

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

-----o0o-----

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

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ

HÀ NỘI – 2022

Công trình được hoàn thành tại: Bộ môn Vật lí chất rắn –
Khoa Vật lý – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên –
Đại học Quốc gia Hà Nội.

Người hướng dẫn khoa học: GS.TS. Bạch Thành Công

TS. Phạm Nguyên Hải

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp ĐHQG chấm luận án
tiến sĩ họp tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

Vào hồi giờ ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Trung tâm Thông tin - Thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội

A. MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Trong 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 để SERS được chế tạo. Hiện nay, cấu trúc 1D đã được công bố là các loại để SERS có độ lặp lại cao hơn và hệ số tăng cường tốt hơn. 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. Trong các công bố này, vật liệu phổ biến được sử dụng là Si, SiO₂, ZnO. 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.

Vì những lí do trên, tôi 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”**.

2. Mục đích của luận án:

- ✓ Chế tạo hệ vật liệu nano vàng trên đế phẳng.
- ✓ Chế tạo một số vật liệu nanocomposite bán dẫn (ZnO, CuO) và kim loại vàng.
- ✓ Nghiên cứu mối liên hệ giữa điều kiện chế tạo và tính chất vật lý của vật liệu đã chế tạo.

3. Nội dung nghiên cứu

Trong khuôn khổ luận án, tôi tập trung nghiên cứu:

- Chế tạo màng Au và màng 2 lớp ZnO/Au bằng phương pháp phun xạ, sử dụng quá trình ủ nhiệt để tạo ra các cấu trúc nano Au. Khảo sát ảnh hưởng của hình dạng, kích thước và khoảng cách giữa các cấu trúc nano Au lên khả năng tăng cường tín hiệu Raman.

- Chế tạo thanh nanocomposite ZnO/Au bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp hiệu ứng pin galvanic và phun xạ để tăng cường định hướng, mật độ thanh nano. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phun xạ để tạo ra đế SERS trên cơ sở vật liệu ZnO/Au với độ nhạy cao và có khả năng tái sử dụng.

- Chế tạo dây nanocomposite CuO/Au bằng phương pháp oxi hóa nhiệt và phun xạ với mật độ cao, kích thước đồng đều. Nghiên cứu ảnh hưởng của độ dày lớp vỏ lên khả năng tăng cường Raman nhằm tạo ra các đế SERS với chất lượng tốt, độ nhạy cao và có khả năng ứng dụng trong lĩnh vực y sinh, môi trường.

4. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp nghiên cứu của luận án là phương pháp thực nghiệm, sử dụng một số phương pháp hiện đại như phun xạ, phương pháp oxi hóa nhiệt để tạo ra cấu trúc nano Au, CuO/Au và phương pháp hóa như thủy nhiệt để chế tạo các cấu trúc nano ZnO/Au.

5. Những đóng góp mới của luận án

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. Đã chế tạo thành công các cấu trúc nano Au trên đế kính và cấu trúc nano Au trên màng ZnO bằng phương pháp phun xạ kết hợp ủ nhiệt. Ảnh hưởng của thời gian phun xạ lên sản phẩm nano sau khi nung đã được nghiên cứu chi tiết. Các cấu trúc nano vàng thu được với thời gian phun xạ là 40 s mang lại khả năng tăng cường cao nhất và cho phép phát hiện MB ở nồng độ thấp 10^{-10} M.

2. Đã chế tạo thành công các thanh nanocomposite ZnO/Au bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ bởi hiệu ứng galvanic và phương pháp phun xạ. Vật liệu thu được có khả năng tăng cường Raman hiệu quả, tính đồng nhất cao, 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. Đã chế tạo thành công các dây nano lõi/vỏ CuO/Au có độ đồng đều cao, định hướng tốt, là các 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, có thể nhận biết AMX, glucose ở nồng độ thấp, mở ra định hướng ứng dụng trong lĩnh vực y sinh và môi trường.

Bố cục của luận án:

Danh mục các ký hiệu và các chữ viết tắt

Danh mục các bảng

Danh mục các hình vẽ, đồ thị

Mở đầu

Chương 1. Tổng quan về vật liệu bán dẫn ZnO

Chương 2. Một số phương pháp khảo sát tính chất của màng và các

cấu trúc nano ZnO

Chương 3. Chế tạo và tính chất màng ZnO và ZnO pha tạp chất

Chương 4. Chế tạo một số cấu trúc nano ZnO và ZnO pha tạp chất

Chương 5. Một vài khả năng ứng dụng của màng mỏng và vật liệu cấu trúc nano trên cơ sở oxit kẽm

Kết luận chung

Danh mục các công trình khoa học của tác giả liên quan đến luận án.

Tài liệu tham khảo

B. NỘI DUNG

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. Tán xạ Raman và tán xạ Raman tăng cường

SERS lần đầu tiên được quan sát vào năm 1974 bởi Fleischman và cộng sự. Kể từ khi kỹ thuật này được khám phá bằng thực nghiệm, nhiều giả thuyết đã được đưa ra để mô tả đúng một phần kết quả thực nghiệm. Thực tế hiện nay, các nhà khoa học đều chấp nhận rằng có 2 cơ chế tăng cường Raman là tăng cường điện từ và tăng cường hóa học. Lý thuyết này hiện nay cho phép chúng ta giải thích các kết quả thực nghiệm một cách tương đối thống nhất và phù hợp.

Bề mặt vàng, 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. Khi tần số ánh sáng kích thích phù hợp với tần số của plasmon. Trường điện từ bao quanh các cấu trúc nano kim loại sẽ làm tăng cường tín hiệu Raman của các chất phân tích được hấp thụ

trên bề mặt hạt kim loại. 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 siêu 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.

Trong luận án này, vật liệu được chọn để nghiên cứu là nanocomposite của ZnO, CuO và Au. Nếu ZnO và CuO là các vật liệu oxit bán dẫn có nhiều ưu điểm như giá thành rẻ, bền vững, không độc hại, có thể dễ dàng chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau thì Au là kim loại quý, bền vững. Vật liệu nanocomposite (ZnO, CuO)/Au sẽ kết hợp được tính chất quý báu của các vật liệu này để tạo ra các đế SERS có chất lượng tốt, bền theo thời gian để có thể được ứng dụng linh hoạt trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

Chương 2. Các phương pháp thực nghiệm

2.1. Các hệ vật liệu được khảo sát

2.1.1. Cấu trúc nano vàng trên đế phẳng

2.1.1.1. Chế tạo cấu trúc nano Au trên đế thủy tinh

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. Dòng điện phún xạ được giữ không đổi ở 20 mA trong khi thời gian phún xạ được thay đổi từ 10 đến 70 s (với bước 10 s). Các màng mỏng thu được sau đó được ủ trong lò ở 300 °C, 2 giờ trong không khí để tạo thành mảng hạt nano.

2.1.1.2. Chế tạo cấu trúc nano Au trên màng ZnO

Màng mỏng ZnO được lắng trên đế bằng máy phún xạ mini ULVAC (Nhật Bản). 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 trên đế kính.

2.1.2. Hệ 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. Các đế sau khi được mài nhẵn, được làm sạch kỹ bằng bể siêu âm với etanol và nước cất. 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.

Dung dịch tiền chất là hỗn hợp của 75 mM kẽm nitrat hexahydrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) và hexametylendiamin ($C_6H_{12}N_4$). Các đế đã chế tạo sẽ được nhúng theo chiều ngang trong dung dịch ở 90 °C, trong 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 cất để loại bỏ các muối còn sót lại từ các mẫu trước khi được thổi khô bằng khí

nitor. Au được phún xạ vào các thanh nano ZnO với dòng điện 20 mA bằng hệ thống phún xạ DC và thời gian từ 10 giây đến 120 giây.

2.1.3. Hệ vật liệu nano lõi/vỏ CuO/Au

Các dây nano CuO được chế tạo bằng quá trình oxi hóa nhiệt. Để đồng ở dạng dây đồng (đường kính 1 mm và chiều dài 3 cm) được làm sạch bằng HCl pha loãng 10% trong 1 giờ 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 ngoài trời ở 500 °C trong 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.

2.2. Một số phương pháp khảo sát tính chất của vật liệu ZnO

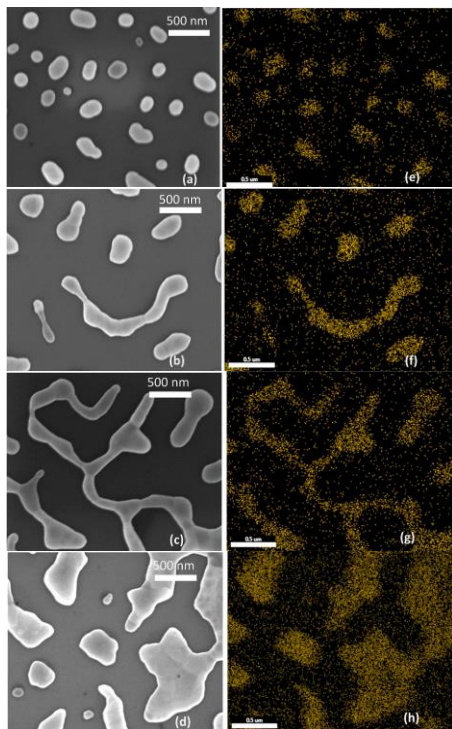
Các mẫu sau khi chế tạo được khảo sát bằng một số hệ đo như: nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử (SEM, TEM, EDS), hệ đo phản xạ khuếch tán, XPS...

Chương 3. Chế tạo màng mỏng ZnO pha tạp chất bằng phương pháp phún xạ r.f. magnetron và tính chất của chúng

3.1 Cấu trúc nano vàng trên đế thủy tinh

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 phun xạ với thời gian 10, 20, 30, 40, 50, 60 và 70 s và được xử lý nhiệt ở 300 °C trong 2 giờ. Thời gian phun xạ để lắng đọng một màng vàng dày 2 nm được ước tính là 10 giây. Sau khi được nung nóng, lớp vàng được biến đổi thành các hạt nano có dạng hình cầu.

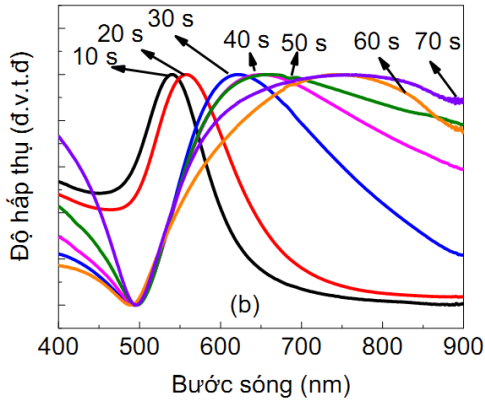


Hình 3.1: Ảnh SEM của các mẫu sau khi ủ nhiệt với thời gian phun xạ: a) 30 s; b) 40 s; c) 50 s; d) 60 s và ảnh mapping EDS theo nguyên tố vàng tương ứng e) 30 s; f) 40 s; g) 50 s; h) 60 giây

Khi thời gian phun 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.

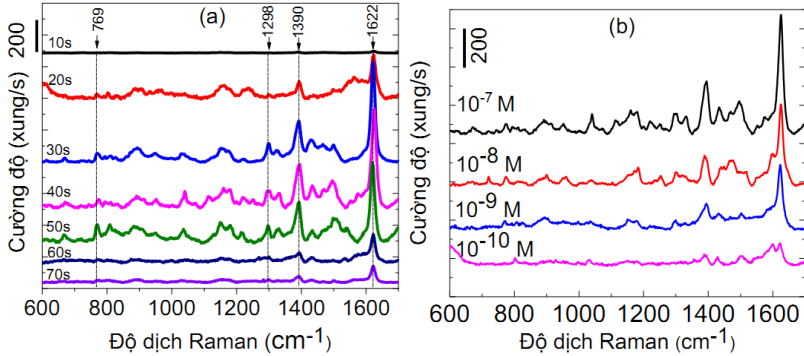
Tuy nhiên, có khả năng lớp màng lắng đọng trong 70 s quá dày nên không thể xảy ra hiện tượng co ngót của lớp vàng để tạo thành cấu trúc hạt sau quá trình ủ nhiệt. Để xác nhận thêm bản chất của các cụm nano được tạo ra, phân bố thành phần nguyên tố của các mẫu đã được nghiên cứu. Kết quả lập bản đồ bằng cách truy vết đỉnh của vàng ở 2,14 keV được thể hiện trong Hình 3.1.

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.



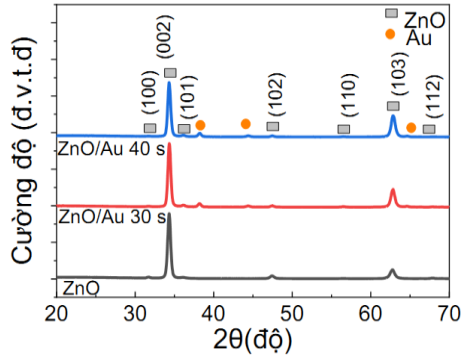
Hình 3.2: Phổ hấp thụ đã chuẩn hóa của các mẫu sau khi xử lý nhiệt.

Đỉnh hấp thụ của các mẫu (Hình 3.2) sau khi ủ nhiệt cho thấy có sự dịch chuyển đỏ từ 540 nm đến 652 nm khi thời gian phun 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 phun xạ dài hơn như được thể hiện trong hình ảnh SEM. Ở thời gian phun 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. Hình 3.3 cho thấy cường độ Raman của các cực đại này cao khi thời gian phun xạ từ 30 đến 50 s. Đặc biệt, thời gian phun xạ từ 30 giây đến 40 giây cho thấy cường độ cao nhất trong tất cả các đỉnh đặc trưng. Kết quả này phù hợp chặt chẽ với kết quả dự kiến từ phổ hấp thụ.



Hình 3.3: Phổ Raman của MB đo trên cấu trúc nano vàng chế tạo với thời gian khác nhau (a) và phổ Raman của MB ở các nồng độ khác nhau trên cấu trúc nano Au chế tạo với thời gian 40 s.

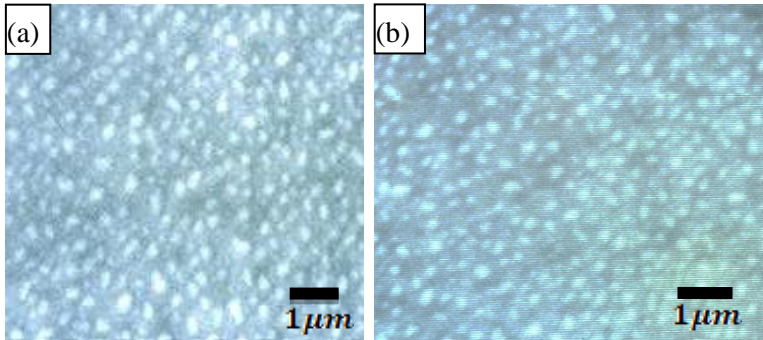
3.2. Cấu trúc nano vàng trên màng ZnO



Hình 3.4: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của màng mỏng ZnO và mẫu màng ZnO/Au chế tạo với thời gian 30s và 40s.

Hình 3.4 là giảm đồ nhiễu xạ tia X của màng mỏng ZnO chế tạo bằng phương pháp phun xạ cũng như của mẫu màng ZnO/Au với thời gian phun 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. Các đỉnh nhiễu xạ sắc nét, trong khi không thể quan sát được các đỉnh khác.

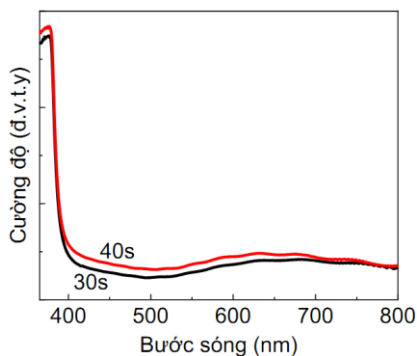


Hình 3.5: Ảnh SEM của mẫu ZnO/Au với thời gian phún xạ: (a) 30 s và (b) 40 s.

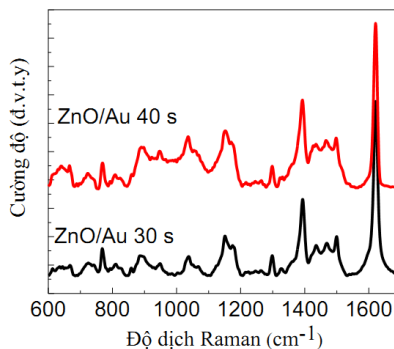
Hình 3.5 là ảnh SEM của mẫu ZnO/Au với thời gian phún xạ 30 s và 40 s. Sự hình thành của các hạt nano Au trên màng ZnO có thể được quan sát rõ ràng. Các hạt nano Au thu được có kích thước 80 - 100 nm và không có sự khác biệt nhiều cho cả 2 thời gian phún xạ. Các hạt nano có dạng hình cầu và phân bố đồng nhất trên màng ZnO.

Phổ hấp thụ của mẫu ZnO/Au (Hình 3.6) 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 qui cho hấp thụ cộng hưởng plasmon của các hạt nano Au hình thành trên màng ZnO.

Hình 3.7 là phổ Raman của MB 10^{-7} M đo trên màng ZnO/Au 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 đương với của cấu trúc nano Au thu được trên đế kính.



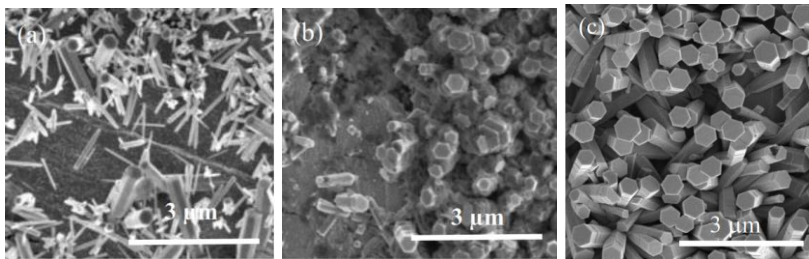
Hình 3.6: Phổ hấp thụ của mẫu ZnO/Au với thời gian phún xạ: 30 s và 40 s (a)



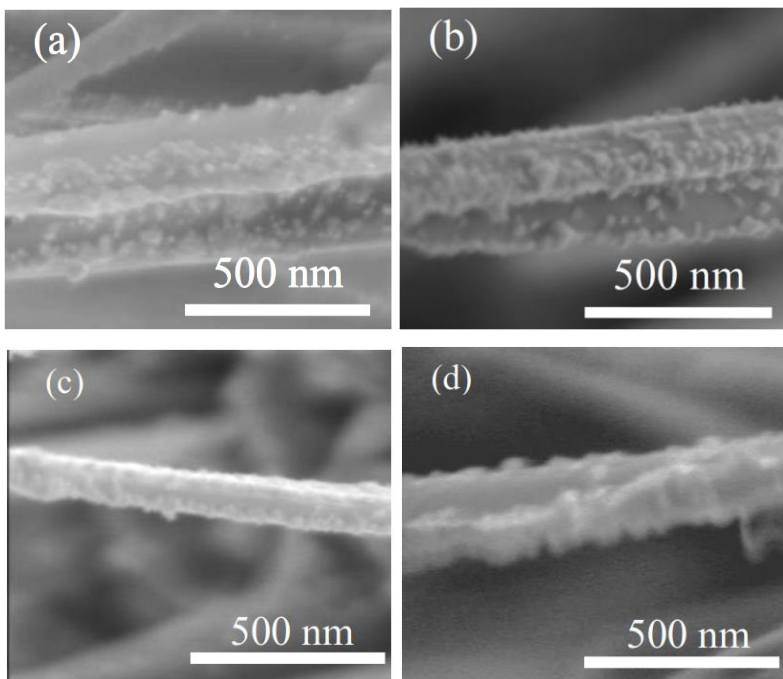
Hình 3.7: Phổ Raman của MB ở các nồng độ 10^{-7} M thu được trên màng ZnO/Au với thời gian phún xạ là 30 s và 40s.

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

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 chế tạo bằng điện cực đối Al có kích thước và hình thái khá đồng đều (Hình 4.1). Hầu hết các thanh đều có tiết diện lục giác, đường kính khoảng 300 - 400 nm và dài 1 - 2 μ m.



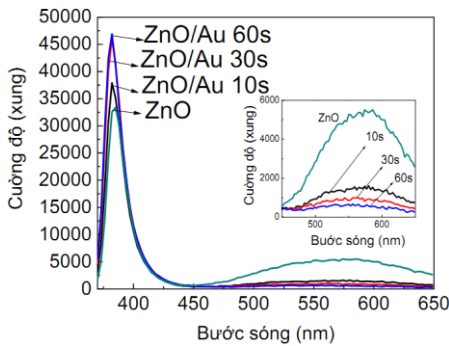
Hình 4.1: Ảnh SEM của thanh nano ZnO được chế tạo bằng các vật liệu của điện cực đối khác nhau: (a) In, (b) Sn, (c) Al.



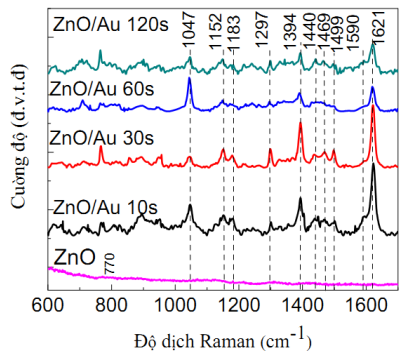
Hình 4.2: Ảnh SEM của các thanh nano ZnO/Au ở các thời gian phún xạ khác nhau: (a) 10s; (b) 30 giây; (c) 60 s và (d) 120s.

Hình 4.2 cho thấy ảnh SEM của các thanh nano ZnO được đính hạt vàng bằng phương pháp phun xạ với thời gian phun xạ khác nhau. Thời gian phun xạ dưới 30 s dẫn đến sự hình thành các hạt nano vàng tách rời trên bề mặt của các thanh nano ZnO.

Trong trường hợp của chúng tôi, hầu như không thể quan sát được đỉnh phát xạ xanh trong phổ huỳnh quang (Hình 4.3) ngay cả khi mẫu được phun xạ chỉ trong 10 giây. 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 bẫy/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.

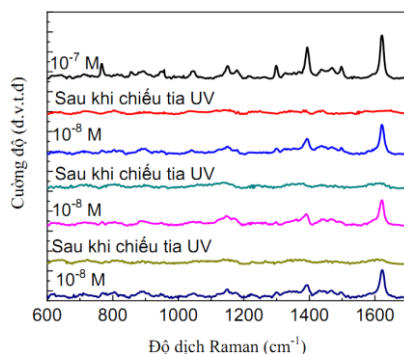


Hình 4.3: Phổ huỳnh quang của thanh nano ZnO/Au được chế tạo với thời gian phun xạ khác nhau.



Hình 4.4.: Phổ Raman của MB ($10^{-7}M$) trên thanh nano ZnO/Au với thời gian phun xạ khác nhau.

Cường độ Raman (Hình 4.4) chỉ khác một chút với thời gian phún xạ trong khoảng 10 - 30 giây với cường độ Raman cao nhất thu được ở thời gian phún xạ là 30 giây. Ở thời gian phún xạ dài hơn 60 giây hoặc 120 giây, cường độ Raman của MB trở nên thấp hơn. Chúng tôi hiểu rằng thời gian phún xạ tăng sẽ làm tăng kích thước và mật độ của các hạt nano Au trên thanh nano ZnO. Thanh nano ZnO/Au với thời gian phún xạ 30 s cho thấy khả năng tăng cường tốt, có thể phân giải tín hiệu MB ở nồng độ thấp nhất là 10^{-9} M.



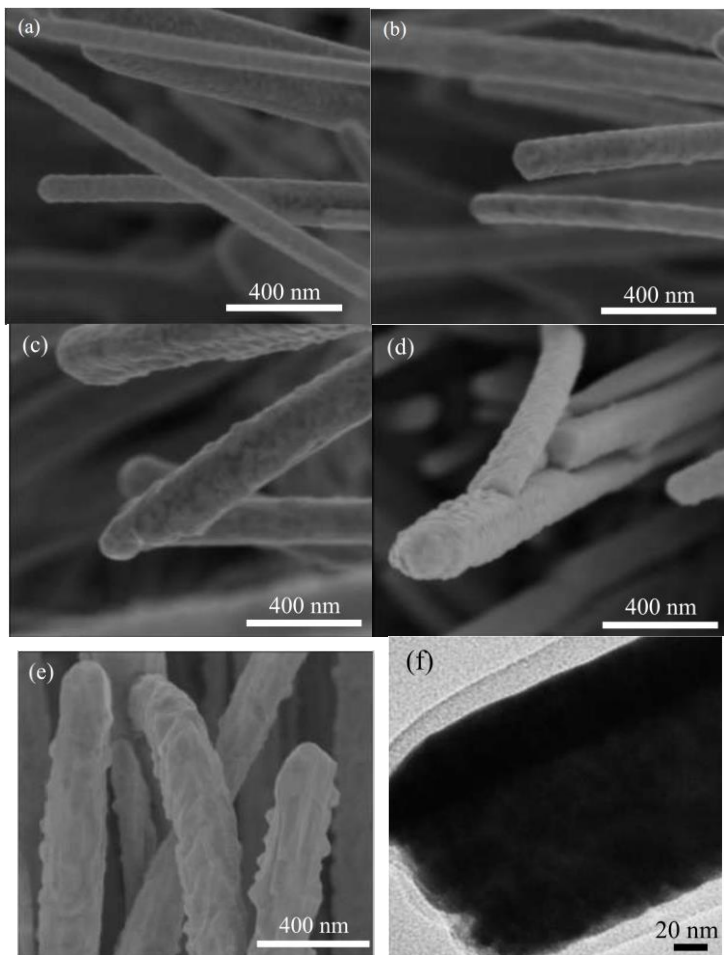
Hình 4.5: Phổ Raman của MB trên thanh nano ZnO/Au trong chu trình hấp phụ/làm sạch.

Hình 4.5 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.

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

Các dây nano CuO đã được chế tạo với thời gian ủ 120 phút sau đó phún xạ vàng để tạo thành cấu trúc lõi/vỏ. Hình 5.1 cho thấy ảnh

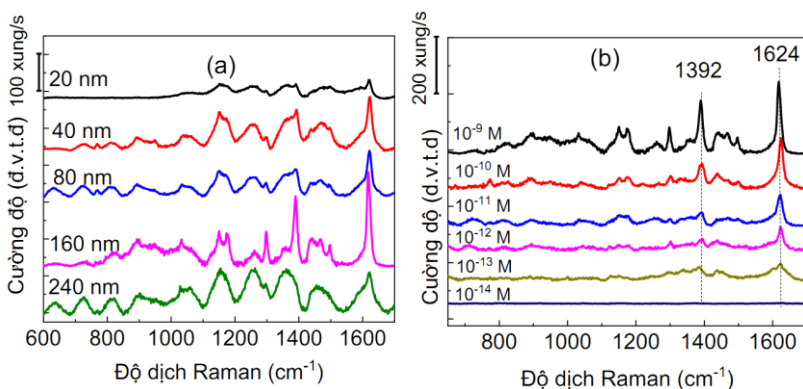
SEM của các dây nano CuO ở 500 °C trong 120 phút được phủ Au có độ dày khác nhau.



Hình 5.1: 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 phun xạ. Hình ảnh HRTEM của dây nano lõi/vỏ CuO/Au (Hình 5.1f) cho thấy rõ ràng cấu trúc lõi/vỏ của sản phẩm nano.

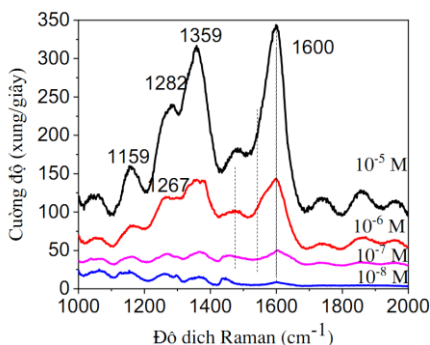
Hình 5.2a cho thấy phổ Raman của MB phụ thuộc mạnh vào độ dày lớp vỏ Au. Hình 5.2b là phổ Raman của MB với nồng độ từ 10^{-14} M đến 10^{-9} M nhỏ trên dây nano CuO/Au với độ dày lớp vỏ là 160 nm. Ngay cả ở nồng độ cực thấp (10^{-13} M), các đỉnh đặc trưng của MB vẫn có thể được quan sát rõ ràng ở 1624 và 1392 cm^{-1} (Hình 5.2b). 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.



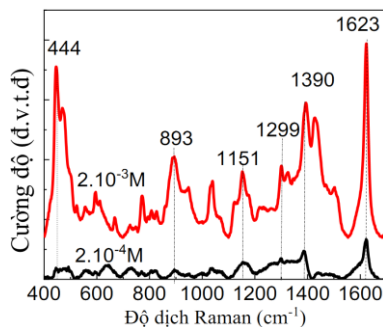
Hình 5.2: *Phổ Raman của MB 10^{-9} M đo trên các dây nano lõi/vỏ CuO/Au có độ dày vỏ khác nhau, b) Phổ Raman của MB có nồng độ khác nhau đo trên các dây nano CuO/Au có độ dày vỏ là 160 nm.*

Khả năng tăng cường Raman tuyệt vời của để 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 so với để 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 [12], gần với giá trị mức Fermi của CuO (~ 5.3 eV) [129]. 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 góp phần tạo ra cường độ SERS lớn.



Hình 5.3: Phổ Raman của Amoxicillin 10^{-5} - 10^{-8} M trên đế CuO/Au với độ dày vỏ là 160 nm)



Hình 5.4: Phổ Raman của glucose trên dây nano CuO/Au kết hợp điện hóa

Để SERS đã chế tạo có độ nhạy tốt, phát hiện được AMX ở nồng độ thấp 10^{-8} M (3,654 $\mu\text{g/L}$) đồng thời các phổ thu được đồng đều và có độ lặp tốt (Hình 5.3). 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 $\mu\text{g/kg}$. Các đế SERS trên cơ sở dây nano

CuO/Au cũng có thể nhận biết glucose một cách hiệu quả dù tín hiệu Raman của glucose được biết là rất yếu do tiết diện tán xạ nhỏ và độ bám dính của glucose trên bề mặt kim loại cũng không cao. Kết quả nghiên cứu cho thấy việc kết hợp điện hóa và Raman tăng cường rất triển vọng cho việc phát hiện glucose ở nồng độ thấp. 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 $2 \cdot 10^{-4}$ M ((Hình 5.4)). 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. Các kết quả đã đạt được rất triển vọng cho các lĩnh vực phân tích môi trường, y sinh và an toàn thực phẩm.

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 5 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, và 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 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. 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 với mẫu chuẩn thấp hơn so với lượng AMX tối đa cho phép trong sữa bò (4 $\mu\text{g}/\text{kg}$), thấp hơn 13 lần đối với lượng tối đa cho phép trong thịt, gan, thận, mỡ của trâu, bò, lợn, cừu (50 $\mu\text{g}/\text{kg}$). 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.

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, 121(2021) 111488, Q2; IF= 3,08.
- (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 = 4,527.

(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, Vol.166 (2022) 207219 Q2, IF = 2.658

(6) (*): 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 Cu₂O 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 Nguyên Hải, Nguyễn Việt Tuyền, 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 Trung 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 để 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 KHTN, 2021.