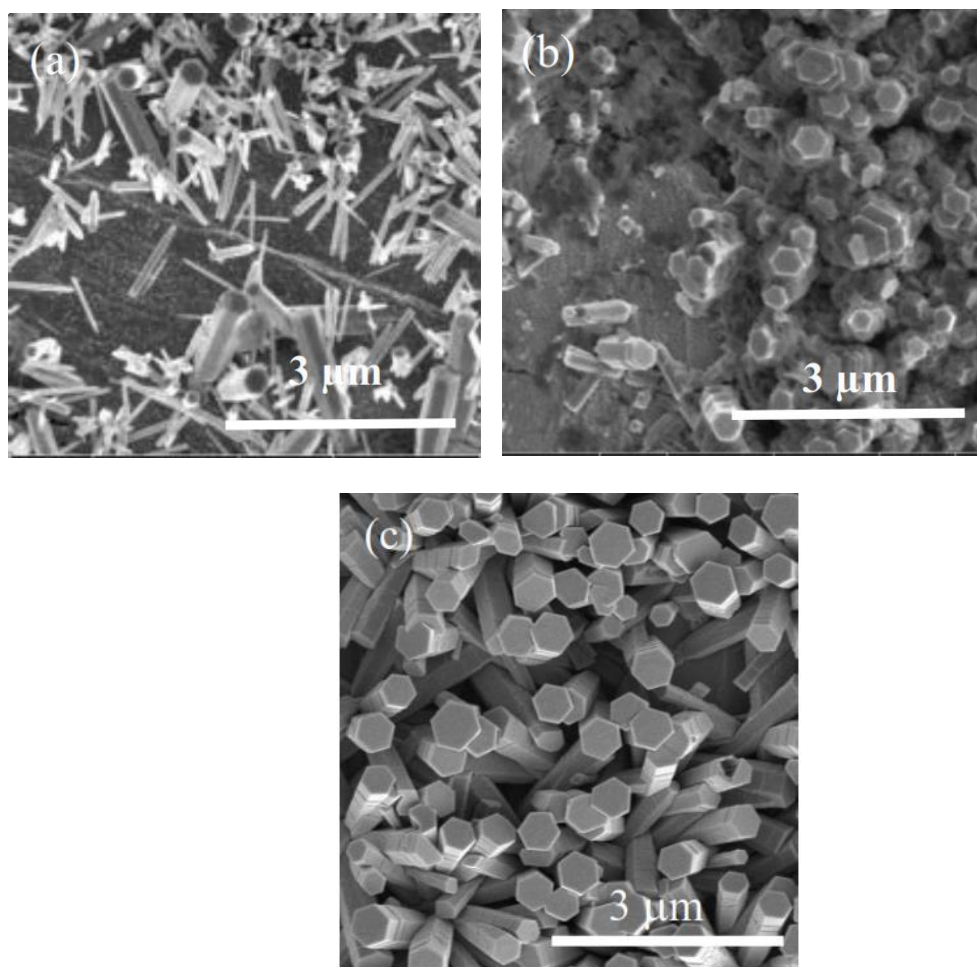
ZnO có cấu trúc lục giác wurtzite trong đó nhóm không gian là  $P6_3mc$ . Lý thuyết nhóm chỉ ra rằng ZnO có tám mode phonon.  $A_1 + E_1 + 2E_2$  là hoạt động Raman,  $2B_2$  là không hoạt động Raman và  $A_1 + E_1$  là hoạt động hồng ngoại [46,103].

Phổ Raman của các thanh nano ZnO được tổng hợp bằng các vật liệu điện cực đối khác nhau được thể hiện trong Hình 4.1. Tất cả các phổ đều có hai cực đại đặc trưng của ZnO ở 99 và 437  $cm^{-1}$ , có thể được gán cho các mode  $E_{2L}$  và  $E_{2H}$ , tương ứng [82,97].



**Hình 4.1:** Phổ Raman của thanh nano ZnO được chế tạo bằng các vật liệu của điện cực đối khác nhau: Al, In, Sn.

Đỉnh yếu ở  $333\text{ cm}^{-1}$  có thể là do tán xạ Raman bậc hai phát sinh từ các phonon biên vùng / không biên vùng  $E_{2H}-E_{2L}$ , trong khi đỉnh Raman ở  $215\text{ cm}^{-1}$  được gán cho mode 2TA [82]. Hai cực đại này trong phổ Raman phản ánh rằng các thanh nano ZnO bị thiếu oxy. Có rất ít sự khác biệt giữa quang phổ của các thanh nano ZnO được chế tạo bằng các vật liệu điện cực khác nhau. Kết quả là hiệu ứng điện hóa không cho thấy ảnh hưởng rõ ràng đến cấu trúc của các sản phẩm nano.



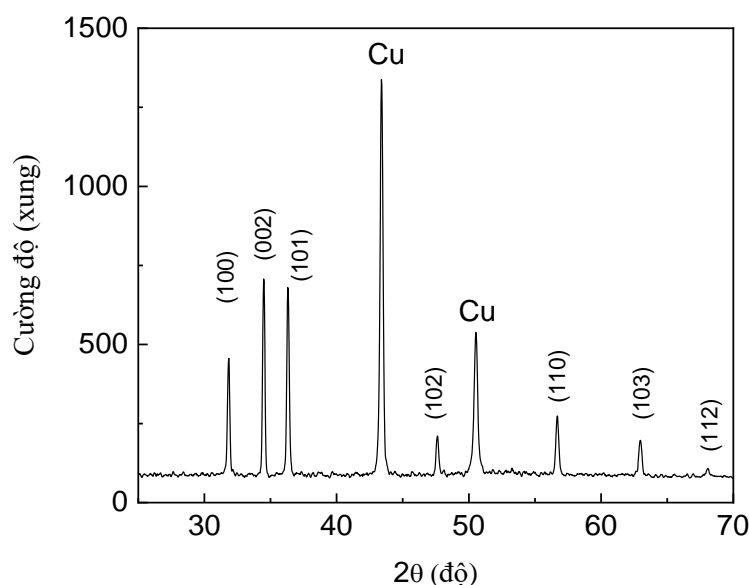
**Hình 4.2:** Ảnh SEM của thanh nano ZnO được chế tạo bằng các vật liệu của điện cực đối khác nhau: (a) In, (b) Sn, (c) Al.

Hình 4.2 là ảnh SEM của các mẫu ZnO đã chế tạo. Có thể thấy hiệu ứng điện hóa ảnh hưởng rất lớn đến hình thái của sản phẩm nano. Như thể hiện trong Hình 4.2, khi In và Sn được sử dụng làm vật liệu điện cực đối, mật độ của các thanh nano thấp và các thanh nano thu được không có hướng ưu tiên. Các thanh nano ZnO được chế tạo với điện cực đối làm từ In có đường kính nhỏ hơn khi so sánh với các thanh nano

được tổng hợp bằng Sn hoặc Al nhưng mẫu thu được chưa đồng đều do có một phần diện tích đế vẫn trống không có thanh nano nào. Trong trường hợp của Sn, sự định hướng của các thanh nano có vẻ tốt hơn một chút nhưng diện tích trống vẫn còn lớn. Khi so sánh với In hoặc Sn, Al cho thấy lợi thế tốt hơn về tính đồng nhất và hướng ưu tiên của các thanh nano. Các thanh nano ZnO được điều chế bằng điện cực đối Al có kích thước và hình thái khá đồng đều. Hầu hết các thanh đều có tiết diện lục giác, đường kính khoảng 300 - 400 nm và dài 1 - 2  $\mu\text{m}$ .

Tốc độ phản ứng được cho bởi phương trình [18]:  $\text{Rate}(\text{mols}^{-1}\text{cm}^{-2}) = \frac{j}{nF}$  trong

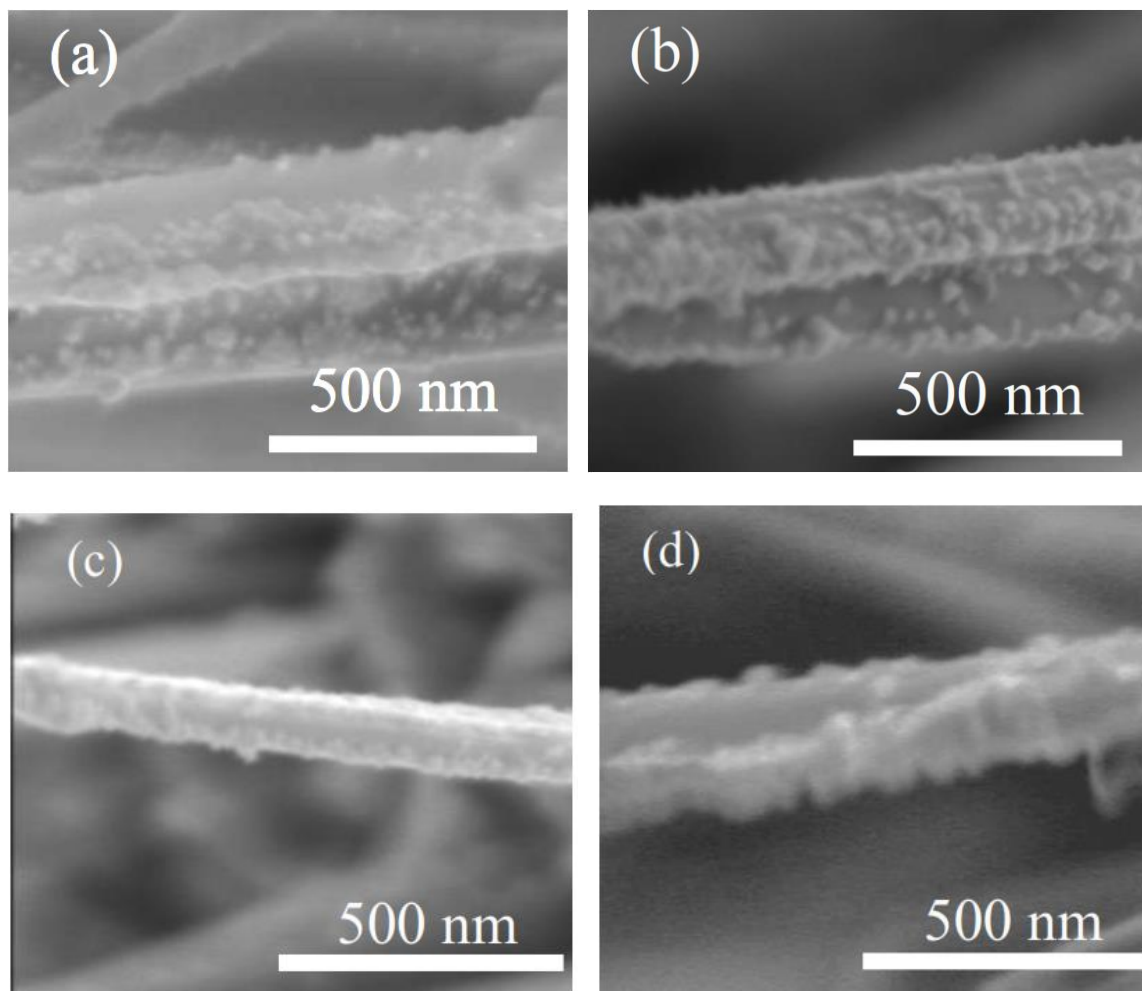
đó  $F$  là hằng số Faraday,  $j$  biểu thị mật độ dòng điện và  $n$  là số electron trong phản ứng điện cực. Mật độ dòng điện lần lượt phụ thuộc vào điện thế khác nhau giữa các điện cực của cấu trúc điện. Do đó, việc thay đổi vật liệu của điện cực đếm dẫn đến mật độ và hình thái khác nhau của các sản phẩm nano như được quan sát từ ảnh SEM. Hình ảnh SEM gợi ý rằng các thanh nano ZnO được chế tạo với Al làm điện cực đối có sự đồng nhất và có sự định hướng tốt, điều này rất quan trọng đối với nhiều ứng dụng. Tôi đã nghiên cứu sâu hơn các đặc tính của mẫu này.



**Hình 4.3:** Giản đồ XRD của thanh nano ZnO được chế tạo trong 3h ở 90 °C.

Giản đồ XRD của thanh nano ZnO được thể hiện trong Hình 4.3 rất phù hợp với thẻ JSPS số 36-1451 của ZnO với cấu trúc lục giác. Thông số mạng của các mẫu là:  $a = 0,32 \text{ nm}$ ;  $c = 0,52 \text{ nm}$ .

#### 4.2. Khảo sát cấu trúc và tính chất của thanh nanocomposite ZnO/Au



**Hình 4.4:** Ảnh SEM của các thanh nano ZnO/Au ở các thời gian phun xạ khác nhau: (a) 10s; (b) 30 s; (c) 60 s và (d) 120s.

Sự định hướng tốt và tính đồng đều rất quan trọng để nâng cao hiệu quả của đế SERS dựa trên các thanh nano ZnO. Mật độ điểm nóng (hot spot) để tăng cường, được phân bố dọc theo các mảng thanh nano (3D) cao hơn nhiều so với trường hợp phân bố phẳng (2D). Trên quan điểm này, mật độ thanh nano cao hơn sẽ dẫn đến mật độ điểm nóng cao hơn, do đó mang lại hệ số tăng cường cao hơn cũng như tính đồng

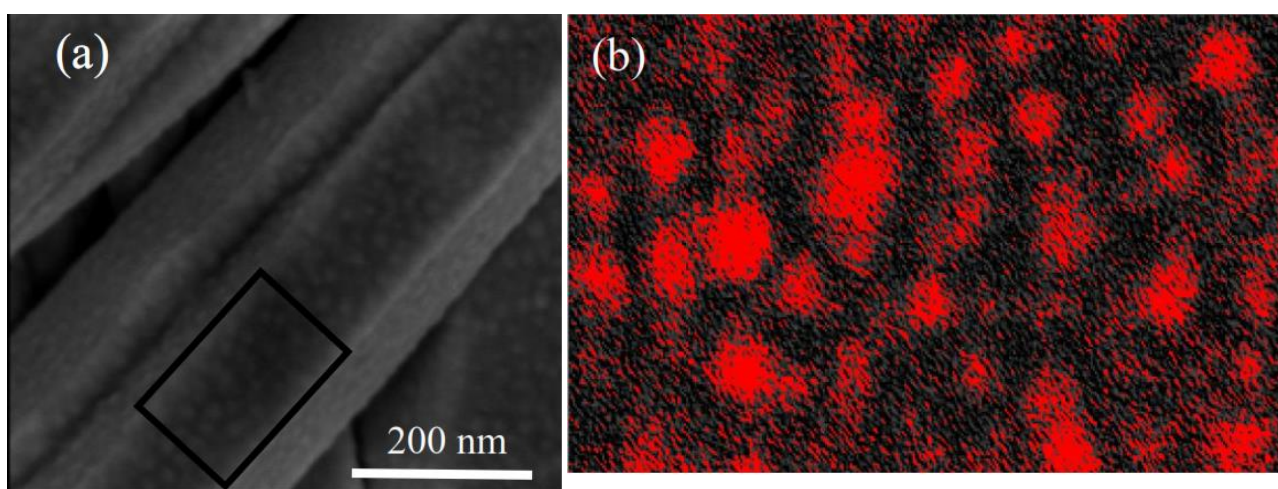
nhất của đế SERS. Kết quả cho thấy mẫu đã chế tạo đáp ứng các tiêu chí này để tạo ra đế SERS tốt. Mẫu thanh nano ZnO được chế tạo trong 3 h sau đó được đính các hạt nano vàng bằng phương pháp phún xạ.

Hình 4.4 cho thấy ảnh SEM của các thanh nano ZnO được đính hạt vàng bằng phương pháp phún xạ với thời gian phún xạ khác nhau. Thời gian phún xạ dưới 30 s dẫn đến sự hình thành các hạt nano vàng tách rời trên bề mặt của các thanh nano ZnO. Kích thước của các hạt nano vàng là 10 - 30 nm. Thời gian phún xạ ngày càng tăng có xu hướng làm tăng kích thước và mật độ của các hạt nano này. Ở thời gian phún xạ dài hơn, một số hạt nano được hợp nhất với nhau để tạo thành đảo lớn hơn hoặc thậm chí là lớp vàng liên tục trên thanh nano ZnO.

Ảnh phân bố nguyên tố Au (mapping EDS) cho các thanh nano ZnO được chuẩn bị với thời gian phún xạ là 30 s đã được thực hiện. Vùng mapping được biểu thị bằng hình chữ nhật trong

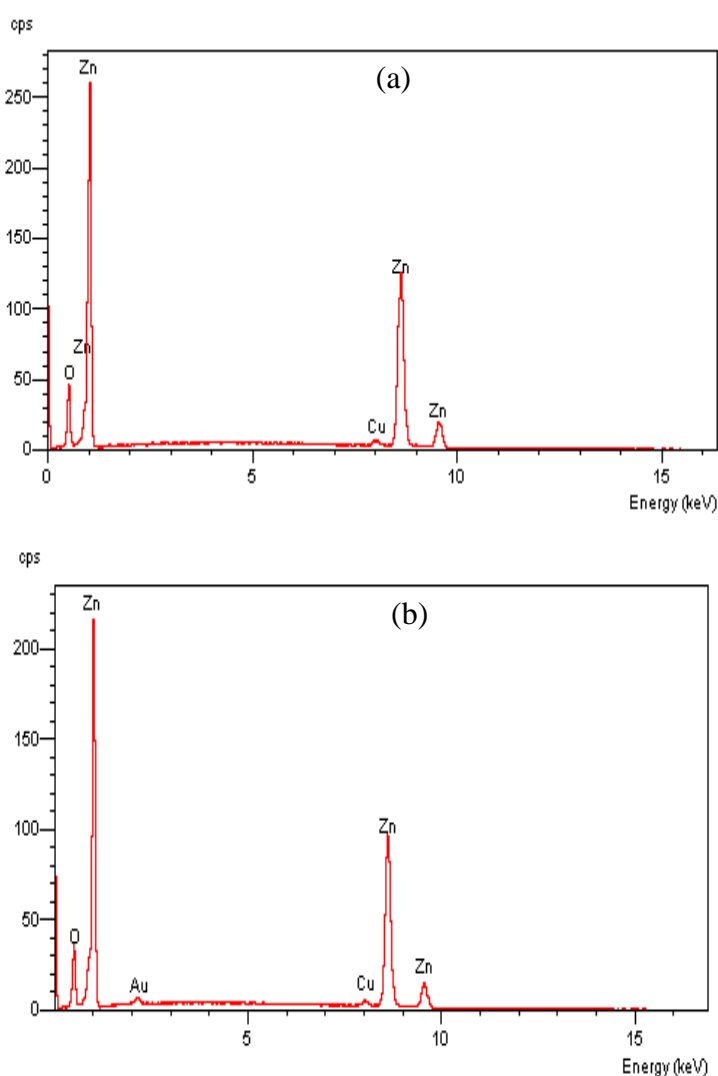
Hình 4.5a và ảnh mapping của nguyên tố Au trên bề mặt của các thanh nano ZnO được thể hiện trong

Hình 4.5b. Kết quả giúp làm rõ rằng vàng được phân phối dưới dạng các hạt nano trên bề mặt của các thanh nano.



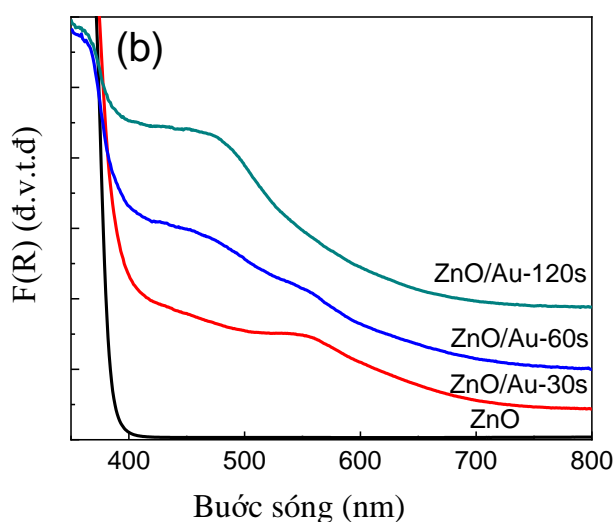
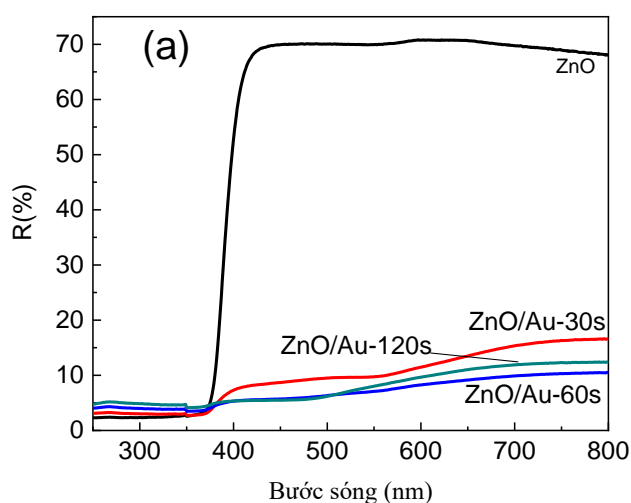
**Hình 4.5:** (a) Ảnh SEM của mẫu nanocomposite ZnO/Au được chế tạo với thời gian phún xạ là 30 s và (b) ảnh mapping EDS của nguyên tố Au trên bề mặt thanh nano ZnO tương ứng với vùng được đánh dấu bằng hình chữ nhật màu đen ở (a).

Hình 4.6 cho thấy phổ EDS điển hình của các thanh nano ZnO được chế tạo trong 3 h trước và sau khi phân tán các hạt nano vàng. Phép đo EDS xác nhận lại rằng các thanh nano ZnO đã chuẩn bị là sạch tinh khiết, không có tạp chất khác trong sản phẩm nano cuối cùng. Sau 10 s phún xạ, một đỉnh vàng rõ ràng xuất hiện trong quang phổ.



**Hình 4.6:** Phổ tán sắc năng lượng tia X của thanh nano ZnO chế tạo trong 3h (a) và thanh nano ZnO/Au với thời gian phún xạ là 10 s (b).

Phổ phản xạ khuếch tán của thanh nano ZnO và thanh nano ZnO được đính các hạt nano vàng với thời gian phun xạ khác nhau 30, 60 và 120 s được đo để khảo sát plasmon bề mặt của thanh nano ZnO/Au. Phổ hấp thụ tương ứng của các mẫu thu được bằng cách sử dụng hàm Kubelka - Munk được thể hiện trong Hình 4.7. Phổ hấp thụ của các thanh nano ZnO cho thấy một bờ hấp thụ rõ ràng ở 385 nm tương ứng với độ rộng vùng cấm  $E_g = 3,27$  eV.



**Hình 4.7:** a) Phổ phản xạ khuếch tán của thanh nano ZnO và ZnO/Au với thời gian phun xạ khác nhau, b) Phổ hấp thụ tương ứng của thanh nano ZnO và ZnO/Au với thời gian phun xạ khác nhau.



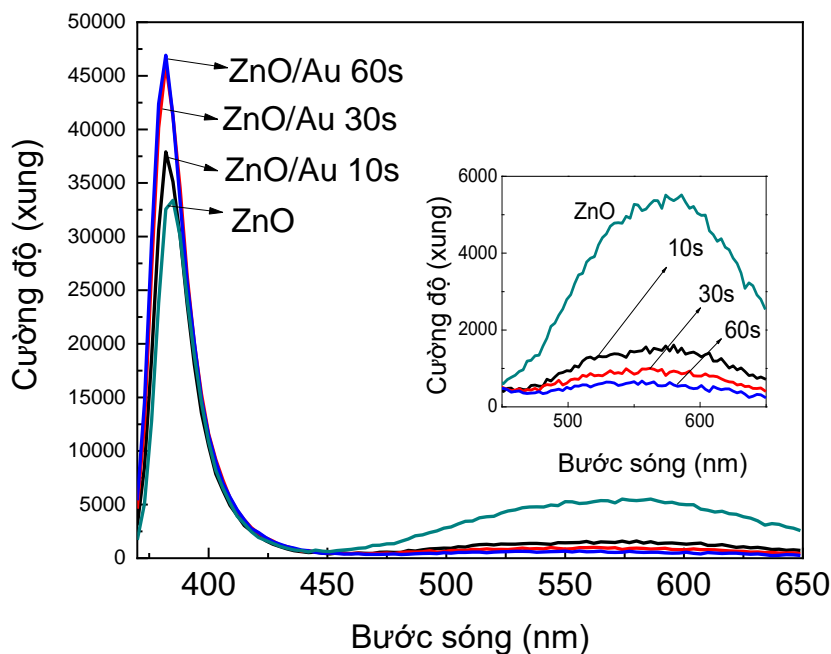
Phổ hấp thụ của các thanh nano ZnO trước và sau khi dính các hạt nano Au cho thấy sự khác biệt rõ ràng. Ngoài bờ hấp thụ của ZnO ở khoảng 380 nm, có thể quan sát thấy các đỉnh hấp thụ mạnh ở bước sóng dài hơn. Mẫu được chế tạo với thời gian phun xạ là 30 s cho thấy cực đại rõ ràng ở bước sóng 532 nm, được cho là do cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ của các hạt nano vàng trên thanh nano ZnO [7].

Khi tăng thời gian phun xạ lên 60 s, một đỉnh đáng chú ý khác xuất hiện ở 470 nm trong khi đỉnh liên quan của plasmon ở 532 nm giảm xuống và chỉ quan sát được ở dạng một vai. Tại thời gian phun xạ 120 s, đỉnh cộng hưởng plasmon trở nên yếu hơn nhiều và không tách ra rõ ràng. Đồng thời, cực đại hấp thụ ở bước sóng 470 nm trở nên chiếm ưu thế trong quang phổ. Theo Tapan Barman [116], cực đại ở 470 nm có thể là do sự hấp thụ giữa các vùng của hạt nano vàng. Vì chuyển mức nội vùng nằm xa so với bước sóng kích thích được sử dụng trong phép đo này (632,8 nm), nó có thể không hữu ích cho tán xạ Raman tăng cường bề mặt. Vì lý do này, tôi đã chọn thời gian phun xạ là 30 s để khảo sát thêm về SERS.

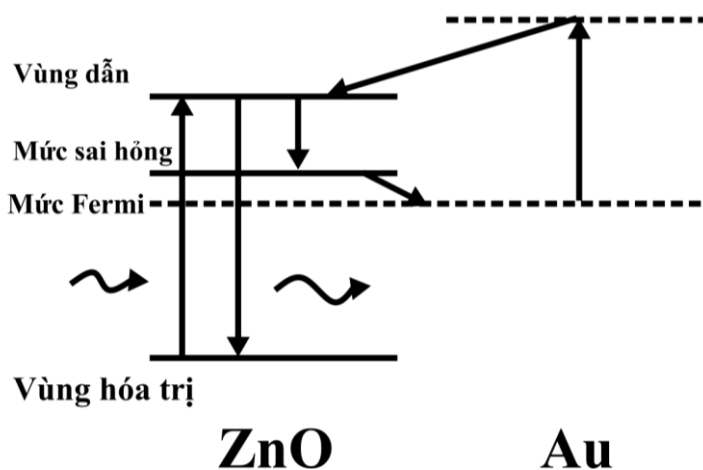
Sự thay đổi về phát quang của các thanh nano ZnO dính hạt nano vàng được thể hiện trong Hình 4.8. Cần lưu ý rằng sau khi vàng được lắng đọng, sự phát xạ liên quan đến exciton ở 380 nm được tăng cường đáng kể trong khi sự phát xạ màu xanh lục do các khuyết tật như kẽ kẽ hoặc chỗ trống oxy giảm nhiều. Khi tăng thời gian phun xạ lên 60 s, dải phát xạ màu xanh lá cây bị triệt tiêu hoàn toàn. Hiện tượng này có thể được giải thích bằng một số nguyên nhân. Đầu tiên, việc phủ vàng lên các thanh nano ZnO có thể thụ động hóa các trạng thái bề mặt và khuyết tật, và dẫn đến việc giảm đỉnh khuyết tật trong ZnO. Tuy nhiên, sự thụ động bề mặt thường được báo cáo là làm giảm một phần sự phát quang liên quan đến khuyết tật trong ZnO [12,54].

Trong trường hợp này, hầu như không thể quan sát được đỉnh phát xạ xanh ngay cả khi mẫu được phun xạ chỉ trong 10 s. Hơn nữa, cùng với sự giảm phát xạ xanh, sự gia tăng của dải exciton không thể giải thích bằng quá trình thụ động hóa của các trạng thái bề mặt. Một số hiện tượng vật lý khác cần được xem xét thêm để có thể giải thích các kết quả. Một lý do khác dẫn đến hiện tượng quan sát được có

thể là sự kết hợp giữa sự hấp thụ plasmon bề mặt của các hạt nano Au và sự phát quang của các thanh nano ZnO. Sơ đồ cơ chế tăng cường phát xạ dải phát xạ bờ vùng trong thanh nano ZnO được minh họa trong Hình 4.9.



**Hình 4.8:** Phổ huỳnh quang của thanh nano ZnO/Au được chế tạo với thời gian phun xạ khác nhau.



**Hình 4.9:** Sơ đồ cơ chế tăng cường phát xạ bờ vùng trong thanh nano ZnO/Au.

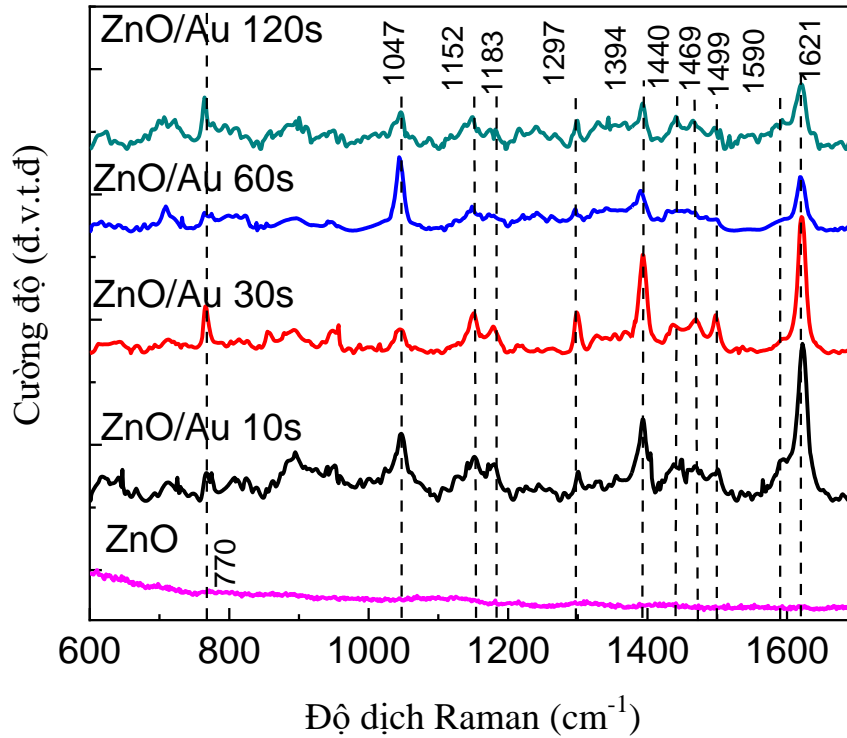
Thứ nhất, phát xạ từ trạng thái bẫy hoặc trạng thái bề mặt của ZnO có thể dễ dàng bị hấp thụ bởi các hạt nano Au trong điều kiện cộng hưởng plasmon bề mặt. Giải thích như vậy là hợp lý khi xét đến giá trị của bước sóng plasmon bề mặt định xứ của các hạt nano Au (532 nm) rất gần với đỉnh phát xạ khuyết tật từ các thanh nano ZnO trong vùng 500-600 nm. Thứ hai, phát xạ bề vùng cũng được tăng cường thông qua quá trình truyền điện tích, trong đó điện tử ở mức khuyết tật của ZnO được chuyển sang mức Fermi của Au. Quá trình này được phép vì mức khuyết tật của ZnO là khoảng 5 eV (so với mức chân không) trong khi mức Fermi của vàng nằm ở -5,3 eV [21]. Điện tử được chuyển sang các hạt nano Au, có thể được kích thích thông qua cộng hưởng plasmon bề mặt đến các mức năng lượng trên vùng dẫn của ZnO. Trong bước tiếp theo, các điện tử bị kích thích này sẽ được đưa trở lại vùng dẫn của ZnO. Do đó, cùng với việc triệt tiêu phát xạ khuyết tật, cộng hưởng plasmon bề mặt đã hỗ trợ sự gia tăng mật độ điện tử trong vùng dẫn và giúp tăng cường sự chuyển mức bề vùng của các thanh nano ZnO. Cần lưu ý rằng thời gian phún xạ tăng hơn nữa sẽ không dẫn đến tăng cường nhiều hơn mà thay vào đó là sự phát xạ exciton trở nên bão hòa và giảm khi tiếp tục tăng thời gian phún xạ. Sự hình thành lớp vàng liên tục trên các thanh nano ZnO có thể giải thích cho sự giảm hiệu suất phát huỳnh quang bề vùng.

#### **4.3. Khả năng tăng cường Raman của thanh nanocomposite ZnO/Au**

Các cấu trúc nano ZnO/Au cho thấy hoạt tính SERS cao, được chứng minh bằng các đỉnh MB rõ ràng được đo trên các thanh nano ZnO/Au đã chế tạo. Phổ SERS của MB trên ZnO/Au với thời gian phún xạ khác nhau được biểu diễn trong Hình 4.10. Có thể thấy rằng không có tín hiệu Raman của MB trên thanh nano ZnO không đính hạt vàng. Mặt khác, các đỉnh đặc trưng rõ ràng của MB được quan sát thấy khi đo trên đế ZnO/Au, ví dụ các đỉnh ở  $1393\text{ cm}^{-1}$ ,  $1621\text{ cm}^{-1}$ . Rõ ràng là thời gian phún xạ đóng một vai trò quan trọng đối với khả năng tăng cường.

Cường độ Raman chỉ khác một chút với thời gian phún xạ trong khoảng 10 - 30 s với cường độ Raman cao nhất thu được ở thời gian phún xạ là 30 s. Thời gian phún xạ tăng sẽ làm tăng kích thước và mật độ của các hạt nano Au trên thanh nano

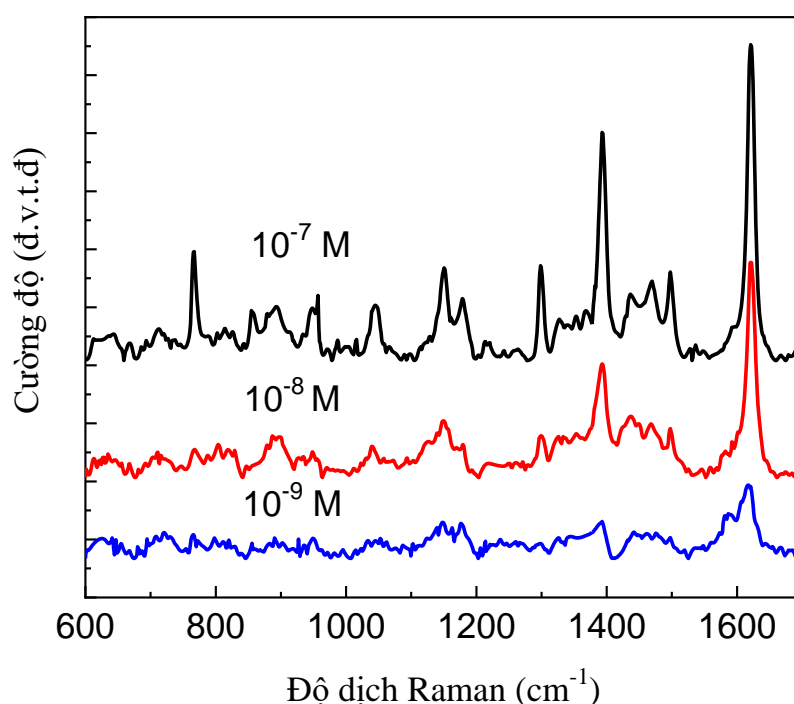
ZnO. Ở thời gian phun xạ dài hơn 60 s hoặc 120 s, cường độ Raman của MB trở nên thấp hơn.



**Hình 4.10:** Phổ Raman của MB ( $10^{-7}M$ ) trên thanh nano ZnO/Au được chế tạo với thời gian phun xạ khác nhau.

Khi các hạt nano phát triển lớn hơn và ở mật độ cao hơn, xác suất để các hạt nano lân cận cách nhau ở cỡ nanomet sẽ cao hơn. Nói cách khác, số lượng điểm nóng ngày càng tăng mang lại khả năng tăng cường cao hơn. Thời gian phun xạ tăng hơn nữa trong vòng 60 s cho thấy khả năng tăng cường hạn chế về cả cường độ Raman và số lượng các đỉnh Raman đặc trưng. Kết quả cho thấy sự phù hợp với dữ liệu phản xạ khuếch tán, chỉ ra rằng mẫu được chuẩn bị ở 30 s cho thấy cộng hưởng plasmon bề mặt cao nhất. Sự phun xạ ở thời gian dài hơn cuối cùng có thể dẫn đến mật độ điểm nóng thấp hơn do sự hình thành các màng vàng liên tục và làm suy yếu cộng hưởng plasmon bề mặt như được quan sát trong phổ phản xạ. Có thể kết luận rằng đối với khảo sát của tôi, thời gian phun xạ 30 s là tối ưu cho khả năng tăng cường

Raman tốt. Cần lưu ý rằng khả năng tăng cường SERS vẫn tồn tại trong thời gian phún xạ dài 120 s khi vàng có thể ở dạng màng mỏng trên bề mặt của thanh nano ZnO. Hiệu ứng cột thu lôi trong thanh nano ZnO/Au có thể là nguyên nhân tạo ra khả năng tăng cường SERS trong trường hợp này và do đó khả năng tăng cường Raman chỉ bị yếu đi chứ không bị mất hoàn toàn ở thời gian phún xạ lâu hơn.



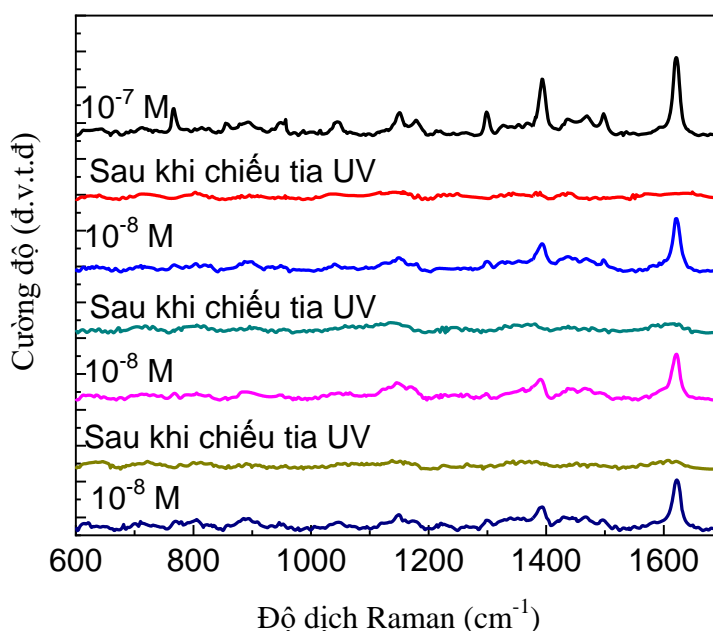
**Hình 4.11:** Phổ Raman của MB ở các nồng độ khác nhau đo trên đế ZnO/Au với thời gian phún xạ là 30s.

Phổ SERS của MB ở các nồng độ khác nhau trên thanh nano ZnO/Au được thể hiện trong Hình 4.11. Thanh nano ZnO/Au cho thấy khả năng tăng cường tốt, có thể phân giải tín hiệu MB ở nồng độ thấp nhất là 10<sup>-9</sup> M.

Giới hạn phát hiện đạt được đối với thanh nano ZnO/Au trong nghiên cứu này có thể so sánh với các báo cáo khác. Ví dụ, Huang et. al. [94] đã báo cáo về việc sử dụng các mẫu ZnO/Ag để phát hiện Rhodamine B ở nồng độ thấp tới 10<sup>-8</sup> M. Sakano et. al [117] cũng sử dụng các thanh nano ZnO được phủ Au làm đế SERS để phát hiện RhB với giới hạn phát hiện là 10<sup>-9</sup> M. Sử dụng các thanh nano ZnO/Au,

Nampueng và cộng sự có thể nhận được tín hiệu của MB ở nồng độ thấp nhất là  $10^{-7}$  M [75].

Mặc dù vậy, sự định hướng của các thanh nano ZnO/Au không hoàn toàn hoàn hảo, các đế SERS được chế tạo vẫn cho thấy sự đồng đều tốt. Điều này có thể hiểu là do sự phân bố của các hạt nano vàng dọc theo các thanh nano ZnO giúp tăng cường số lượng điểm nóng lên rất nhiều khi so sánh với sự phân bố của các hạt nano vàng trên bề mặt phẳng 2D như Si hoặc đế thủy tinh sodalime. Kích thước của các hạt nano vàng trên thanh nano ZnO khoảng 10 - 30 nm, nhỏ hơn nhiều so với kích thước chùm tia laze kích thích ( $\sim \mu\text{m}$ ). Ước tính sơ bộ cho thấy khi chùm tia laze chiếu vào bề mặt mẫu, nó sẽ kích thích đồng thời một số thanh nano ZnO. Các thanh nano này có chiều dài micromet và có thể chứa hàng trăm hạt nano vàng dọc theo thanh nano. Những yếu tố trên giải thích cho sự tăng cường và tính đồng nhất cao của các đế SERS.



**Hình 4.12:** Phổ Raman của MB trên thanh nano ZnO/Au trong chu trình hấp phụ/làm sạch.

Các thanh nano ZnO/Au cũng có hoạt tính quang xúc tác cao, có thể được tận dụng để làm đế SERS có thể tái sử dụng. Ngoài lợi ích kinh tế, khả năng tái sử dụng

còn mang lại những ưu điểm khác như phân tích định lượng hoặc so sánh diện tích tán xạ tiết diện của các phân tử khác nhau trên một đế SERS chung. Hình 4.12 cho thấy các thanh nano ZnO/Au có thể được tái sử dụng sau khi đo bằng cách chiếu tia UV. Tín hiệu Raman được lặp lại tốt sau mỗi chu kỳ tự làm sạch. Với đế SERS dựa trên các hạt nano bạc, việc tái sử dụng sẽ khó đạt được do bạc dễ bị ôxi hóa thành ôxít bạc. Khả năng tái sử dụng các mẫu ZnO/Au là kết quả do sự kết hợp giữa chất xúc tác quang tốt của các thanh nano ZnO, giúp loại bỏ hiệu quả các phân tử hữu cơ khỏi đế và tính ổn định hóa học của cả thanh nano ZnO và các hạt nano Au, đảm bảo tái tạo tín hiệu Raman sau khi được làm sạch. Dưới sự chiếu xạ của tia UV, các cặp lỗ trống điện tử được tạo ra. Trên bề mặt của thanh nano ZnO, các electron và lỗ trống phản ứng với oxy và hơi nước để tạo ra nhóm hoạt động như:  $^*OH$  và  $^*O_2$ . Các nhóm này có khả năng phân hủy hợp chất hữu cơ thành  $CO_2$  và  $H_2O$  [137]. Diện tích bề mặt lớn của thanh nano cải thiện tốc độ phản ứng quang xúc tác. Ngoài ra, chất xúc tác quang của ZnO/(Ag, Au) được cho là thậm chí còn tốt hơn các thanh nano ZnO nguyên chất như đã thảo luận ở các báo cáo khác [8,48,84]. Tính chất quang xúc tác tốt hơn là do sự chuyển điện tích từ các thanh nano ZnO sang các hạt nano vàng, điều này làm giảm sự tái tổ hợp không hữu ích cho hoạt động quang xúc tác.

#### **Kết luận chương 4**

Thanh nano ZnO/Au đã được chế tạo thành công bằng sự kết hợp của phương pháp thủy nhiệt đơn giản hỗ trợ bởi hiệu ứng galvanic và phương pháp phún xạ. Việc đính các hạt nano Au trên thanh nano ZnO giúp tăng cường khả năng phát quang và tăng cường tán xạ Raman trên bề mặt. Diện tích bề mặt cao của thanh nano mang lại một số lợi ích chính. Đầu tiên, nó giúp tối đa hóa cả số lượng các điểm nóng được tạo ra bởi các hạt nano Au được đính trên các thanh nano ZnO, điều này cần thiết cho việc tăng cường tán xạ Raman. Thứ hai, tỷ lệ bề mặt trên thể tích lớn cũng có lợi cho các đặc tính quang xúc tác. Việc tăng cường đồng thời các đặc tính quang học này tạo ra một loại đế SERS có hệ số tăng cường tốt, tính đồng nhất cao, có tác dụng tự làm sạch, và mở ra khả năng nghiên cứu định lượng các chất ở nồng độ thấp dựa trên phép đo Raman.

Mặc dù vậy độ nhạy của đế SERS trên cơ sở nanocomposite bán dẫn/kim loại quý có thể tiếp tục được nâng cao nếu giảm kích thước của cấu trúc dây/thanh nano bán dẫn và qua đó làm tăng thể tích vùng điện từ trường có tác dụng tăng cường hiệu ứng SERS. Điều này sẽ được chứng minh bằng các kết quả nghiên cứu khả năng tăng cường Raman của cấu trúc nano CuO/Au với độ nhạy cao hơn ở chương 5.



## Chương 5. TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG TĂNG CƯỜNG RAMAN CỦA DÂY NANO LỖI/VỎ CuO/Au

Gần đây, một số cấu trúc lai của nano bán dẫn có trật tự và kim loại quý đã được phát triển làm đế SERS tiềm năng, vì có thể tận dụng lợi thế của cả đặc tính bán dẫn và kim loại quý để đạt được độ lặp lại tốt hơn và độ nhạy Raman với chi phí hợp lý. Một số vật liệu tổng hợp có cấu trúc nano bán dẫn và kim loại quý đã được nghiên cứu như: TiO<sub>2</sub> [[65,87,139], ZnO [8,9,54,97,124], Si [62], SiO<sub>2</sub>-Si [42], SiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> [92], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [133]...

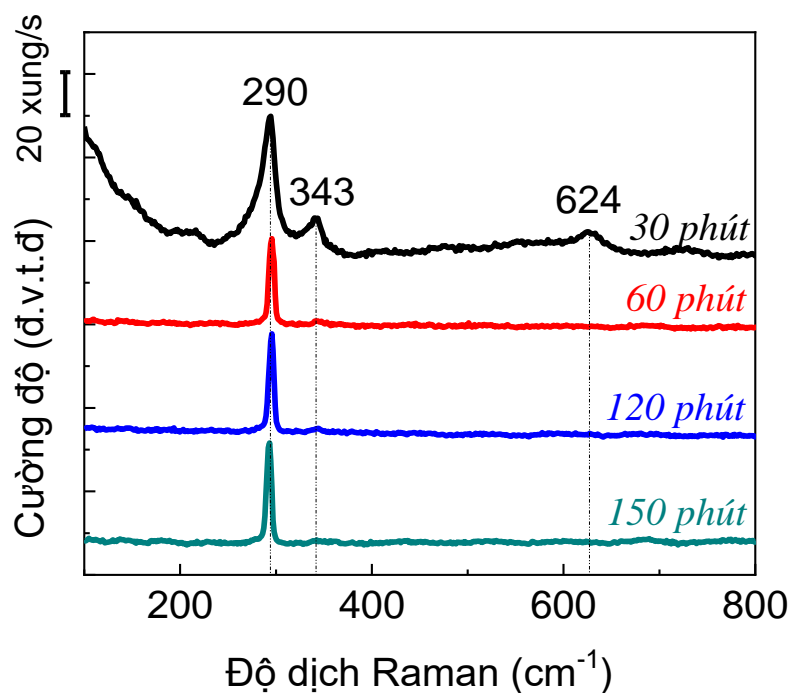
CuO là chất bán dẫn loại p nổi tiếng với nhiều tính chất thú vị như: độ rộng vùng cấm nhỏ, phát xạ trường mạnh, tính chất quang xúc tác... Tuy nhiên, trong lĩnh vực SERS, CuO ít được nghiên cứu hơn các chất bán dẫn oxit khác. Ngoài ra, trong số các nghiên cứu hiện có về vật liệu tổng hợp của chất bán dẫn và kim loại quý để ứng dụng SERS, cấu trúc nano CuO chủ yếu được chế tạo bằng phương pháp hóa học và hầu hết các nghiên cứu chỉ tập trung vào hạt nano CuO. Trên thực tế, vẫn có một số nhược điểm của các cấu trúc này như: sự phức tạp trong quá trình tổng hợp hoặc sử dụng các tiền chất hữu cơ hoặc độc hại có thể làm nhiễu tín hiệu Raman của chất cần phân tích.

Trong chương 5, tôi trình bày các kết quả nghiên cứu sử dụng dây nano lõi/vỏ CuO/Au làm đế SERS hoạt động và ổn định. Dây nano CuO được chế tạo bằng phương pháp oxi hóa nhiệt và lớp vỏ nano vàng sau đó được phủ lên dây nano CuO bằng phương pháp phun xạ. Quá trình này dễ dàng và thân thiện với môi trường mà không sử dụng bất kỳ tiền chất hữu cơ nào, do đó tạo ra đế SERS có độ sạch cao, với khả năng tăng cường và lặp lại tốt. Dây nano CuO/Au đã chế tạo là các đế tán xạ Raman tăng cường bề mặt có độ nhạy cao, có thể phát hiện MB ở nồng độ rất thấp 10<sup>-13</sup> M.

### 5.1. Khảo sát cấu trúc dây nano CuO

CuO có ba mode Raman hoạt động : A<sub>g</sub> ở khoảng 290 cm<sup>-1</sup>, hai mode B<sub>g</sub> ở ~ 343 cm<sup>-1</sup> và 624 cm<sup>-1</sup> [66]. Ta có thể thấy từ Hình 5.1, tại tất cả thời gian ủ, sản phẩm chính là CuO, được chứng minh bằng một đỉnh Raman đặc trưng mạnh ở 290 cm<sup>-1</sup>

và một đỉnh yếu hơn ở  $343\text{ cm}^{-1}$ . Tuy nhiên, đỉnh Raman yếu ở khoảng  $200\text{ cm}^{-1}$  trong phổ Raman của mẫu được ủ trong 30 phút cho thấy một lượng  $\text{Cu}_2\text{O}$  được hình thành ngay trên bề mặt Cu ở giai đoạn đầu tiên của quá trình hình thành dây [123].

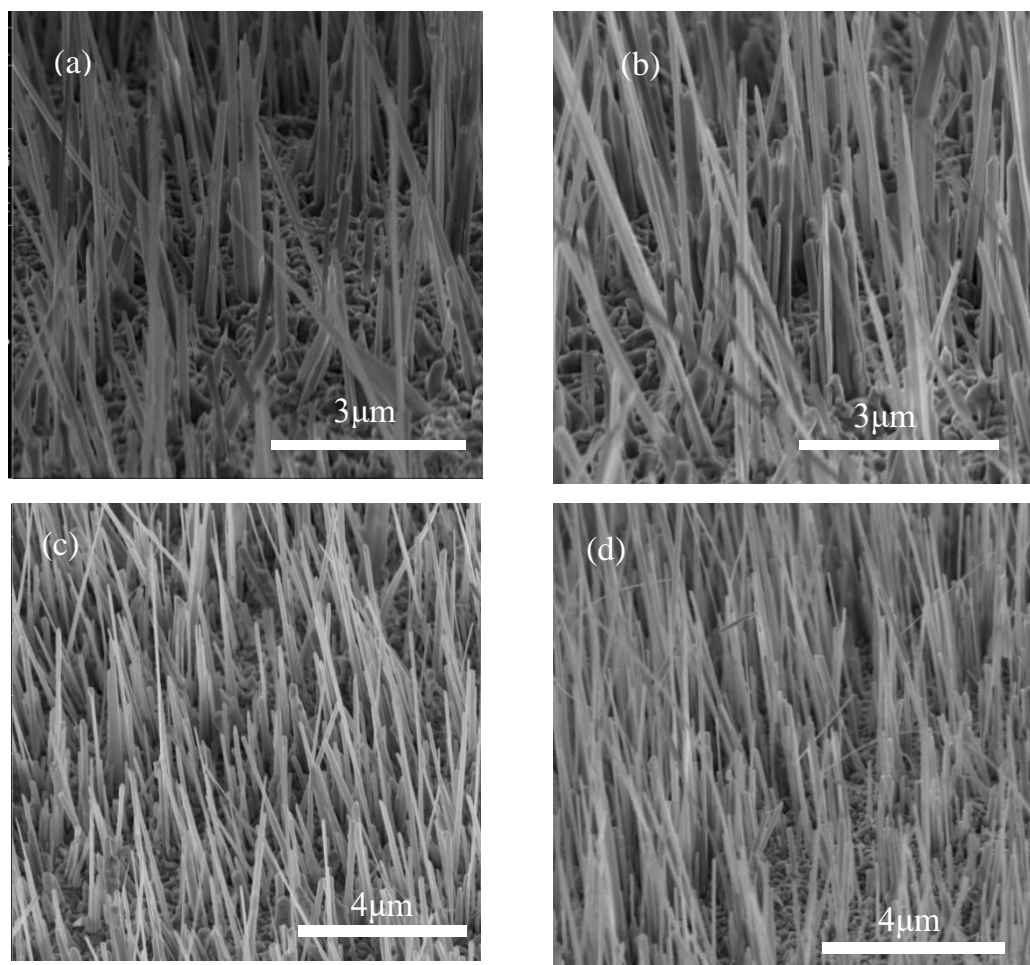


**Hình 5.1:** Phổ Raman của dây nano CuO được chế tạo bằng quá trình oxi hóa nhiệt ở  $500\text{ }^\circ\text{C}$  trong các thời gian ủ khác nhau.

Khi tăng thời gian ủ, các đỉnh Raman đặc trưng của  $\text{Cu}_2\text{O}$  biến mất. Thực tế này có thể được giải thích rằng sự phát triển của các dây nano CuO dài hơn ở mật độ cao hơn đã ngăn cản tia laser đến lớp  $\text{Cu}_2\text{O}$  bên dưới. Đồng thời, đỉnh ở  $292\text{ cm}^{-1}$  trở nên hẹp hơn và cường độ tương đối giữa đỉnh  $A_{1g}^1$  và  $B_{1g}^1$  của CuO cao hơn. Những kết quả này có thể gợi ý rằng tỷ lệ hình dạng (chiều dài/đường kính) của dây nano CuO trở nên lớn hơn ở thời gian ủ lâu hơn [119,123] hay nói cách khác, việc kéo dài thời gian ủ sẽ dẫn đến việc hình thành các dây nano dài hơn.

Hình ảnh SEM của các dây nano CuO được chế tạo với các thời gian ủ khác nhau được thể hiện trong Hình 5.2. Khi thời gian ủ là 30 phút hoặc 60 phút, ta có thể quan sát thấy một số vùng không có dây nano. Khi tăng thời gian ủ lên 120 phút, các dây nano được phát triển ở mật độ cao trong khi hướng ưu tiên vuông góc với đế vẫn

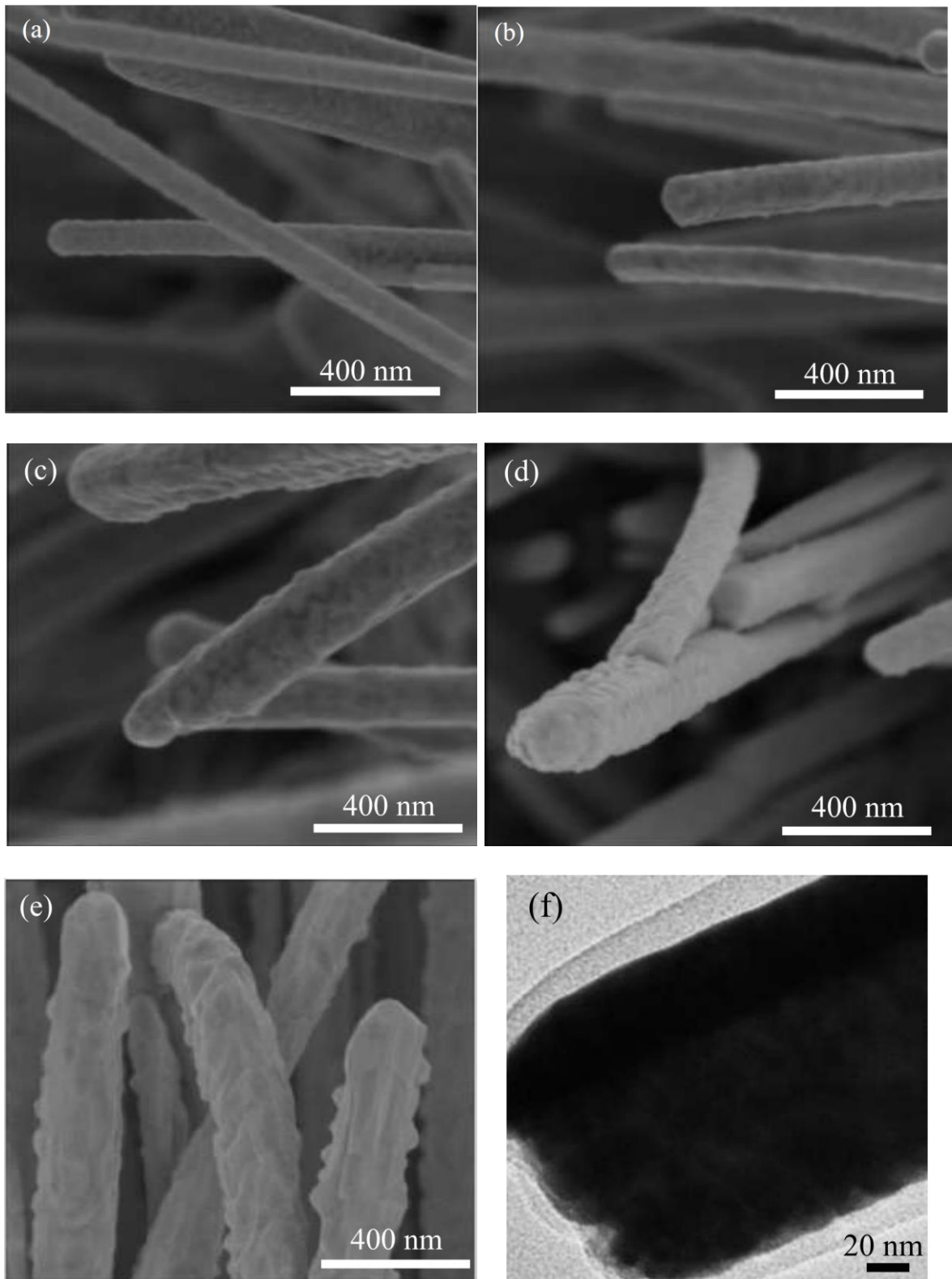
được duy trì tốt. Khi thời gian ủ tăng thêm đến 150 phút, chúng ta thu được các dây nano dài hơn nhưng một số dây nano có xu hướng bị uốn cong, điều này làm suy giảm sự định hướng của các dây nano. Kết quả cho thấy rằng thời gian ủ 120 phút cho ra các sản phẩm có chất lượng tốt nhất với mật độ cao, kích thước và hình thái đồng nhất, định hướng ưu tiên tốt.



**Hình 5.2:** Ảnh SEM của dây nano CuO được ủ ở 500°C trong: a) 30 phút, b) 60 phút, c) 120 phút, d) 150 phút

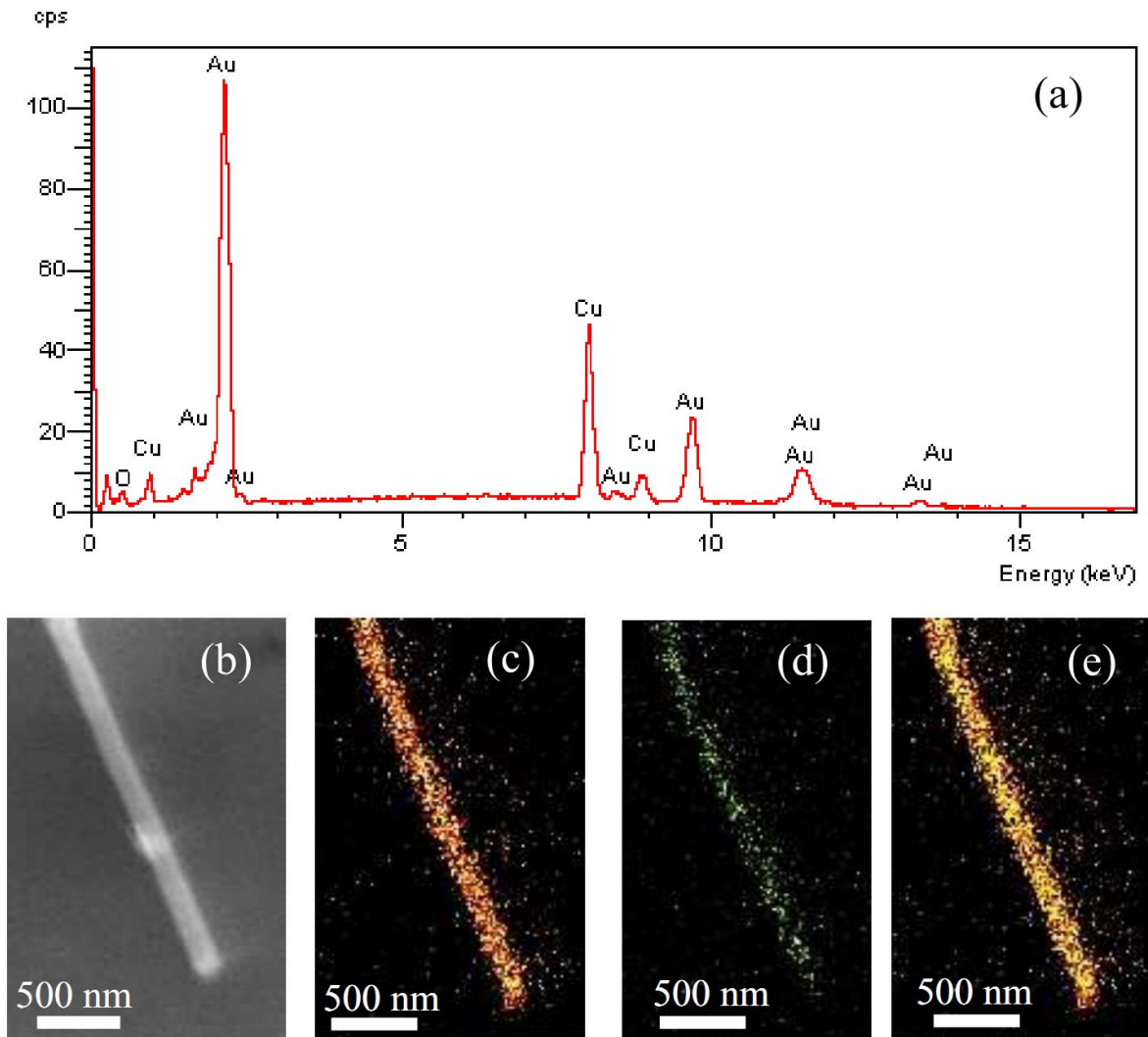
## 5.2. Kết quả nghiên cứu cấu trúc lõi/vỏ CuO/Au

Các dây nano CuO đã được chế tạo với thời gian ủ 120 phút sau đó phun xạ vàng để tạo thành cấu trúc lõi/vỏ. Hình 5.3 cho thấy ảnh SEM của các dây nano CuO ở 500 °C trong 120 phút được phủ Au có độ dày khác nhau.



**Hình 5.3:** Ảnh SEM của các dây nano CuO được chế tạo ở 500°C trong 120 phút được phủ Au có độ dày khác nhau: a) 20 nm; b) 40 nm; c) 80 nm; d) 160 nm và e) 240 nm và f) Hình ảnh HRTEM của dây nano lõi/vỏ CuO/Au.

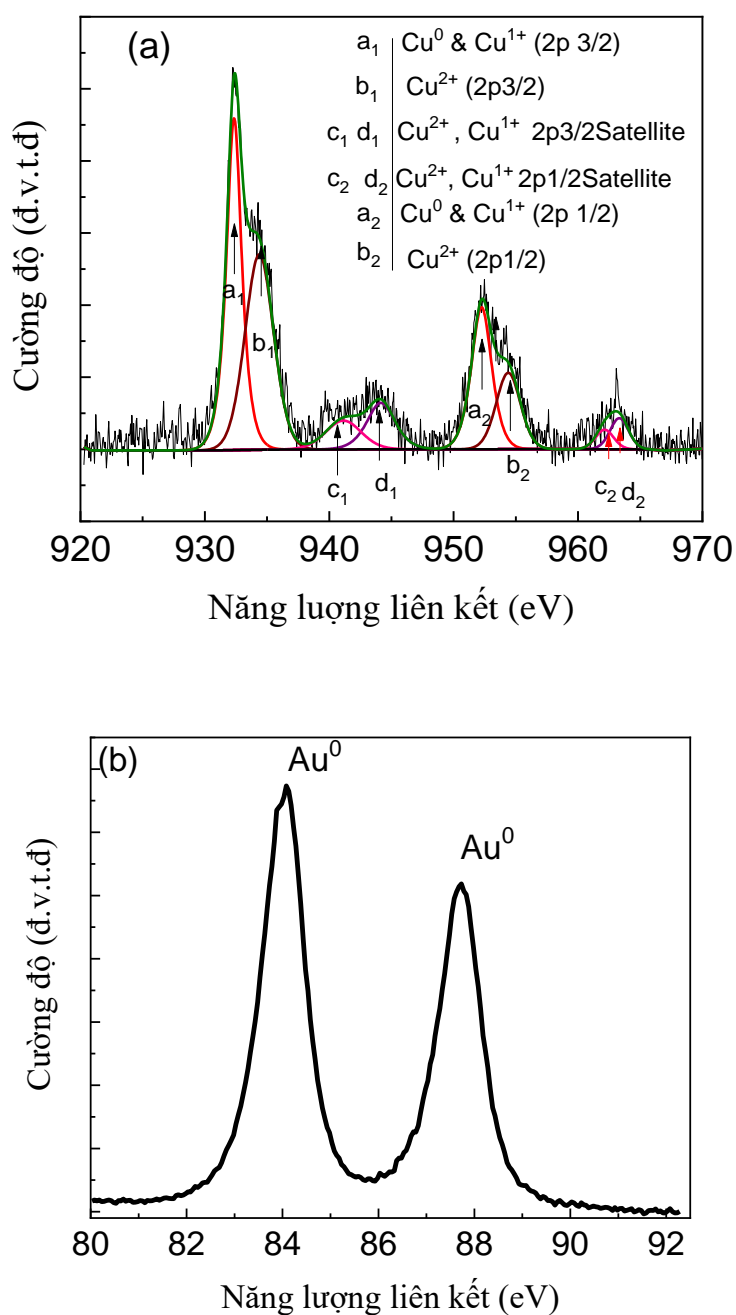
Hướng ưu tiên của các dây nano được duy trì sau quá trình phún xạ. Hình ảnh HRTEM của dây nano lõi/vỏ CuO/Au (Hình 5.3f) cho thấy rõ ràng cấu trúc lõi/vỏ của sản phẩm nano.



**Hình 5.4:** Phổ EDS của dây nano CuO/Au được chế tạo với độ dày vỏ 20 nm (a); ảnh mapping thành phần nguyên tố của dây nano vỏ lõi CuO/Au được chế tạo với độ dày vỏ 20 nm: (b) ảnh hiển vi điện tử quét của dây nano vỏ lõi, ảnh phân bố nguyên tố của (c) Au, (d) nguyên tố Cu và (e) ảnh chồng chập sự phân bố của các nguyên tố Cu và Au.

Thành phần của dây nano CuO/Au đã được nghiên cứu thêm bằng phép đo EDS như trong Hình 5.4a. Kết quả EDS cho thấy dây nano CuO/Au thu được chỉ bao gồm các nguyên tố Cu, O và Au. Hình 5.4(b, c, d, e) là kết quả đo phân bố nguyên tố

bằng phương pháp quang phổ tán sắc năng lượng kết hợp với kính hiển vi điện tử quét của dây nano CuO/Au. Kết quả cho thấy Au xuất hiện phân bố trên bề mặt và Cu chủ yếu nằm trong lõi. Hình ảnh chồng chập cũng cho thấy sự hiện diện của Au trong vỏ của dây nano.



**Hình 5.5:** Phổ XPS của dây nano CuO/Au: (a) phổ Cu2p và (b) phổ Au4f

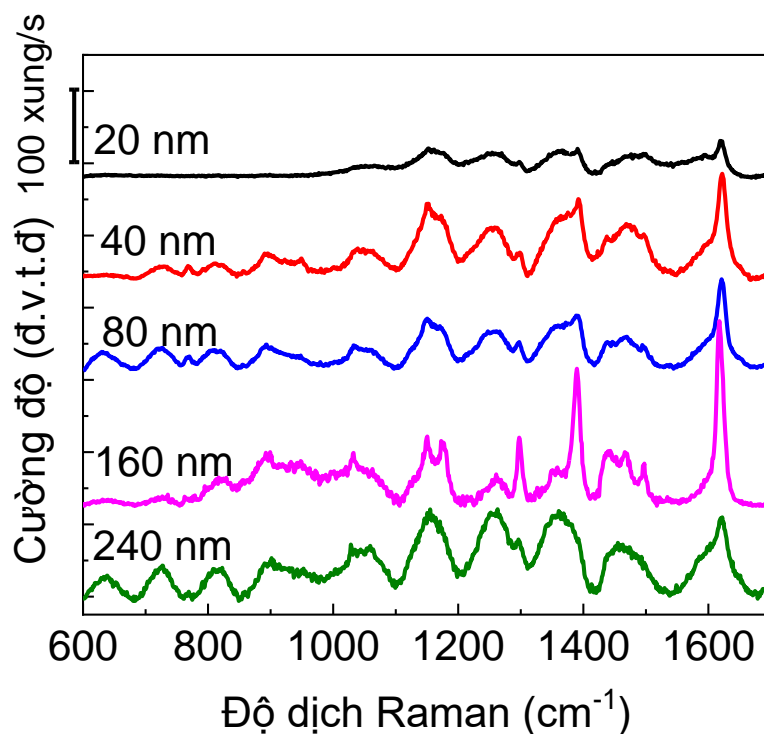
Hình 5.5a cho thấy phổ XPS của các dây nano CuO/Au. Kết quả khớp tách đỉnh cho thấy rằng tín hiệu Cu<sub>2p</sub> chủ yếu ở trạng thái Cu<sup>2+</sup> với sự hiện diện của một phần nhỏ của các trạng thái khử Cu<sup>+</sup> và Cu không bị oxi hóa. Trong khi tín hiệu của Cu<sup>+</sup> là kết quả từ lớp Cu<sub>2</sub>O được hình thành ở giai đoạn phát triển ban đầu như đã thảo luận trong nghiên cứu trước của chúng tôi [123], tín hiệu Cu đến từ đế. Trạng thái oxi hóa của Au trong các dây nano CuO/Au đã chế tạo cũng được nghiên cứu bằng phép phân tích XPS (Hình 5.5b). Hai đỉnh đặc trưng của vàng được quan sát thấy: đỉnh Au 4f<sub>7/2</sub> ở 84,0 eV và đỉnh Au 4f<sub>5/2</sub> ở 87,8 eV. Không có đỉnh nào khác có thể được phân tách. Các vị trí đỉnh như trên phù hợp tốt với các giá trị tiêu chuẩn của Au kim loại dạng khối. Kết quả XPS cho thấy rằng quá trình phún xạ chuyển Au một cách hiệu quả từ bia vàng sang vỏ nano trong dây nano CuO/Au trong khi vẫn duy trì trạng thái kim loại của nó. Trạng thái kim loại rất quan trọng đối với hoạt tính SERS của dây nano CuO/Au.

### 5.3. Khả năng tăng cường Raman của dây nano lõi/vỏ CuO/Au

Để chứng minh hoạt tính SERS của các mẫu dây nano CuO/Au, MB được sử dụng làm chất phân tích Raman. Mẫu có độ dày vỏ 160 nm đã được chọn để khảo sát chi tiết vì độ tăng cường cao nhất của nó đối với cùng nồng độ chất phân tích như trong Hình 5.6. Gần đây, các cấu trúc nano dị thể khác nhau đã được phát triển như một loại đế SERS kiểu mới nhờ những ưu điểm của chúng so với cấu trúc nano kim loại. Trong hầu hết các bài báo, tác giả đã báo cáo về sự tăng cường tín hiệu SERS của vật liệu nano bán dẫn và kim loại quý so với các thành phần riêng lẻ. Việc tăng cường một phần là kết quả của sự phân tách các cặp electron - lỗ trống tại bề mặt phân cách của các cấu trúc dị thể cũng như sự truyền điện tích giữa các chất phân tích và đế SERS như đã được Zhou và cộng sự thảo luận chi tiết. Đối với chuyển tiếp dị thể của nano Molybdenum Oxit / Tungsten Oxit [111], TiO<sub>2</sub> pha tạp Ag/Ag [65] và Hsieh cho vật liệu nanocomposite Ag/CuO [108].

Trong khuôn khổ luận án, tôi cũng tin rằng sự truyền điện tích giữa lõi CuO và vỏ vàng cũng đóng góp một phần vào việc tăng cường tín hiệu Raman. Quá trình truyền điện tích như vậy có thể tạo ra một trường điện từ cục bộ mạnh tại mặt phân

cách và dẫn đến tăng cường Raman hiệu quả. Tuy nhiên, nếu lớp vỏ quá dày, ảnh hưởng của trường điện từ như vậy tại bề mặt phân cách sẽ mất dần do chất phân tích nằm ở xa trường tăng cường này. Điều này giải thích cho sự tồn tại của một độ dày tối ưu như được quan sát.

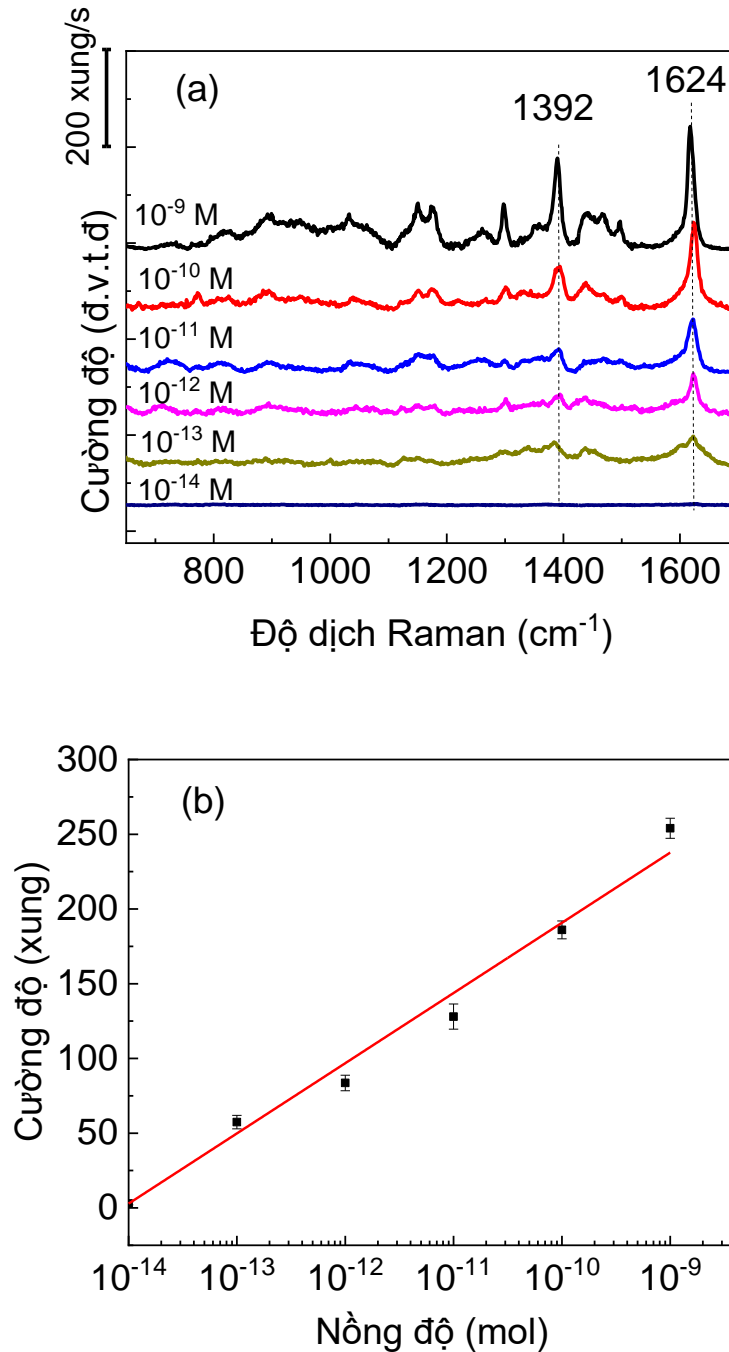


**Hình 5.6:** Phổ Raman của MB  $10^{-9}$  M đo trên các dây nano lõi/vỏ CuO/Au có độ dày vỏ khác nhau.

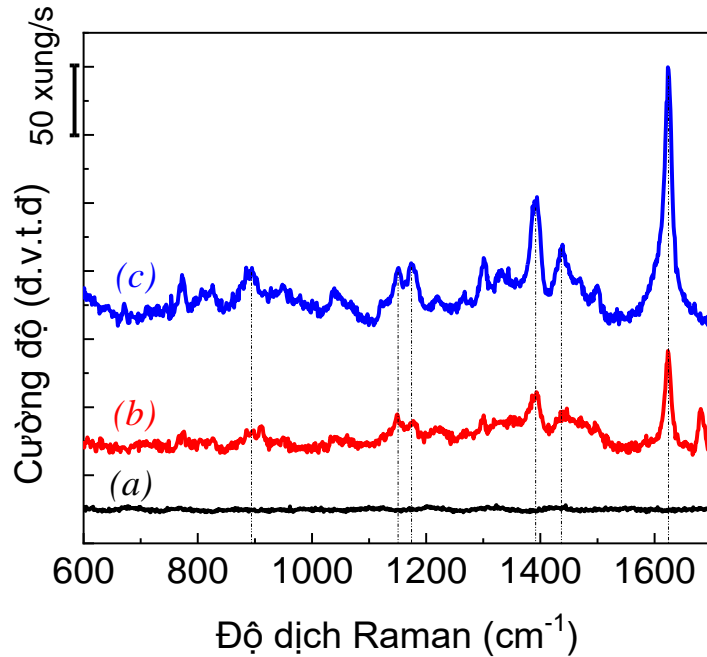
Hình 5.7a cho thấy phổ Raman của MB với nồng độ từ  $10^{-14}$  M đến  $10^{-9}$  M nhỏ trên dây nano CuO/Au. Như thể hiện trong Hình 5.7a, ngay cả ở nồng độ cực thấp ( $10^{-13}$  M), các đỉnh đặc trưng của MB vẫn có thể được quan sát rõ ràng ở 1624 và 1392  $\text{cm}^{-1}$ . Kết quả cho thấy để SERS trên cơ sở dây nano CuO/Au có thể đóng vai trò như để SERS với độ nhạy cao. Nghiên cứu sự phụ thuộc của cường độ SERS vào nồng độ MB cũng đã được thực hiện. Sự thay đổi cường độ Raman của đỉnh tại 1624  $\text{cm}^{-1}$  cho thấy sự phụ thuộc tuyến tính vào log nồng độ MB trong khoảng đo được với hệ số tương quan tốt là  $R^2 = 0,98$  như trong Hình 5.7b. Kết quả cho thấy mối tương quan tốt giữa cường độ SERS và nồng độ MB. Đường cong khớp dữ liệu



thực nghiệm thu được là:  $y = 47,0x + 661$ . Giới hạn phát hiện (LOD), là nồng độ tại đó tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu bằng 3 [17,112], là  $7.10^{-14}$  M.



**Hình 5.7:** a) Phổ Raman của MB có nồng độ khác nhau đo trên các dây nano CuO/Au và b) Đường chuẩn trong đó cường độ đỉnh đo ở  $1624\text{ cm}^{-1}$  được vẽ biểu đồ so với nồng độ logarit của MB. Các thanh sai số được tính toán từ 10 phép đo khác nhau.



**Hình 5.8:** Phổ Raman của a)  $10^{-10}M$  MB nhỏ trên dây nano CuO, b)  $10^{-3} M$  MB trên dây nano CuO, c)  $10^{-10} M$  MB trên dây nano CuO/Au

Hệ số tăng cường (EF) thường được sử dụng để đánh giá hiệu suất SERS. Giá trị thực nghiệm của EF được định nghĩa là:

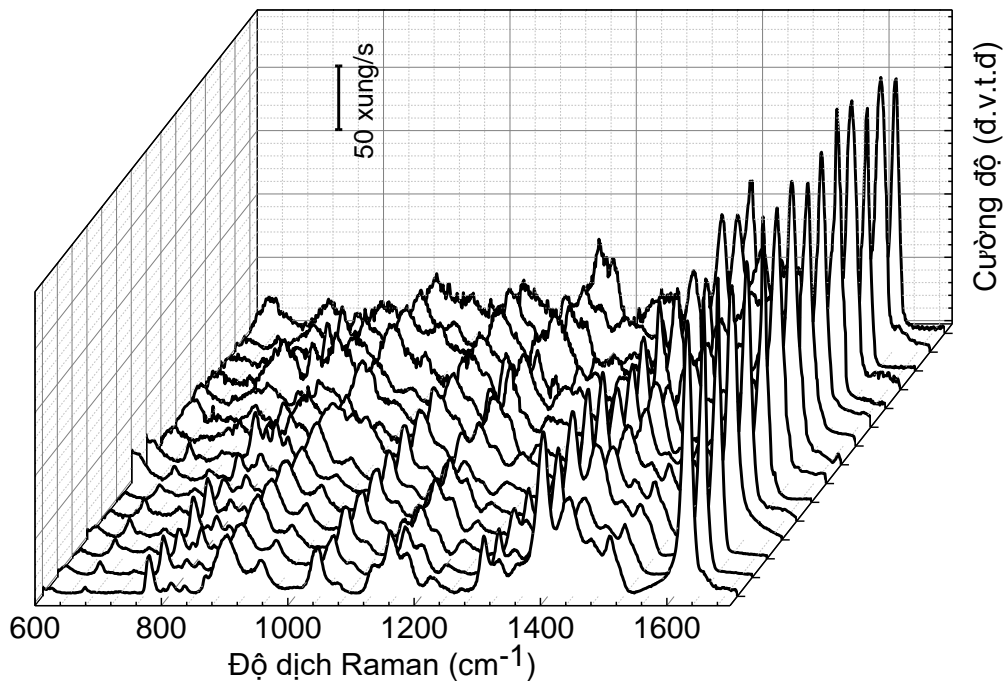
$$EF = \frac{I_{SERS}}{I_{Normal}} \cdot \frac{N_{Normal}}{N_{SERS}}$$

trong đó,  $I_{SERS}$  và  $I_{Normal}$  là các cường độ Raman chuẩn hóa được đo khi có và không sử dụng để SERS,  $N_{Normal}$  và  $N_{SERS}$  là số lượng các phân tử được kích thích bởi tia laser trong hai trường hợp khi không có và có sử dụng để SERS. Trong trường hợp này, để so sánh, MB được nhỏ vào mẫu dây nano CuO không phủ Au được chuẩn bị ở cùng điều kiện. Do hình thái tương tự của mẫu SERS dây nano CuO/Au và các dây nano CuO làm mẫu đối chứng, nên một cách thuận tiện ta có thể thay thế số lượng phân tử chất thử bằng nồng độ MB tương ứng. Trong tất cả các phép đo Raman, thể tích chất phân tích giống nhau đã được sử dụng và do đó EF có thể được tính bằng công thức:

$$EF = \frac{I_{SERS}}{I_{Normal}} \cdot \frac{C_{Normal}}{C_{SERS}}$$

trong đó,  $C_{\text{Normal}}$  là nồng độ của dung dịch MB nhỏ trên mẫu dây nano CuO ( $10^{-3}$  M),  $C_{\text{SERS}}$  là nồng độ của dung dịch MB nhỏ trên đế SERS ( $10^{-10}$  M).

Cần lưu ý rằng nồng độ MB ( $10^{-3}$  M) cao hơn nhiều trong mẫu đối chứng do giới hạn về cường độ Raman khi không được tăng cường. Như thể hiện trong Hình 5.8, không có tín hiệu Raman nào thu được khi nhỏ MB  $10^{-10}$  M trên các dây nano CuO do tiết diện tán xạ Raman nhỏ của MB. Các đỉnh Raman rõ ràng của MB được quan sát thấy khi đo trên dây nano CuO/Au. EF thực nghiệm ước tính cho đỉnh mạnh nhất ở  $1624\text{ cm}^{-1}$  là  $2 \times 10^7$  đối với dung dịch  $10^{-10}$  M. Hệ số tăng cường cao như vậy là cực kỳ quan trọng để phát hiện các chất ở nồng độ thấp.



**Hình 5.9:** Phổ SERS của MB ở nồng độ  $10^{-10}$  M được đo tại 15 điểm khác nhau trên dây nano CuO/Au.

Tính đồng đều của đế SERS là thông số quan trọng để đánh giá độ tin cậy của phép đo SERS. Phổ Raman  $10^{-10}$  M MB được đo tại 15 điểm ngẫu nhiên khác nhau trên đế SERS trên dây nano CuO/Au được trình bày trong Hình 5.9. Các đỉnh đặc trưng của MB xuất hiện trong tất cả các phổ. Độ lệch chuẩn tương đối nhỏ (RSD) là 8,3% và 11,52% thu được đối với các đỉnh mạnh nhất tại  $1624$  và  $1392\text{ cm}^{-1}$ . Các giá

trị này có thể so sánh với RSD của đế SERS chất lượng cao được báo cáo bởi các nhóm khác [17,112]. Các giá trị RSD nhỏ cho thấy rằng các dây nano CuO/Au có thể được sử dụng làm đế SERS đáng tin cậy với độ đồng nhất cao.

Khả năng tăng cường Raman tốt của đế SERS dựa trên dây nano CuO/Au là do sự kết hợp của một số yếu tố. Đầu tiên, sự phân bố của vỏ nano trong 3 chiều được kỳ vọng sẽ cung cấp nhiều điểm nóng hơn để tăng cường SERS [7] so với đế SERS thông thường, nơi các hạt nano kim loại quý được phân bố trên bề mặt 2D phẳng. Thứ hai, sự truyền điện tích xảy ra tại mặt phân cách của chất bán dẫn CuO và kim loại Au có thể tạo ra một vùng tăng cường điện từ để góp phần làm tăng độ lớn tín hiệu Raman. Công thoát của Au là  $\sim 5,1$  eV [91], gần với giá trị mức Fermi của CuO ( $\sim 5.3$  eV) [95]. Do đó, các electron sẽ chuyển từ Au sang CuO cho đến khi hai mức Fermi thẳng hàng và đạt được trạng thái cân bằng. Sự phân bố lại điện tích như vậy sẽ tạo thành một chuyển tiếp tại mặt phân cách với điện tích dương ở phía Au và điện tích âm ở phía CuO. Đến lượt mình, điện trường cảm ứng sẽ tạo ra cường độ SERS lớn. Cơ chế phân cực cảm ứng do chuyển điện tích đối với SERS cũng được quan sát thấy trong một số hệ bán dẫn/kim loại quý như: ZnO/Au [97], ZnO/Ag [73], Cu<sub>2</sub>O/Ag, Cu<sub>2</sub>O/Au [110].

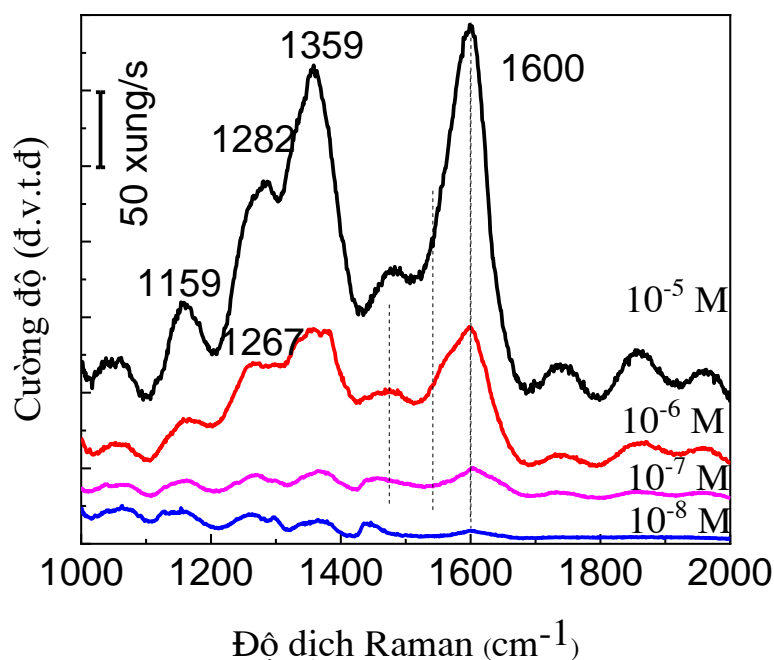
#### **5.4. Sử dụng đế SERS đã chế tạo nghiên cứu định hướng ứng dụng trong y sinh và môi trường**

##### **5.4.1. Khảo sát tăng cường Raman của Amoxicillin trên dây nano CuO/Au**

Hình 5.10 thể hiện kết quả khảo sát AMX từ nồng độ  $10^{-5}$  M đến  $10^{-8}$  M trên đế SERS. Cường độ đỉnh phụ thuộc vào nồng độ dung dịch AMX, cụ thể nồng độ AMX càng thấp thì cường độ đỉnh đặc trưng càng giảm. Các đỉnh đặc trưng 1159, 1267, 1359, 1600  $\text{cm}^{-1}$  ứng với các mode dao động được gán cụ thể như được trình bày trong Bảng 5.1.

Đế SERS đã chế tạo có độ nhạy cao, phát hiện được AMX ở nồng độ thấp  $10^{-8}$  M (3,65  $\mu\text{g/L}$ ) đồng thời các phổ thu được đồng đều và có độ lặp tốt. Giới hạn phát hiện này hoàn toàn đáp ứng được nhu cầu phân tích dư lượng kháng sinh trong sữa

theo tiêu chuẩn Việt Nam là 4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  [130], thấp hơn nhiều so với một số công trình nghiên cứu khác chẳng hạn: 1000  $\mu\text{g}/\text{L}$  [131], 0,224  $\mu\text{M}$  [93].



**Hình 5.10:** Phổ Raman của Amoxicillin  $10^{-5}$  -  $10^{-8}$  M trên đế CuO/Au (dây Cu nung ở  $500^{\circ}\text{C}$  trong 2h sau đó phún xạ Au với độ dày 160 nm)

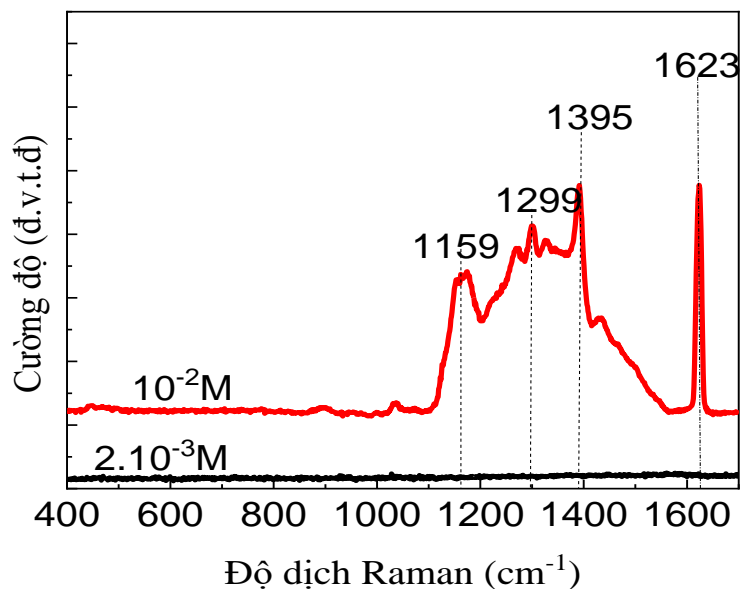
**Bảng 5.1:** Các đỉnh đặc trưng của AMX thu được trong khảo sát hiệu ứng tăng cường Raman trên mẫu chuẩn

Độ dịch Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tính toán theo lý thuyết ( $\text{cm}^{-1}$ ) [3]	Các mode Raman tương ứng
1159	1159	$\delta(\text{CH ring2}) + \delta(\text{O25H}) + \delta(\text{CH}) + \delta(\text{N19H}_2)$
1267	1259	$\nu(\text{C24OH}) + \delta(\text{CH ring2})$
1359	1374	$\tau(\text{N19H}_2) + \delta(\text{C16H})$
1600	1610	$\nu(\text{CC ring2}) + \delta(\text{N19H})$

Chú thích:  $\delta$  – uốn cong, ring 2 – vòng benzen,  $\nu$  – dẫn ra,  $\tau$  – xoắn

#### 5.4.2. *Khảo sát tăng cường Raman của glucose trên dây nano CuO/Au*

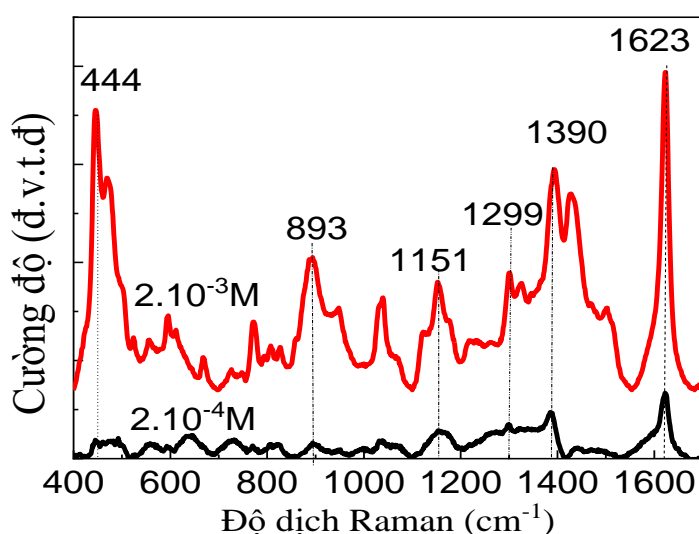
Việc nghiên cứu đo glucose bằng tán xạ Raman tăng cường đã được thực hiện bởi một số nhà khoa học trên thế giới. Tuy nhiên, phép đo Raman tăng cường đối với glucose có một số nhược điểm chính là: tín hiệu Raman của glucose yếu do tiết diện tán xạ nhỏ, glucose bám dính rất kém trên bề mặt kim loại. Để khắc phục nhược điểm này, một số nhóm đã đề xuất sử dụng một số chất liên kết để cải thiện độ bám dính của glucose trên đế kim loại. Tuy nhiên, việc sử dụng các chất liên kết như vậy lại mang đến một số điểm bất lợi: phổ Raman thu được sẽ có thêm tín hiệu của chất liên kết và làm ảnh hưởng đến tín hiệu Raman của glucose. Ngoài ra, chính các chất liên kết này sẽ chiếm 1 phần vùng không gian tăng cường Raman (hot spot) và làm giảm hiệu quả của đế Raman. Gần đây, các nhà khoa học đã phát triển một kỹ thuật kết hợp tán xạ Raman tăng cường và quá trình điện hóa để tăng cường độ nhạy của phép đo SERS. Phương pháp điện hóa kết hợp tán xạ Raman tăng cường bề mặt đã cho các phổ có cường độ cao hơn so với phổ SERS bình thường lên đến hàng chục lần và có thể được thực hiện bằng cách sử dụng các thiết bị rẻ tiền và di động.



**Hình 5.11:** *Phổ Raman của glucose trên dây nano CuO/Au khi không sử dụng quá trình điện hóa*

Bước đầu, tôi nhỏ trực tiếp glucose trên dây nano CuO/Au và khảo sát nồng độ glucose như trên Hình 5.11. Phổ SERS của glucose có thể thu được rõ ràng khi được đo ở nồng độ  $10^{-2}$  M với các đỉnh phổ đặc trưng tại  $1159\text{ cm}^{-1}$ ,  $1299\text{ cm}^{-1}$ ,  $1395\text{ cm}^{-1}$ ,  $1623\text{ cm}^{-1}$ .

Để đo glucose ở nồng độ thấp hơn mà không phải sử dụng chất kết dính, phương pháp điện hóa và Raman tăng cường bề mặt đã được thực hiện. Hình 5.12 cho thấy phổ Raman của glucose đo trên đế CuO/Au sau khi sử dụng đế CuO/Au làm điện cực trong quá trình điện hóa dung dịch glucose.



**Hình 5. 12:** Phổ Raman của glucose trên dây nano CuO/Au kết hợp điện hóa

Cường độ đỉnh Raman đặc trưng của glucose rất rõ ràng khi kết hợp điện hóa, có thể phát hiện glucose tại nồng độ thấp là  $2.10^{-4}$  M. Khi điện hóa dung dịch glucose với điện cực làm việc là CuO/Au đã cho phép đo được glucose nồng độ thấp hơn gần 100 lần so với khi không điện hóa. Ngoài ra, khi sử dụng phương pháp điện hóa kết hợp Raman tăng cường, xuất hiện nhiều đỉnh của glucose như:  $444\text{ cm}^{-1}$ ,  $893\text{ cm}^{-1}$ ... mà không thể quan sát được khi đo trực tiếp glucose trên đế SERS. Như vậy, trong phép đo điện hóa, điện trường đã giúp các phân tử glucose tập trung rất tốt vào dây nano CuO/Au và khi kết hợp điện hóa đã khắc phục được nhược điểm glucose khó bám dính trên bề mặt kim loại ở phép đo Raman thông thường. So sánh về khả năng

phát hiện glucose được báo cáo bởi các nhóm nghiên cứu trong nước và quốc tế được thể hiện trên Bảng 5. 2.

**Bảng 5. 2:** So sánh ngưỡng phát hiện nồng độ glucose của một số công bố

STT	Nhóm nghiên cứu	Phương pháp	Ngưỡng phát hiện glucose
1	Mai Hồng Hạnh [45]	Huỳnh quang	$10^{-3}$ M
2	Yonzon [19]	Tán xạ Raman tăng cường	$25.10^{-3}$ M – $10^{-3}$ M
3	Daejong Yang [27]	Tán xạ Raman tăng cường	$3.10^{-2}$ M – $10^{-4}$ M
5	Nghiên cứu này	Tán xạ Raman tăng cường	$10^{-2}$ M
6	Nghiên cứu này	Kết hợp điện hóa và tán xạ Raman tăng cường	$2.10^{-4}$ M

## Kết luận chương 5

Tôi đã đề xuất một phương pháp thuận tiện kết hợp quá trình oxi hóa nhiệt và phun xạ để chế tạo đế SERS hoạt động dựa trên dây nano lõi/vỏ CuO/Au độ đồng đều cao và định hướng tốt. Các dây nano CuO/Au đã được chế tạo có thể dùng làm đế SERS có độ nhạy cao. Ở độ dày tối ưu của vỏ Au là 160 nm, các dây nano CuO/Au cho phép phát hiện MB ở nồng độ rất thấp  $10^{-13}$  M. Phương pháp này cho phép tạo ra một công cụ đáng tin cậy, hứa hẹn để phát hiện các chất ở nồng độ vết cho các ứng dụng trong lĩnh vực y sinh, môi trường.

Các đế đã chế tạo cho phép nhận biết nồng độ AMX thấp nhất là  $10^{-8}$  M (3,65  $\mu\text{g/L}$ ) với mẫu chuẩn thấp hơn so với lượng AMX tối đa cho phép trong sữa bò (4  $\mu\text{g/kg}$ ), thấp hơn 13 lần đối với lượng tối đa cho phép trong thịt, gan, thận, mỡ của trâu, bò, lợn, cừu (50  $\mu\text{g/kg}$ ) [130]. Các kết quả nghiên cứu cho thấy các đế SERS trên cơ sở CuO/Au có khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như y sinh, an toàn thực phẩm.



Sử dụng phương pháp điện hóa và Raman tăng cường bề mặt trên dây nano CuO/Au có thể nhận biết được glucose ở nồng độ thấp  $2.10^{-4}$  M, mở ra tiềm năng định hướng ứng dụng y sinh trong tương lai.

## KẾT LUẬN

Luận án tập trung nghiên cứu phát triển một số loại đế Raman tăng cường bề mặt cũng như làm sáng tỏ mối liên hệ giữa hình thái, cấu trúc và một số tính chất của vật liệu. Cụ thể, luận án thu được một số kết quả khoa học quan trọng sau:

1. Các cấu trúc nano vàng có hình thái khác nhau được tổng hợp bằng quá trình xử lý nhiệt, các màng mỏng vàng chế tạo bằng phương pháp phún xạ trên đế kính và màng ZnO. Bằng cách thay đổi thời gian phún xạ, hình dạng và khoảng cách giữa các cấu trúc nano cạnh nhau có thể được kiểm soát. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy rằng hình dạng của các cấu trúc nano Au thu được có ảnh hưởng lớn đến khả năng tăng cường Raman của vật liệu đã chế tạo. Thời gian phún xạ tối ưu ở 40 s dẫn đến sự hình thành của các cấu trúc nano có hình dạng phức tạp với khả năng tăng cường cao nhất và cho phép phát hiện MB ở nồng độ thấp  $10^{-10}$  M. Quá trình chế tạo dễ dàng và không sử dụng chất hoạt động bề mặt nào cho phép tạo ra các sản phẩm có tính chất bề mặt tốt. Do đó, các đế SERS trên cơ sở cấu trúc nano vàng trở thành một công cụ hiệu quả để xác định các chất vi lượng ở nồng độ thấp, có tiềm năng định hướng ứng dụng thực tế.

2. Thanh nano ZnO/Au đã được chế tạo thành công bằng sự kết hợp của phương pháp thủy nhiệt đơn giản hỗ trợ bởi hiệu ứng galvanic và phương pháp phún xạ. Ở điều kiện tối ưu: vật liệu làm điện cực là Al, thời gian thủy nhiệt là 3 h, nhiệt độ thủy nhiệt ở 90 °C, nồng độ  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  0,8 M, các thanh nano ZnO thu được có hình dạng đồng đều, định hướng tốt. Kết quả nghiên cứu cho thấy việc đính các hạt nano Au trên thanh nano ZnO giúp tăng cường đồng thời khả năng phát quang và tăng cường tán xạ Raman trên bề mặt. Diện tích bề mặt cao của thanh nano giúp tối đa hóa số lượng các điểm nóng được tạo ra bởi các hạt nano Au được đính trên các thanh nano ZnO tạo ra khả năng tăng cường tán xạ Raman tốt, đồng thời làm tăng đặc tính quang xúc tác. Việc tăng cường đồng thời các đặc tính quang học này tạo ra một loại đế SERS có tác dụng tự làm sạch, mở ra khả năng nghiên cứu định lượng các chất ở nồng độ thấp dựa trên phép đo Raman.

3. Chúng tôi đã đề xuất một phương pháp thuận tiện kết hợp quá trình oxi hóa nhiệt và phún xạ để chế tạo đế SERS hoạt động dựa trên dây nano lõi/vỏ CuO/Au độ đồng đều cao và định hướng tốt. Ở độ dày tối ưu của vỏ Au là 160 nm, các dây nano CuO/Au cho phép phát hiện MB ở nồng độ rất thấp  $10^{-13}$  M. Các đế đã chế tạo cho phép nhận biết nồng độ AMX thấp nhất là  $10^{-8}$  M (3,65  $\mu\text{g/L}$ ) với mẫu chuẩn thấp hơn so với lượng AMX tối đa cho phép trong sữa bò (4  $\mu\text{g/kg}$ ), thấp hơn 13 lần đối với lượng tối đa cho phép trong thịt, gan, thận, mỡ của trâu, bò, lợn, cừu (50  $\mu\text{g/kg}$ ). Các kết quả nghiên cứu cho thấy các đế SERS trên cơ sở CuO/Au có khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như y sinh, an toàn thực phẩm. Sử dụng phương pháp điện hóa và Raman tăng cường bề mặt trên dây nano CuO/Au có thể nhận biết được glucose ở nồng độ thấp  $2 \cdot 10^{-4}$  M, mở ra tiềm năng định hướng ứng dụng y sinh trong tương lai. Các đế SERS đã chế tạo là một công cụ đáng tin cậy, hứa hẹn để phát hiện các chất ở nồng độ vết cho các ứng dụng trong lĩnh vực y sinh, môi trường.

## ĐỊNH HƯỚNG NGHIÊN CỨU

Trên cơ sở những kết quả luận án đã đạt được, nghiên cứu sinh tiếp tục nghiên cứu theo định hướng của đề tài trong thời gian tới, một số hướng nghiên cứu cụ thể:

- ✓ Nghiên cứu nâng cao độ nhạy của đế SERS trên cơ sở vật liệu composite CuO/kim loại quý đã chế tạo bằng quá trình ủ nhiệt.
- ✓ Nghiên cứu ứng dụng các đế đã chế tạo trong một số lĩnh vực thực tiễn, cụ thể như:
  - Phân tích hàm lượng kháng sinh trong sữa (~ppm).
  - Đo glucose ở nồng độ thấp ( $10^{-4} - 10^{-6}$  M), định hướng ứng dụng phát hiện bệnh tiểu đường thông qua xét nghiệm nước bọt.
  - Phân tích ô nhiễm phenol trong nước sinh hoạt (nồng độ cỡ 1ng/kg).

## DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

### Danh mục công bố trên tạp chí quốc tế uy tín

- (1) Quoc Khoa Doan, Manh Hong Nguyen, Cong Doanh Sai, Van Thanh Pham, Hong Hanh Mai, Nguyen Hai Pham, Thanh Cong Bach, Viet Tuyen Nguyen, Trong Tam Nguyen, Khac Hieu Ho, **Thi Ha Tran\***, Enhanced optical properties of ZnO nanorods decorated with gold nanoparticles for self-cleaning surface enhanced Raman applications, Applied Surface Science, 2020, Volume 505, 144593(1)-144593(7), Q1; IF = 6,707.
- (2) **Thi Ha Tran**, Thi Huyen Trang Nguyen, Manh Hong Nguyen, Nguyen Hai Pham, An Bang Ngac, Hanh Hong Mai, Van Thanh Pham, Thanh Binh Nguyen, Khac Hieu Ho, Trong Tam Nguyen, Viet Tuyen Nguyen, Synthesis of ZnO/Au nanorods for self cleaning applications, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2021, Vol.21, 1-5, IF = 1,354.
- (3) Thi Huyen Trang Nguyen, Thi Mai Anh Nguyen, Cong Doanh Sai, Thi Hai Yen Le, Thi Ngoc Anh Tran, Thanh Cong Bach, Van Vu Le, Nguyen Hai Pham, An Bang Ngac, Viet Tuyen Nguyen, **Thi Ha Tran\***, Efficient surface enhanced Raman scattering substrates based on complex gold nanostructures formed by annealing sputtered gold thin films, Optical Materials, 2021, 121,111488, Q2; IF= 3,754.
- (4) **Thi Ha Tran**, Thi Mai Anh Nguyen, Vu Phuong Thao Dao, Cong Doanh Sai, Thanh Cong Bach, Nguyen Hai Pham, An Bang Ngac, Van Thanh Pham, Thi Kim Chi Tran, Hyeonsik Cheong, Viet Tuyen Nguyen, Highly sensitive characteristic of surface enhanced Raman scattering for CuO/Au core/shell nanowires substrate, Ceramics International, 2022, Volume 48 (3) 3199-3205, Q1; IF = 5,532.
- (5) **Thi Ha Tran**, Thi Ngoc Anh Tran, Thanh Cong Bach, Cong Doanh Sai, Nguyen Hai Pham, Van Tan Tran, Thanh Binh Nguyen, Quang Hoa Nguyen, Van Thanh Pham, Quoc Khoa Doan, Viet Tuyen Nguyen, Effect of annealing on the properties

of transparent conducting Ag doped ZnO thin films prepared by r.f. magnetron sputtering method, Micro and Nanostructures, 2022, Vol. 166, 207219 Q2, IF = 3,22.

(\*): corresponding author

### **Danh mục công bố trên tạp chí quốc gia**

(1) **Tran Thi Ha**, Nguyen Manh Hong, Mai Hong Hanh, Pham Van Thanh, Sai Cong Doanh, Nguyen Thanh Binh, Pham Nguyen Hai, Nguyen Trong Tam, Ho Khac Hieu, Nguyen Viet Tuyen, Preparation of ZnO Nanoflowers for Surface Enhanced Raman Scattering Applications, VNU Journal of Science: Mathematics - Physics, Vol. 36, No. 1 (2020) 1-6.

(2) **Tran Thi Ha**, Nguyen Thi Huyen Trang, Bach Thanh Cong, Nguyen Thi Dieu Thu, Nguyen Thanh Binh, Nguyen Viet Tuyen, Pham Nguyen Hai, Effect of Annealing Temperature on Cu<sub>2</sub>O Thin Films Prepared by Thermal Oxidation Method, VNU Journal of Science: Mathematics – Physics, Vol. 36, No. 2 (2020) 31-36.

(3) Trần Thị Ngọc Anh, Hồ Khắc Hiếu, Nguyễn Thị Diệu Thu, Nguyễn Thị Hồng Hạnh, Trịnh Ngô Minh Thăng, Phạm Nguyễn Hải, Nguyễn Việt Tuyên, **Trần Thị Hà\***, Nghiên cứu cấu trúc của màng ZnO:Ag chế tạo bằng phương pháp phún xạ r.f. magnetron, Tạp chí Khoa học và công nghệ Đại học Duy Tân, 4(47) 2021, 32-36.

(4) **Tran Thi Ha**, Bach Thanh Cong, Pham Nguyen Hai, Nguyen Hoang, Ho Van Chinh, Bui Thu Huong, Nguyen Thuy Linh, Bui Truong Son, Tran Thi Quynh Hoa, Nguyen Viet Tuyen, Preparation of CuO nanorods by thermal oxidation in ozone ambient, VNU Journal of Science: Mathematics - Physics, Vol. 38, No. 2 (2022) 9-15.

### **Danh mục công bố tại hội nghị trong nước và quốc tế**

(1) **Thi Ha Tran**, Thi Huyen Trang Nguyen, Thanh Cong Bach, Nguyen Hai Pham, Cong Doanh Sai, Quang Hoa Nguyen, Trong Tam Nguyen, Khac Hieu Ho, Viet Tuyen Nguyen, Surface enhance raman scattering of methylene blue adsorbed on gold nanoparticles, Proceedings of the 4th International Workshop on Nanotechnology and Applications, IWNA Phan Thiet, Vietnam, pp 517-520.

- (2) **Thi Ha Tran**, Thi Huyen Trang Nguyen, Thanh Cong Bach, Nguyen Hai Pham, Cong Doanh Sai, Quang Hoa Nguyen, Trong Tam Nguyen, Khac Hieu Ho, Viet Tuyen Nguyen, Facile fabrication of gold nanoparticles by sputtering methods, Proceedings of the 4th International Workshop on Nanotechnology and Applications, IWNA Phan Thiet, Vietnam, pp 363-366.
- (3) Nguyễn Việt Tuyên, **Trần Thị Hà**, Phạm Nguyên Hải, Ngạc An Bang, Sái Công Doanh, Nguyễn Quang Hòa, Mai Hồng Hạnh, Phạm Văn Thành, Lê Văn Vũ, Lưu Mạnh Quỳnh, Nghiên cứu phát triển đế Raman tăng cường bề mặt bằng phương pháp vật lý, Hội nghị Khoa học Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, 2021.
- (4) **Trần Thị Hà**, Lưu Mạnh Quỳnh, Phạm Nguyên Hải, Nguyễn Việt Tuyên, Kết hợp phương pháp điện hóa và Raman tăng cường bề mặt trên cơ sở vật liệu nano CuO/Au để xác định glucose ở nồng độ thấp, Hội nghị Khoa học Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, 2021.
- (5) **Trần Thị Hà**, Bạch Thành Công, Phạm Nguyên Hải, Nguyễn Việt Tuyên, Nghiên cứu chế tạo và khả năng ứng dụng của thanh nano ZnO/Ag, Hội nghị Khoa học Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, 2021.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A.Asiani, V. Oroojpour (2011), “CO gas sensing of CuO nanostructures, synthesized by an assisted solvothermal wet chemical route”, *Phys. B Condens. Matter.* 406, 144-149. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.09.038>.
2. A. Axelevitch, B. Gorenstein, G. Golan, (2012), “Investigation of Optical Transmission in Thin Metal Films”, *Phys. Procedia.* 32, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.510>.
3. A. Bebu, L. Szabó, N. Leopold, C. Berindean, L. David, IR, Raman, (2011), “SERS and DFT study of amoxicillin”, *J. Mol. Struct.* 993, 52-56. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.11.067>.
4. A. Ceja-Fdez, T. López-Luke, A. Torres-Castro, D.A. Wheeler, J.Z. Zhang, E. De La Rosa, (2014), “Glucose detection using SERS with multi-branched gold nanostructures in aqueous medium”, *RSC Adv.* 4, 59233-59241. <https://doi.org/10.1039/c4ra11055b>.
5. A. Gaiardo, B. Fabbri, A. Giberti, V. Guidi, P. Bellutti, C. Malagù, M. Valt, G. Pepponi, S. Gherardi, G. Zonta, A. Martucci, M. Sturaro, N. Landini, (2016), “ZnO and Au/ZnO thin films: Room-temperature chemoresistive properties for gas sensing applications”, *Sensors Actuators, B Chem.* 237, 1085-1094. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.134>.
6. A. Vial, (2007), “Implementation of the critical points model in the recursive convolution method for modelling dispersive media with the finite-difference time domain method”, *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* 9 745-748. <https://doi.org/10.1088/1464-4258/9/7/029>.
7. A. Vincenzo, P. Roberto, F. Marco, M.M. Onofrio, I. Maria Antonia, (2017), “Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review”, *J. Phys. Condens. Matter.* 29 203002. <http://stacks.iop.org/0953-8984/29/i=20/a=203002>.
8. A.A. El-Bindary, S.M. El-Marsafy, A.A. El-Maddah, (2019), “Enhancement of the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles by silver doping for the



- degradation of AY99 contaminants”, *J. Mol. Struct.* 1191,76-84. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.04.064>.
9. A.E. Kandjani, M. Mohammadtaheri, A. Thakkar, S.K. Bhargava, V. Bansal, (2014), “Zinc oxide/silver nanoarrays as reusable SERS substrates with controllable “hot-spots” for highly reproducible molecular sensing”, *J. Colloid Interface Sci.* 436, 251-257. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.017>.
  10. A.V.K. N. L. Dmitruk, (2010), “Physical nature of anomalous optical transmission of thin absorptive corrugated films”, *Pis'ma v ZhETF.* 65, 201-202.
  11. B. Fabbri, A. Gaiardo, A. Giberti, V. Guidi, C. Malagù, A. Martucci, M. Sturaro, G. Zonta, S. Gherardi, P. Bernardoni, (2016), “Chemoresistive properties of photo-activated thin and thick ZnO films”, *Sensors Actuators, B Chem.* 222, 1251-1256. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.06.048>.
  12. C. Chen, H. He, Y. Lu, K. Wu, Z. Ye, (2013), “Surface passivation effect on the photoluminescence of ZnO nanorods”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5. 6354-6359. <https://doi.org/10.1021/am401418b>.
  13. C. Liu, M. Yang, J. Yu, F. Lei, Y. Wei, Q. Peng, C. Li, Z. Li, C. Zhang, B. Man, (2020), “Fast multiphase analysis: Self-separation of mixed solution by a wettability-controlled CuO@Ag SERS substrate and its applications in pollutant detection”, *Sensors Actuators, B Chem.* 307, 127663. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127663>.
  14. C. Srichan, M. Ekpanyapong, M. Horprathum, P. Eiamchai, N. Nuntawong, D. Phokharatkul, P. Danvirutai, E. Bohez, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, (2016), “Highly-Sensitive Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)-based chemical sensor using 3D graphene foam decorated with silver nanoparticles as SERS substrate”, *Sci. Rep.* 6 1-9. <https://doi.org/10.1038/srep23733>.
  15. C. Zhang, C. Li, J. Yu, S. Jiang, S. Xu, C. Yang, Y.J. Liu, X. Gao, A. Liu, B. Man, (2018), “SERS activated platform with three-dimensional hot spots and

- tunable nanometer gap”, *Sensors Actuators, B Chem.* 258, 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.080>.
16. C. Zhang, S.Z. Jiang, Y.Y. Huo, A.H. Liu, S.C. Xu, X.Y. Liu, Z.C. Sun, Y.Y. Xu, Z. Li, B.Y. Man, (2015), “SERS detection of R6G based on a novel graphene oxide/silver nanoparticles/silicon pyramid arrays structure”, *Opt. Express.* 23, 24811. <https://doi.org/10.1364/oe.23.024811>.
  17. C. Zhu, G. Meng, P. Zheng, Q. Huang, Z. Li, X. Hu, X. Wang, Z. Huang, F. Li, N. Wu, (2016), “A Hierarchically Ordered Array of Silver-Nanorod Bundles for Surface-Enhanced Raman Scattering Detection of Phenolic Pollutants”, *Adv. Mater.* 28, 4871-4876. <https://doi.org/10.1002/adma.201506251>.
  18. C.J. Yang, D.Y. Tsai, P.H. Chan, C.T. Wu, F.H. Lu, (2013), “Hydrothermal-galvanic couple synthesis of directionally oriented BaTiO<sub>3</sub> thin films on TiN-coated substrates”, *Thin Solid Films.* 542, 108-113. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.06.060>.
  19. C.R. Yonzon, O. Lyandres, N.C. Shah, J.A. Dieringer, R.P. Van Duyne, (2006), “Glucose sensing with surface-enhanced Raman spectroscopy”, *Top. Appl. Phys.* 103, 367-379. <https://doi.org/10.1007/11663898-19>.
  20. C.T.A. and T.C.D. Manh Cuong Nguyen, Truc Quynh Ngan Luong, Thi Thu Vu, (2022), “Synthesis of wool roll-like silver nanoflowers in anethanol/water mixture and their application to detect traces of the fungicide carbendazim by SERS technique”, *R. Society Chem.* 12, 11583-11590. <https://doi.org/10.1039/D1RA09286C>.
  21. C.W. Cheng, E.J. Sie, B. Liu, C.H.A. Huan, T.C. Sum, H.D. Sun, H.J. Fan, (2010), “Surface plasmon enhanced band edge luminescence of ZnO nanorods by capping Au nanoparticles”, *Appl. Phys. Lett.* 96, 1-4. <https://doi.org/10.1063/1.3323091>.
  22. D. Li, D.W. Li, Y. Li, J.S. Fossey, Y.T. Long, (2010), “Cyclic electroplating and stripping of silver on Au@SiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles for sensitive and

- recyclable substrate of surface-enhanced Raman scattering”, *J. Mater. Chem.* 20, 3688-3693. <https://doi.org/10.1039/b924865j>.
23. D. Qi, L. Lu, L. Wang, J. Zhang, (2014), “Improved SERS sensitivity on plasmon-free TiO<sub>2</sub> photonic microarray by enhancing light-matter coupling”, *J. Am. Chem. Soc.* 136 9886-9889. <https://doi.org/10.1021/ja5052632>.
  24. Wang, P. Schaaf, (2012), “Nanoporous gold nanoparticles”, *J. Mater. Chem.* 22, 5344-5348. <https://doi.org/10.1039/c2jm15727f>.
  25. D. Wang, R. Ji, P. Schaaf, (2011), “Formation of precise 2D Au particle arrays via thermally induced dewetting on pre-patterned substrates”, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2, 318-326. <https://doi.org/10.3762/bjnano.2.37>.
  26. D. Wu, J. Chen, Y. Ruan, K. Sun, K. Zhang, W. Xie, F. Xie, X. Zhao, X. Wang, (2018), “A novel sensitive and stable surface enhanced Raman scattering substrate based on a MoS<sub>2</sub> quantum dot/reduced graphene oxide hybrid system”, *J. Mater. Chem. C.* 6, 12547-12554. <https://doi.org/10.1039/c8tc05151h>.
  27. D. Yang, S. Afroosheh, J.O. Lee, H. Cho, S. Kumar, R.H. Siddique, V. Narasimhan, Y.Z. Yoon, A.T. Zayak, H. Choo, (2018), “Glucose Sensing Using Surface-Enhanced Raman-Mode Constraining”, *Anal. Chem.* 90, 14269-14278. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b03420>.
  28. D.A. Stuart, J.M. Yuen, N. Shah, O. Lyandres, C.R. Yonzon, M.R. Glucksberg, J.T. Walsh, R.P. Van Duyne, (2006), “In Vivo Glucose Measurement by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy”, *Anal. Chem.* 78, 7211-7215.
  29. D.L. Jeanmaire, R.P. VAN Duyne, (1977), “Surface Raman Spectroelectrochemistry Part1. Heterocyclic”, *J. Electroanal Chem.* 84, 1.
  30. E. Salim, S.R. Bobbara, A. Oraby, J.M. Nunzi, (2019), “Copper oxide nanoparticle doped bulk-heterojunction photovoltaic devices”, *Synth. Met.* 252 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.04.006>. [84]
  31. E. Satheeshkumar, J. Yang, (2014), “Photochemical decoration of silver nanoparticles on ZnO nanowires as a three-dimensional substrate for surface-

- enhanced Raman scattering measurement”, *J. Raman Spectrosc.* 45, 407–413. <https://doi.org/10.1002/jrs.4477>.
32. E. Smith, G. Dent, (2005), *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*, John Wiley & Sons, Ltd, England. <https://doi.org/10.1002/0470011831>.
  33. E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin, (2009), *Principle of Enhanced Raman Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam.
  34. F. Tian, F. Bonnier, A. Casey, A.E. Shanahan, H.J. Byrne, (2014), “Surface enhanced Raman scattering with gold nanoparticles: effect of particle shape”, *Anal. Methods.* 6, 9116-9123. <https://doi.org/10.1039/C4AY02112F>.
  35. G. Sinha, L.E. Depero, I. Alessandri, (2011), “Recyclable SERS substrates based on Au-Coated ZnO nanorods”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3, 2557-2563. <https://doi.org/10.1021/am200396n>.
  36. G. Yang, J. Nanda, B. Wang, G. Chen, D.T. Hallinan, (2017), “Self-Assembly of Large Gold Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9, 13457-13470. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01121>.
  37. G. Yang, S.J. Park, (2019), “Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review”, *Materials (Basel).* 12, 1177. <https://doi.org/10.3390/ma12071177>.
  38. G.N. Xiao, S.Q. Man, (2007), “Surface-enhanced Raman scattering of methylene blue adsorbed on cap-shaped silver nanoparticles”, *Chem. Phys. Lett.* 447, 305-309. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.09.045>.
  39. H. Gebavi, D. Ristić, N. Baran, L. Mikac, V. Mohaček-Grošev, M. Gotić, M. Šikić, M. Ivanda, (2018), “Horizontal silicon nanowires for surface-enhanced Raman spectroscopy”, *Mater. Res. Express.* 5, 015015(1)-015015(8). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa152>.
  40. H. Qi, D. Alexson, O. Glembocki, S.M. Prokes, (2010), “Plasmonic coupling on dielectric nanowire core-metal sheath composites”, *Nanotechnology.* 21. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/8/085705>.

41. H. Torul, H. Çiftçi, D. Çetin, Z. Suludere, I.H. Boyacı, U. Tamer, (2015), “Paper membrane-based SERS platform for the determination of glucose in blood samples”, *Anal. Bioanal. Chem.* 407. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8966-x>.
42. H. Yang, (2019), “Hybrid nanostructure of SiO<sub>2</sub>@Si with Au-nanoparticles for surface enhanced Raman spectroscopy”, *Royal society of chemistry.* 11, 13484-13493. <https://doi.org/10.1039/c9nr03813b>.
43. H. Yi, M. Jiang, D. Huang, G. Zeng, C. Lai, L. Qin, C. Zhou, B. Li, X. Liu, M. Cheng, W. Xue, P. Xu, C. Zhang, (2018), “Advanced photocatalytic Fenton-like process over biomimetic hemin-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> with enhanced pH”, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 93, 184-192. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.06.037>.
44. H. Yi, M. Yan, D. Huang, G. Zeng, C. Lai, M. Li, X. Huo, L. Qin, S. Liu, X. Liu, B. Li, H. Wang, M. Shen, Y. Fu, X. Guo, (2019), “Synergistic effect of artificial enzyme and 2D nano-structured Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> for eco-friendly and efficient biomimetic photocatalysis”, *Appl. Catal. B Environ.* 52-62. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.008>.
45. H.H. Mai, V.T. Pham, V.T. Nguyen, C.D. Sai, C.H. Hoang, T.B. Nguyen, (2017), “Non-enzymatic Fluorescent Biosensor for Glucose Sensing Based on ZnO Nanorods”, *J. Electron. Mater.* 46, 3714-3719. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5300-8>.
46. H.Q. Bian, S.Y. Ma, Z.M. Zhang, J.M. Gao, H.B. Zhu, (2014), “Microstructure and Raman scattering of Ag-doping ZnO films deposited on buffer layers”, *J. Cryst. Growth.* 394 132-136. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2014.02.036>.
47. I. Bruzas, W. Lum, Z. Gorunmez, L. Sagle, (2018), “Advances in surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) substrates for lipid and protein characterization: Sensing and beyond”, *Analyst.* 143, 3990-4008. <https://doi.org/10.1039/c8an00606g>.

48. I. Unlu, J.W. Soares, D.M. Steeves, J.E. Whitten, (2015), "Photocatalytic Activity and Fluorescence of Gold/Zinc Oxide Nanoparticles Formed by Dithiol Linking", *Langmuir*. 31, 8718-8725. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01632>.
49. J. Xu, C. Li, H. Si, X. Zhao, L. Wang, S. Jiang, D. Wei, J. Yu, X. Xiu, C. Zhang, (2018), "3D SERS substrate based on Au-Ag bi-metal nanoparticles/MoS<sub>2</sub> hybrid with pyramid structure", *Opt. Express*. 26, 21546. <https://doi.org/10.1364/oe.26.021546>.
50. J. Yang, B. Chen, J. Peng, B. Huang, W. Deng, W. Xie, Z. Luo, (2021), "Preparation of CuO Nanowires/Ag Composite Substrate and Study on SERS Activity", *Plasmonics*. 16, 1059-1070. <https://doi.org/10.1007/s11468-020-01358-6>.
51. J. Yu, Y. Guo, H. Wang, S. Su, C. Zhang, B. Man, F. Lei, (2019), "Quasi Optical Cavity of Hierarchical ZnO Nanosheets@Ag Nanoravines with Synergy of Near- And Far-Field Effects for in Situ Raman Detection", *J. Phys. Chem. Lett.* 10, 3676-3680. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b01390>.
52. J.F. Li, Y.J. Zhang, S.Y. Ding, R. Panneerselvam, Z.Q. Tian, (2017), "Core-shell nanoparticle-enhanced raman spectroscopy", *Chem. Rev.* 117, 5002-5069. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00596>.
53. J.H. Kim, P.J. Moyer, (2006), "Thickness effects on the optical transmission characteristics of small hole arrays on thin gold films", *Opt. Express*. 14, 6595. <https://doi.org/10.1364/oe.14.006595>.
54. J.P. Richters, T. Voss, D.S. Kim, R. Scholz, M. Zacharias, (2008), "Enhanced surface-excitonic emission in ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanowires", *Nanotechnology*. 19. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/30/305202>.
55. J.R. Ansari, N. Singh, R. Ahmad, D. Chattopadhyay, A. Datta, (2019), "Controlling self-assembly of ultra-small silver nanoparticles: Surface enhancement of Raman and fluorescent spectra", *Opt. Mater. (Amst)*. 94, 138-147. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.023>.

56. K. Kim, L.K. Kyung, H.B. Lee, S.S. Kuan, (2010), "Surface-Enhanced Raman Scattering on Aggregates of Silver Nanoparticles with", *J. Phys. Chem. C.* 114, 18679-18685.
57. K. Lee, D. Yarbough, M.M. Kozman, T.J. Herrman, J. Park, (2020), "Regulatory Science Sensitive SERS Characterization and Analysis of Chlorpyrifos and Aldicarb Residues in Animal Feed using Gold Nanoparticles", *J. Regul. Sci.* 8, 1-14.
58. K.E. Shafer-Peltier, C.L. Haynes, M.R. Glucksberg, R.P. Van Duyne, (2003), "Toward a glucose biosensor based on surface-enhanced Raman scattering", *J. Am. Chem. Soc.* 125. 588-593. <https://doi.org/10.1021/ja028255v>.
59. K.M. Koo, J. Wang, R.S. Richards, A. Farrell, J.W. Yaxley, H. Samaratunga, P.E. Teloken, M.J. Roberts, G.D. Coughlin, M.F. Lavin, P.N. Mainwaring, Y. Wang, R.A. Gardiner, M. Trau, (2018), "Design and clinical verification of surface-enhanced raman spectroscopy diagnostic technology for individual cancer risk prediction", *ACS Nano.* 12, 8362-8371. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b03698>.
60. K.P. Sooraj, M. Ranjan, R. Rao, S. Mukherjee, (2018), "SERS based detection of glucose with lower concentration than blood glucose level using plasmonic nanoparticle arrays", *Appl. Surf. Sci.* 447, 576-581. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.020>.
61. L. Chen, H. Yan, X. Xue, D. Jiang, Y. Cai, D. Liang, Y.M. Jung, X.X. Han, B. Zhao, (2017), "Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Active Gold Nanoparticles Decorated on a Porous Polymer Filter", *Appl. Spectrosc.* 71, 1543-1550. <https://doi.org/10.1177/0003702817703293>.
62. L. He, C. Ai, W. Wang, N. Gao, X. Yao, C. Tian, K. Zhang, (2016), "An effective three-dimensional surface-enhanced Raman scattering substrate based on oblique Si nanowire arrays decorated with Ag nanoparticles", *J. Mater. Sci.* 51, 3854-3860. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9704-7>.
63. L. Qin, G. Zeng, C. Lai, D. Huang, C. Zhang, P. Xu, T. Hu, X. Liu, M. Cheng, Y. Liu, L. Hu, Y. Zhou, (2017), "A visual application of gold nanoparticles:

- Simple, reliable and sensitive detection of kanamycin based on hydrogen-bonding recognition”, *Sensors Actuators, B Chem.* 243, 946-954. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.086>.
64. L. Xiang, J. Guo, C. Wu, M. Cai, X. Zhou, N. Zhang, (2018), “A brief review on the growth mechanism of CuO nanowires via thermal oxidation”, *J. Mater. Res.* 33, 2264-2280. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.215>.
  65. L. Zhou, J. Zhou, W. Lai, X. Yang, J. Meng, L. Su, C. Gu, T. Jiang, E.Y.B. Pun, L. Shao, L. Petti, X.W. Sun, Z. Jia, Q. Li, J. Han, P. Mormile, (2020), “Irreversible accumulated SERS behavior of the molecule-linked silver and silver-doped titanium dioxide hybrid system”, *Nat. Commun.* 11, 1-10. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15484-6>.
  66. L.N. H. F. Goldstein, Dai-sik Kim, Peter Y. Yu, L. C. Bournet, J-P. Chaminade, (1990), “Raman study of CuO single crystals”, *Phys. Rev. B.* 41, 7192-7194.
  67. L.T.Q. Ngan, K.N. Minh, D.T. Cao, C.T. Anh, L. Van Vu, (2017), “Synthesis of Silver Nanodendrites on Silicon and Its Application for the Trace Detection of Pyridaben Pesticide Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy”, *J. Electron. Mater.* 46, 3770-3775. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5284-4>.
  68. M. Balamurugan, J. Yang, (2017), “Three-Dimensional Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate Fabricated Using Chemical Decoration of Silver Nanoparticles on Electrospun Polycarbonate Nanofibers”, *Appl. Spectrosc.* 71, 879-887. <https://doi.org/10.1177/0003702816658670>.
  69. M. Fan, G.F.S. Andrade, A.G. Brolo, (2011), “A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry”, *Anal. Chim. Acta.* 693, 7-25. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.03.002>.
  70. M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, (1974), “Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode”, *Chem. Phys. Lett.* 26, 163–166. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1).



71. M. Muniz-Miranda, C. Gellini, E. Giorgetti, (2011), “Surface-enhanced Raman scattering from copper nanoparticles obtained by laser ablation”, *J. Phys. Chem. C*. 115, 5021-5027. <https://doi.org/10.1021/jp1086027>.
72. M. Proença, J. Borges, M.S. Rodrigues, D.I. Meira, P. Sampaio, J.P. Dias, P. Pedrosa, N. Martin, N. Bundaleski, O.M.N.D. Teodoro, F. Vaz, (2019), “Nanocomposite thin films based on Au-Ag nanoparticles embedded in a CuO matrix for localized surface plasmon resonance sensing”, *Appl. Surf. Sci.* 484, 152-168. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.085>.
73. M.E. Koleva, N.N. Nedyalkov, R. Nikov, R. Nikov, G. Atanasova, D. Karashanova, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, A.M. Rogov, A.L. Stepanov, (2020), “Fabrication of Ag/ZnO nanostructures for SERS applications”, *Appl. Surf. Sci.* 508 145227. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145227>.
74. M.G. Albrecht, J.A. Creighton, (1977), “Anomalously Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode”, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 5215–5217. <https://doi.org/10.1021/ja00457a071>.
75. N. Pangpaiboon, T. Amsiri, S. Kalasung, C. Chananonnawathorn, V. Patthanasettakul, M. Horprathum, N. Nuntawong, S. Limwichean, P. Eiamchai, (2018), “Controllable decoration of Au NPs on zinc oxide nanorods template by magnetron sputtering technique for reusable-SERS active surface enhancement”, *AIP Conf. Proc.* 2010. <https://doi.org/10.1063/1.5053199>.
76. N.D. Thien, N.Q. Hoa, N.N. Tu, S.C. Doanh, N.N. Long, L. Van Vu, (2019), “Detection of Carbendazim by SERS Technique Using Silver Nanoparticles Decorated SiO<sub>2</sub> Opal Crystal Substrates”, *J. Electron. Mater.* 48, 8149-8155. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07662-0>.
77. N.J. Jun Zhoua, b, Jianshuo Zhang†b, Haitao Yang\*b, Zhuan Wang\*b, Jin-an Shic, Wu Zhouc, S.H. Guoyu Xianb, Qi Qib, Yuxiang Wengb, Chengmin Shenb, Zhaohua Chengb, (2019), “Plasmon-Induced Hot Electron Transfer in Au-ZnO Heterogeneous Nanorods for Enhanced SERS”, *J. Mater. Chem. C*. 11, 11782-11788. <https://doi.org/10.1039/b000000x>.

78. N.R. Dhineshababu, V. Rajendran, N. Nithyavathy, R. Vetumperumal, (2016), “Study of structural and optical properties of cupric oxide nanoparticles”, *Appl. Nanosci.* 6, 933–939. <https://doi.org/10.1007/s13204-015-0499-2>.
79. N.T. Binh, N.Q. Dong, (2015), “Preparation of Au-Ag Alloy Nanoparticles for Surface Enhanced Raman Scattering”, *VNU J. Sci. Math.* 31, 14-21.
80. N.T.Q. Luong, D.T. Cao, C.T. Anh, K.N. Minh, N.N. Hai, L. Van Vu, (2019), “Electrochemical Synthesis of Flower-Like Gold Nanoparticles for SERS Application”, *J. Electron. Mater.* 48, 5328-5332. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07343-y>.
81. N.T.T. An, D.Q. Dao, P.C. Nam, B.T. Huy, H. Nhung Tran, (2016), “Surface enhanced Raman scattering of melamine on silver substrate: An experimental and DFT study”, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 169, 230-237. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.06.043>.
82. N.V. Tuyen, N.N. Long, T.T.Q. Hoa, N.X. Nghia, D.H. Chi, K. Higashimine, T. Mitani, T.D. Canh, (2009), “Indium-doped zinc oxide nanometre thick disks synthesised by a vapour-phase transport process”, *J. Exp. Nanosci.* 4, 243-252. <https://doi.org/10.1080/17458080802627482>.
83. P. Etchegoin, L.F. Cohen, H. Hartigan, R.J.C. Brown, M.J.T. Milton, J.C. Gallop, (2003), “Electromagnetic contribution to surface enhanced Raman scattering revisited”, *J. Chem. Phys.* 119 5281-5289. <https://doi.org/10.1063/1.1597480>.
84. P. Li, Z. Wei, T. Wu, Q. Peng, Y. Li, (2011), “Au–ZnO Hybrid Nanopyramids and Their Photocatalytic Properties”, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 5660-5663.
85. P. Mosier-Boss, (2017), “Review of SERS Substrates for Chemical Sensing”, *Nanomaterials.* 7, 142. <https://doi.org/10.3390/nano7060142>.
86. P. Nandhagopal, A.K. Pal, D. Bharathi Mohan, (2019), “Fabrication of silver and silver-copper bimetal thin films using co-sputtering for SERS applications”, *Opt. Mater. (Amst).* 97, 109381. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109381>.
87. P. Sheng, W. Li, P. Du, K. Cao, Q. Cai, (2016), “Multi-functional CuO nanowire/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays photoelectrode synthesis, characterization,

- photocatalysis and SERS applications”, *Talanta*. 160, 537-546. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.07.043>.
88. P. Van Thanh, L.T.Q. Nhu, H.H. Mai, N.V. Tuyen, S.C. Doanh, N.C. Viet, D.T. Kien, (2017), “Zinc Oxide Nanorods Grown on Printed Circuit Board for Extended-Gate Field-Effect Transistor pH Sensor”, *J. Electron. Mater.* 46, 3732-3737. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5369-0>.
  89. P.G. Etchegoin, E.C. Le Ru, (2008), “A perspective on single molecule SERS: Current status and future challenges”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 6079-6089. <https://doi.org/10.1039/b809196j>.
  90. P.G. Etchegoin, E.C. Le Ru, (2010), *Basic Electromagnetic Theory of Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, New Jersey, USA. <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527632756>.
  91. P.J. Wass, D. Hollington, T.J. Sumner, (2019), “Effective decrease of photoelectric emission threshold from gold plated surfaces”, *Rev. Sci. Instrum.* 90, 064501. <https://doi.org/10.1063/1.5088135>.
  92. P.M. Pancorbo, K. Thummavichai, L. Clark, T.A. Tabish, J. Mansfield, B. Gardner, H. Chang, N. Stone, Y. Zhu, (2019), “Novel Au - SiO<sub>2</sub> - WO<sub>3</sub> Core - Shell Composite Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy with Potential Application in Cancer Cell Imaging”, *Adv. Funct. Mater.* 1903549 (1-10). <https://doi.org/10.1002/adfm.201903549>.
  93. P.T.H. Yen, N.H. Anh, V.T.T. Ha, L.Q. Hung, P.H. Phong, C.T.T. Hien, (2020), “Electrochemical properties of amoxicillin on an economical, simple graphite pencil electrode and the ability of the electrode in amoxicillin detection”, *Vietnam J. Chem.* 58, 201-205. <https://doi.org/10.1002/vjch.201900158>.
  94. Q. Huang, J. Li, (2017), “Enhanced photocatalytic and SERS properties of ZnO/Ag hierarchical multipods-shaped nanocomposites”, *Mater. Lett.* 204, 85-88. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.019>.
  95. Q. Shi, G. Ping, X. Wang, H. Xu, J. Li, J. Cui, (2019), “photocatalyst for selective oxidation of methanol to methyl formate”, *J. Mater. Chem. A*. 7, 2253-2260. <https://doi.org/10.1039/c8ta09439j>.

96. Q. Zhang, X. Lu, P. Tang, D. Zhang, J. Tian, L. Zhong, (2016), "Gold Nanoparticle (AuNP)-Based Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Probe of Leukemic Lymphocytes", *Plasmonics*. 11, 1361-1368. <https://doi.org/10.1007/s11468-016-0185-6>.
97. Q.K. Doan, M.H. Nguyen, C.D. Sai, V.T. Pham, H.H. Mai, N.H. Pham, T.C. Bach, V.T. Nguyen, T.T. Nguyen, K.H. Ho, T.H. Tran, (2019), "Enhanced optical properties of ZnO nanorods decorated with gold nanoparticles for self cleaning surface enhanced Raman applications", *Appl. Surf. Sci.* 144593. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144593>.
98. R. Botta, A. Rajanikanth, C. Bansal, (2016), "Silver nanocluster films for glucose sensing by Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)", *Sens. Bio-Sensing Res.* 9, 13-16. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2016.05.001>.
99. R. Han, W. Song, X. Wang, Z. Mao, X.X. Han, B. Zhao, (2018), "Investigation of charge transfer at the TiO<sub>2</sub>-MBA-Au interface based on surface-enhanced Raman scattering: SPR contribution", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 5666-5673. <https://doi.org/10.1039/c8cp00014j>.
100. R. Lu, J. Sha, W. Xia, Y. Fang, L. Gu, Y. Wang, (2013), "A 3D-SERS substrate with high stability: Silicon nanowire arrays decorated by silver nanoparticles", *CrystEngComm*. 15, 6207. <https://doi.org/10.1039/c3ce40788h>.
101. R. Pilot, R. Signorini, C. Durante, L. Orian, M. Bhamidipati, L. Fabris, (2019), "A review on surface-enhanced Raman scattering", *Biosensors*. 9. <https://doi.org/10.3390/bios9020057>.
102. R. Rojas V, F. Claro, (1993), "Theory of surface enhanced Raman scattering in colloids", *J. Chem. Phys.* 98, 998-1006. <https://doi.org/10.1063/1.464263>.
103. R. Sánchez Zeferino, M. Barboza Flores, U. Pal, (2011), "Photoluminescence and raman scattering in ag-doped zno nanoparticles", *J. Appl. Phys.* 109, 014308(1)-014308(6). <https://doi.org/10.1063/1.3530631>.
104. R. V. William, G.M. Das, V.R. Dantham, R. Laha, (2019), "Enhancement of Single Molecule Raman Scattering using Sprouted Potato Shaped Bimetallic

- Nanoparticles”, *Sci. Rep.* 9, 1-12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47179-4>.
105. R.A. Halvorson, P.J. Vikesland, (2010), “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) for Environmental Analyses”, *Environ. Sci. Technol.* 44, 7749-7755. <https://doi.org/10.1021/es101228z>.
  106. S. Cho, (2013), “Optical and electrical properties of CuO thin films deposited at several growth temperatures by reactive RF magnetron sputtering”, *Met. Mater. Int.* 19, 1327–1331. <https://doi.org/10.1007/s12540-013-6030-y>.
  107. S. Ding, J. Yi, J. Li, B. Ren, R. Panneerselvam, Z. Tian, (2016), “Nanostructure-based plasmon-enhanced Raman spectroscopy for surface analysis of materials”, *Nat. Rev. Mater.* 1, 1-16. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.21>.
  108. S. Hsieh, P.Y. Lin, L.Y. Chu, (2014), “Improved performance of solution-phase surface-enhanced raman scattering at Ag/CuO nanocomposite surfaces”, *J. Phys. Chem. C.* 118, 12500-12505. <https://doi.org/10.1021/jp503202f>.
  109. S. Schlücker, (2014), “Surface-enhanced raman spectroscopy: Concepts and chemical applications”, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 53, 4756-4795. <https://doi.org/10.1002/anie.201205748>.
  110. S. Sheng, Y. Ren, S. Yang, Q. Wang, P. Sheng, X. Zhang, Y. Liu, (2020), “Remarkable SERS Detection by Hybrid Cu<sub>2</sub>O/Ag Nanospheres”, *ACS Omega.* 5, 17703-17714. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02301>.
  111. S. Xie, D. Chen, C. Gu, T. Jiang, S. Zeng, Y.Y. Wang, Z. Ni, X. Shen, J. Zhou, (2021), “Molybdenum Oxide/Tungsten Oxide Nano-heterojunction with Improved Surface-Enhanced Raman Scattering Performance”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 13, 33345-33353. <https://doi.org/10.1021/acsaami.1c03848>.
  112. S. Yang, X. Dai, B.B. Stogin, T.S. Wong, (2016), “Ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering detection in common fluids”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 113, 268-273. <https://doi.org/10.1073/pnas.1518980113>.
  113. S. Zhang, A. Liu, J. Wang, F. Ge, Q. Zhu, (2022), “Recyclable SERS Substrate with Coral-like Nano Ag/ZnO Structure Based on Cotton Fabric Used for In-

- situ Detection of Pesticides”, *Fibers Polym.* 23, 636-643.  
<https://doi.org/10.1007/s12221-022-3350-x>.
114. S.M. Prokes, O.J. Glembocki, R.W. Rendell, M.G. Ancona, (2007), “Enhanced plasmon coupling in crossed dielectric/metal nanowire composite geometries and applications to surface-enhanced Raman spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.* 90, 2007-2009. <https://doi.org/10.1063/1.2709996>.
115. S.M. Tabakman, Z. Chen, H.S. Casalongue, H. Wang, H. Dai, (2011), “A new approach to solution-phase gold seeding for SERS substrates”, *Small.* 7, 499–505. <https://doi.org/10.1002/sml.201001836>.
116. T. Barman, A.A. Hussain, B. Sharma, A.R. Pal, (2015), “Plasmonic hot hole generation by interband transition in gold-polyaniline”, *Sci. Rep.* 5, 1-5. <https://doi.org/10.1038/srep18276>.
117. T. Sakano, Y. Tanaka, R. Nishimura, N.N. Nedyalkov, P.A. Atanasov, T. Saiki, M. Obara, (2008), “Surface enhanced Raman scattering properties using Au-coated ZnO nanorods grown by two-step, off-axis pulsed laser deposition”, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/23/235304>.
118. T. Yaseen, H. Pu, D.W. Sun, (2018), “Functionalization techniques for improving SERS substrates and their applications in food safety evaluation: A review of recent research trends”, *Trends Food Sci. Technol.* 72, 162-174. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.12.012>.
119. T. Yu, X. Zhao, Z.X. Shen, Y.H. Wu, W.H. Su, (2004), “Investigation of individual CuO nanorods by polarized micro-Raman scattering”, *J. Cryst. Growth.* 268 590-595. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.04.097>.
120. T.B. Nguyen, T.K. Thu Vu, Q.D. Nguyen, T.D. Nguyen, T.A. Nguyen, T.H. Trinh, (2012), “Preparation of metal nanoparticles for surface enhanced Raman scattering by laser ablation method”, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 3. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/3/2/025016>.
121. T.C. Dao, T.Q.N. Luong, T.A. Cao, N.H. Nguyen, N.M. Kieu, T.T. Luong, V.V. Le, (2015), “Trace detection of herbicides by SERS technique, using SERS-active substrates fabricated from different silver nanostructures

- deposited on silicon”, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 6, 035012. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/6/3/035012>.
122. T.C. Dao, T.Q.N. Luong, T.A. Cao, N.M. Kieu, V.V. Le, (2016), “Application of silver nanodendrites deposited on silicon in SERS technique for the trace analysis of paraquat”, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 015007. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/7/1/015007>.
  123. T.H. Tran, M.H. Nguyen, T.H.T. Nguyen, V.P.T. Dao, P.M. Nguyen, V.T. Nguyen, N.H. Pham, V.V. Le, C.D. Sai, Q.H. Nguyen, T.T. Nguyen, K.H. Ho, Q.K. Doan, (2019), “Effect of annealing temperature on morphology and structure of CuO nanowires grown by thermal oxidation method”, *J. Cryst. Growth.* 505, 33-37. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.10.010>.
  124. T.H. Tran, T.H.T. Nguyen, M.H. Nguyen, N.H. Pham, A.B. Ngac, H.H. Mai, V.T. Pham, T.B. Nguyen, K.H. Ho, T.T. Nguyen, V.T. Nguyen, (2021), “Synthesis of ZnO/Au Nanorods for Self Cleaning Applications”, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 21 2621-2625. <https://doi.org/10.1166/jnn.2021.19110>.
  125. T.H. Tran, V.T. Nguyen, (2014), “Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review”, *Int. Sch. Res. Not.* 2014, 1-14. <https://doi.org/10.1155/2014/856592>.
  126. T.Q. Ngan Luong, T.A. Cao, T.C. Dao, (2013), “Low-concentration organic molecules detection via surface-enhanced Raman spectroscopy effect using Ag nanoparticles-coated silicon nanowire arrays”, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 4, 015018. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/1/015018>.
  127. T.T. Ha, T.D. Canh, N.V. Tuyen, (2013), “A Quick Process for Synthesis of ZnO Nanoparticles with the Aid of Microwave Irradiation”, *ISRN Nanotechnol.* 2013, 1-7. <https://doi.org/10.1155/2013/497873>.
  128. T.T.H. Pham, X.H. Vu, N.D. Dien, T.T. Trang, T.T.K. Chi, P.H. Phuong, N.T. Nghia, (2022), “Ag nanoparticles on ZnO nanoplates as a hybrid SERS-active substrate for trace detection of methylene blue”, *RSC Adv.* 12, 7850-7863. <https://doi.org/10.1039/d2ra00620k>.

129. T.T.Q. Hoa, T.D. Canh, N.N. Long, N.V. Tuyen, N.D. Phuong, (2017), “Photoluminescence of ZnO nanostructure prepared by catalyst - assisted vapor -liquid - solid technique”, *ASEAN J. Sci. Technol. Dev.* 24, 131-137. <https://doi.org/10.29037/ajstd.192>.
130. Thong-tu-so-24/2013/TT-BYT (2013) “Ban hành quy định mức giới hạn tối đa dư lượng thuốc thú y trong thực phẩm”, *Bộ y tế*.
131. W. Ji, L. Wang, H. Qian, W. Yao, (2014), “Quantitative analysis of amoxicillin residues in foods by surface-enhanced raman spectroscopy”, *Spectrosc. Lett.* 47 451-457. <https://doi.org/10.1080/00387010.2013.807843>.
132. W. Ji, L. Li, W. Song, X. Wang, B. Zhao, Ozaki Yukihiko, (2019), “Enhanced Raman Scattering by ZnO Superstructures: Synergistic Effect of Charge-Transfer and Mie Resonances”, *Chem. Eng. Sci.* 58, 11452-11456. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(62\)87032-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(62)87032-8).
133. W. Rao, D. Wang, T. Kups, E. Baradács, B. Parditka, Z. Erdélyi, P. Schaaf, (2017), “Nanoporous Gold Nanoparticles and Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hybrid Nanoparticles with Large Tunability of Plasmonic Properties”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9, 6273-6281. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13602>.
134. W.M. Zhou, J. Wang, X.G. Wang, J.F. Li, Y. Li, C.W. Wang, (2020), “Ag loaded TiO<sub>2</sub> nanotube photonic crystals self-doped Ti<sup>3+</sup> periodically by anodization process and their performance of surface enhanced Raman scattering”, *Opt. Mater. (Amst).* 99, 109567. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109567>.
135. W.R. Premasiri, J.C. Lee, A. Sauer-Budge, R. Théberge, C.E. Costello, L.D. Ziegler, (2016), “The biochemical origins of the surface-enhanced Raman spectra of bacteria: a metabolomics profiling by SERS”, *Anal. Bioanal. Chem.* 408, 4631-4647. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9540-x>.
136. X. Chen, L. Zhu, Z. Ma, M. Wang, R. Zhao, Y. Zou, Y. Fan, (2022), “Ag Nanoparticles Decorated ZnO Nanorods as Multifunctional SERS Substrates for Ultrasensitive Detection and Catalytic Degradation of Rhodamine B”, *Nanomaterials.* 12, 2394.



137. X. Chen, Z. Wu, D. Liu, Z. Gao, (2017), "Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes", *Nanoscale Res. Lett.* 12, 4-13. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1904-4>.
138. X. Jiang, X. Sun, D. Yin, X. Li, M. Yang, X. Han, L. Yang, B. Zhao, (2017), "Recyclable Au-TiO<sub>2</sub> nanocomposite SERS-active substrates contributed by synergistic charge-transfer effect", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 11212-11219. <https://doi.org/10.1039/c7cp01610g>.
139. X. Zhao, W. Zhang, C. Peng, Y. Liang, W. Wang, (2017) "Sensitive surface-enhanced Raman scattering of TiO<sub>2</sub>/Ag nanowires induced by photogenerated charge transfer", *J. Colloid Interface Sci.* 507, 370-377. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.08.023>.
140. X.G. Wang, J. Wang, J.F. Li, D.W. Tao, W.M. Zhou, Y. Li, C.W. Wang, (2020), "Silver loaded anodic aluminum oxide defective photonic crystals and their application for surface enhanced Raman scattering", *Opt. Mater. (Amst)*. 105, 109982. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109982>.
141. X.J. Liu, M. Xu, J.L. Hu, Y. Li, Q.S. Li, Y.Z. Lu, F.P. Wang, (2014), "Surface-enhanced Raman scattering for ZnO observed in Ag@ZnO core-shell heterostructures", *Adv. Mater. Res.* 92, 319-322. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.924.319>.
142. Y. Guo, J. Yu, C. Li, Z. Li, J. Pan, A. Liu, B. Man, T. Wu, X. Xiu, C. Zhang, (2018), "SERS substrate based on the flexible hybrid of polydimethylsiloxane and silver colloid decorated with silver nanoparticles", *Opt. Express.* 26, 21784. <https://doi.org/10.1364/oe.26.021784>.
143. Y. Li, J. Dykes, T. Gilliam, N. Chopra, (2017), "A new heterostructured SERS substrate: Free-standing silicon nanowires decorated with graphene-encapsulated gold nanoparticles", *Nanoscale.* 9 5263-5272. <https://doi.org/10.1039/c6nr09896g>.
144. Y. Wang, J. Liu, X. Zhao, C. Yang, Y. Ozaki, Z. Xu, B. Zhao, Z. Yu, (2019), "A chiral signal-amplified sensor for enantioselective discrimination of amino

- acids based on charge transfer-induced SERS”, *Chem. Commun.* 55, 9697-9700. <https://doi.org/10.1039/c9cc04665h>.
145. Y. Yang, C. Zhang, D. Huang, G. Zeng, J. Huang, C. Lai, C. Zhou, W. Wang, H. Guo, W. Xue, R. Deng, M. Cheng, W. Xiong, (2019), “Boron nitride quantum dots decorated ultrathin porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Intensified exciton dissociation and charge transfer for promoting visible-light-driven molecular oxygen activation”, *Appl. Catal. B Environ.* 87-99. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.049>.
146. Y. Zhai, J. Zhai, Y. Wang, S. Guo, W. Ren, S. Dong, (2009), “Fabrication of iron oxide core/gold shell submicrometer spheres with nanoscale surface roughness for efficient surface-enhanced Raman scattering”, *J. Phys. Chem. C.* 113, 7009-7014. <https://doi.org/10.1021/jp810561q>.
147. Z. Zhang, L. Wang, J. Wang, X. Jiang, X. Li, Z. Hu, Y. Ji, X. Wu, C. Chen, (2012), “Mesoporous silica-coated gold nanorods as a light-mediated multifunctional theranostic platform for cancer treatment”, *Adv. Mater.* 24, 1418-1423. <https://doi.org/10.1002/adma.201104714>.