



SPMS
2023



TUYỂN TẬP BÁO CÁO

HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU

TOÀN QUỐC LẦN THỨ XIV

Trường Đại học Tây Nguyên, Đắk Lắk, 05-07/11/2025



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ

50. **NGHIÊN CỨU ĐỘ DỐC DƯỚI NGUỒN TRONG CẤU TRÚC TFET: GÓC NHÌN VẬT LÝ VỀ VẬN CHUYỂN ĐIỆN TỬ VÀ CÁC HỆ QUẢ** 195
Nguyễn Thế Huy, Lê Minh An, Nguyễn Văn Định, Phạm Công Thắng, Nguyễn Hữu Lâm
51. **NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA Ag KÍCH THƯỚC NANO MÉT BIẾN TÍNH TRÊN VẬT LIỆU TiO₂ ĐẸN ĐẶC TÍNH QUANG HỌC VÀ QUANG XÚC TÁC** 199
Phạm Minh Thúy, Vũ Đức Chính, Nguyễn Thúy Vân, Chu Thị Thu Hiền, Phạm Thanh Bình, Phạm Nam Thắng
52. **CHÈ TẠO VÀ CÁC TÍNH CHẤT ĐẶC TRƯNG CỦA MÀNG MỎNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT DỰA TRÊN CẤU TRÚC LAI VẬT LIỆU NANO CACBON – POLY(3,4-ETHYLENE DIOXYTHIOPHENE): POLY(STYRENE SULFONATE)** 203
Đỗ Tuấn, Nguyễn Thị Huyền, Nguyễn Văn Tú, Trần Văn Hậu, Cao Thị Thanh, Bùi Hùng Thắng, Phạm Văn Nhất, Nguyễn Văn Hào, Nguyễn Thị Xiêm, Nguyễn Văn Chúc, Phan Ngọc Minh, Phạm Văn Trình
53. **ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ NUNG ĐÉN TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU MgAl₂O₄:Eu³⁺ CHÈ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL - GEL** 207
Hoàng Minh Tuấn, Trần Quốc Xuân, Chu Anh Tuấn, Nguyễn Văn Quang, Lê Tiến Hà, Đàm Quang Học, Vũ Thị Kim Liên
54. **NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG, NHIỆT PHÁT QUANG VÀ ĐẶC TRƯNG ĐO LIỆU CỦA THỦY TINH KALI-LITHI-ALUMINOBORAT ĐỒNG PHA TẠP CÁC ION Ce³⁺, Dy³⁺** 211
Trần Ngọc, Phan Văn Độ
55. **MỘT SỐ KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG QUANG HỌC VẬT LIỆU GÓM MgF₂ PHA TẠP VÀ KHÔNG PHA TẠP Eu³⁺** 215
Nguyễn Trọng Thành, Đỗ Thị Anh Thư, Vũ Thị Thái Hà, Nguyễn Thị Tú Oanh, Giang Hồng Thái, Đoàn Tuấn Anh, Đinh Mạnh Tiến
56. **NGHIÊN CỨU CHÈ TẠO MÀNG MỎNG ZnO PHA TẠP Sm³⁺** 219
Nguyễn Duy Thiện, Phan Thị Diên, Nguyễn Đức Sơn, Nguyễn Trí Nghĩa, Lưu Mạnh Quỳnh, Nguyễn Quang Hòa, Nguyễn Ngọc Đình, Phạm Đức Thắng
57. **NGHIÊN CỨU HIỆU ỨNG RAMAN TĂNG CƯỜNG CẢM ỨNG QUANG TRÊN MÀNG Au-ZnO** 223
Nguyễn Việt Tuyên, Trần Văn Tân, Phạm Nguyên Hải, Nguyễn Cảnh Việt, Trần Thị Ngọc Anh, Sái Công Doanh, Nguyễn Quang Hoà, Nguyễn Trọng Tâm, Phạm Thị Hồng, Lê Thị Hải Yến, Lê Minh Phương, Trần Thị Hà, Ngạc An Bang
58. **NGHIÊN CỨU CHÈ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT TINH THỂ PEROVSKITE (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Cu_{1-x}Co_xCl₄** 226
Mạnh Danh Tiên, Nguyễn Huy Tiệp
59. **ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU PEROVSKITE CaZrO₃: Er-Yb-Mo** 230
Hoàng Tuấn Nam, Nguyễn Minh Tú, Đào Văn Dương, Hoàng Như Vân

60. KHẢO SÁT TÍNH CHẤT MÀNG MỎNG OXIT BÁN DẪN $(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}$ CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP DUNG DỊCH 234
Đỗ Hồng Minh, Dương Đức Mạnh, Phạm Đức Anh, Bùi Nguyên Quốc Trinh
61. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA QUÁ TRÌNH PHA TẠP Er^{3+} LÊN HÌNH THÁI VÀ CẤU TRÚC CỦA NaYF_4 TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT 238
Nguyễn Phan Tín, Dương Thành Đạt, Ngô Hải Đăng, Mai Hồng Hạnh, Nguyễn Ngọc Trung
62. PHÁT XẠ HUỖNH QUANG XANH LỤC VÀ ĐÓ ĐẬM CỦA VẬT LIỆU CaAl_2O_7 ĐỒNG PHA TẠP ION Mn^{2+} , Cr^{3+} 242
Nguyễn Văn Quang, Mai Xuân Dũng, Đặng Thị Thu Huyền, Nguyễn Thị Hạnh, Hoàng Quang Bắc, Chu Anh Văn
63. PHÁT TRIỂN HỆ THỐNG GIÁM SÁT HOẠT ĐỘNG CỦA TẮM PIN QUANG ĐIỆN SỬ DỤNG HỌC MÁY DỰA TRÊN DỮ LIỆU I-V KẾT HỢP ẢNH NHIỆT 246
Nguyễn Hữu Tráng, Hoàng Minh Trường, Lê Quang Linh, Hoàng Thùy Dương, Nguyễn Hoàng Thoan, Đặng Đức Dũng, Nguyễn Phan Tín, Nguyễn Ngọc Trung
64. FACILE DESIGNING OF $\alpha\text{-Ag}_3\text{VO}_4/\{0\ 1\ 0\}$ -FACET EXPOSED $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$ HETEROJUNCTION WITH ENHANCED VISIBLE-LIGHT PHOTOCATALYTIC ACTIVITY 250
Nguyen Duc Van, Nguyen Thanh Huong, Hoang Thi Khuyen, Pham Thi Lien, Man Hoai Nam
65. CHẾ TẠO CẢM BIẾN LSPR SỢI QUANG ĐA MỘT HÌNH CHỮ D TÍCH HỢP HẠT NANO VÀNG ĐỂ PHÁT HIỆN THUỐC TRỪ SÂU 254
Phạm Thanh Bình, Nguyễn Văn Ân, Nguyễn Hải Bình, Nguyễn Đức Bình, Nguyễn Thế Anh, Nguyễn Thúy Vân, Phạm Nam Thắng, Vũ Đức Chính, Bùi Huy, Phạm Văn Hội
66. TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT TRÊN CƠ SỞ NANODENDRITES Ag: MỘT CÔNG CỤ PHÂN TÍCH HOÁ HỌC ĐỘ NHẠY CAO 258
Nguyễn Việt Tuyên, Trần Văn Tân, Phạm Nguyên Hải, Nguyễn Cảnh Việt, Trần Thị Ngọc Anh, Sái Công Doanh, Nguyễn Quang Hoà, Nguyễn Trọng Tâm, Phạm Thị Hồng, Lê Thị Hải Yến, Lê Minh Phương, Ngạc An Bang, Trần Thị Hà
67. PHÁT TRIỂN ĐỂ SERS DỰA TRÊN DÂY NANO CuO ĐÍNH HẠT NANO Au ĐỂ PHÁT HIỆN PHENOL TRONG NƯỚC SINH HOẠT 262
Lê Minh Phương, Nguyễn Việt Tuyên, Nguyễn Công Toàn, Trần Văn Tân, Phạm Nguyên Hải, Ngạc An Bang, Trần Thị Hà
68. CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG ĐIỆN HÓA CỦA VẬT LIỆU AgI/TiO_2 265
Nguyễn Văn Nghĩa, Nguyễn Ngọc Khoa Trường, Nguyễn Minh Vương, Cao Trọng Pháo, Hoàng Nhật Hiếu

NGHIÊN CỨU HIỆU ỨNG RAMAN TĂNG CƯỜNG CẢM ỨNG QUANG TRÊN MÀNG Au-ZnO

Nguyễn Việt Tuyên¹, Trần Văn Tân¹, Phạm Nguyên Hải¹, Nguyễn Cảnh Việt¹, Trần Thị Ngọc Anh¹,
Sái Công Doanh¹, Nguyễn Quang Hoà¹, Nguyễn Trọng Tâm², Phạm Thị Hồng¹, Lê Thị Hải Yến¹,
Lê Minh Phương¹, Trần Thị Hà³, Ngọc An Bang^{1,*}

¹Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

²Khoa Cơ sở - Cơ bản, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam, Số 484 Lạch Tray, Lê Chân, Hải Phòng

³Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Số 18 Phố Viên, Đông Ngạc, Hà Nội

*Email: ngacanbang@hus.edu.vn

Tóm tắt:

Chúng tôi đã phát triển một phương pháp hiệu quả để chế tạo các đế tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) bằng cách sử dụng màng mỏng Au-ZnO. Sản phẩm được chế tạo thông qua quá trình phun xạ r.f. magnetron và ủ nhiệt. Hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường cảm ứng quang (PIERS) trên cơ sở vật liệu Au-ZnO cũng đã được nghiên cứu chi tiết. Thông qua quá trình kích thích UV tại chỗ trong quá trình đo, cường độ tín hiệu Raman thu được tăng gấp 2 lần so với SERS thông thường. Kết quả cho thấy tiềm năng của phương pháp này đối với các ứng dụng phân tích với độ nhạy cao, đáng tin cậy và linh hoạt.

Từ khóa: Tán xạ Raman tăng cường cảm ứng quang, màng mỏng Au-ZnO, kích thích UV, điện tử - lỗ trống.

GIỚI THIỆU

Trong những thập kỷ qua, tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) đã nổi lên như một kỹ thuật quang phổ mạnh mẽ cho việc phát hiện các phân tử hóa học, sinh học và môi trường ở nồng độ thấp. SERS có ưu điểm như độ nhạy cao, khả năng phân tích nhanh chóng và cung cấp thông tin đặc trưng của chất phân tích. Cơ chế của SERS chủ yếu bắt nguồn từ hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ trong các hạt nano kim loại quý, chẳng hạn như Au, Ag.

Trong những năm qua, nhiều hướng nghiên cứu mới tập trung vào việc tối ưu hóa hình dạng, kích thước, mật độ và tính chất vật liệu nhằm đạt được hiệu quả tăng cường Raman cao hơn [1, 2]. Các cấu trúc đa dạng như thanh [3], dây [4], sao [5], phân nhánh [6],... đã được nghiên cứu nhằm tạo ra mật độ "hot spots" cao, qua đó nâng cao hệ số tăng cường SERS. Tuy nhiên, hệ số tăng cường Raman dường như đã đạt đến một giới hạn nhất định. Việc tìm kiếm các phương pháp bổ sung nhằm tăng cường tín hiệu Raman thông qua quá trình đo lường, thay vì chỉ dựa trên kỹ thuật vật liệu, ngày càng trở nên cấp thiết. Một hướng tiếp cận đầy hứa hẹn là tán xạ Raman tăng cường cảm ứng quang [7]. Các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng, khi đế SERS được kích thích bằng ánh sáng thích hợp trước hoặc trong quá trình đo Raman, cường độ tín hiệu có thể được tăng cường rõ rệt [8]. Trong đó, vật liệu nanocomposite

kết hợp giữa ZnO và kim loại quý nhận được nhiều sự quan tâm do tiềm năng nhờ đồng thời tận dụng hiệu ứng plasmon mạnh của kim loại và khả năng sinh cặp electron - lỗ trống dưới chiếu xạ UV trong ZnO. Tuy nhiên, các nghiên cứu trước chủ yếu tập trung vào việc xử lý trước bề mặt bằng tia UV [9-11], trong khi những nghiên cứu khai thác trực tiếp chiếu UV tại chỗ trong quá trình đo Raman vẫn còn rất hạn chế.

Vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung vào việc chế tạo màng mỏng Au-ZnO bằng phương pháp phun xạ, khảo sát hiệu ứng PIERS dưới chiếu xạ UV tại chỗ. Kết quả cho thấy đế SERS màng mỏng Au-ZnO có độ đồng đều cao, quá trình kích thích UV tại chỗ trong quá trình thực hiện phép đo Raman cho thấy tín hiệu SERS có thể tăng cường gấp 2 lần, nhờ sự cộng hưởng giữa plasmon của Au và quá trình chuyển điện tích.

THỰC NGHIỆM

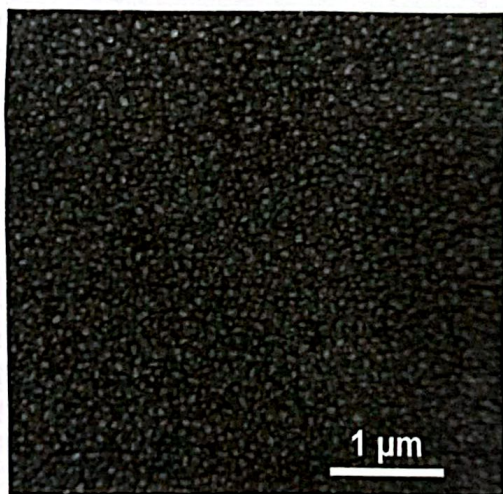
Đầu tiên, các đế kính có kích thước 20 mm × 20 mm × 1 mm được rửa sạch kết hợp rung siêu âm lần lượt trong dung dịch acetone, ethanol và nước cất, cuối cùng được sấy khô bằng khí nitơ. Màng mỏng ZnO được lắng đọng trên đế thủy tinh bằng hệ sputter mini (ULVAC, Nhật Bản). Buồng sputter được hút chân không đến áp suất cơ sở 3×10^{-6} Pa, sau đó khí Ar được đưa vào để duy trì áp suất làm việc ở mức 1

Pa. Quá trình lắng đọng được tiến hành với công suất 175 W trong 20 phút mà không gia nhiệt đế.

Tiếp theo, một lớp Au mỏng được phủ lên bề mặt màng ZnO bằng phương pháp phun xạ DC (JEOL JFC-1200), với dòng điện duy trì ở 20 mA trong 40 giây. Sau đó, mẫu Au-ZnO được ủ nhiệt ở 300 °C trong 2 giờ.

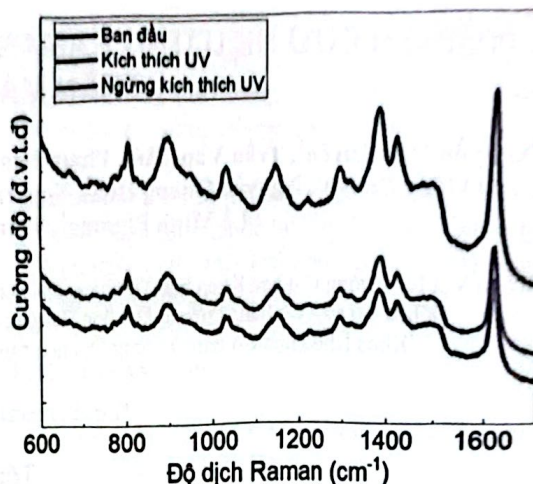
Hình thái bề mặt được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét Nova Nano SEM FEI 450. Các phép đo Raman được thực hiện bằng hệ LabRAM HR 800 (Horiba Jobin Yvon) sử dụng nguồn laser He-Ne bước sóng 632,8 nm, thời gian phân tích 30 giây. Dung dịch methylene blue (MB) ở nồng độ 10^{-6} M được dùng làm phân tử dò, với thể tích 50 μ L nhỏ lên bề mặt mẫu và để khô tự nhiên trước khi đo. Khảo sát hiệu ứng PIERS, mẫu màng mỏng ZnO/Au được chiếu đồng thời bằng đèn LED UV ($\lambda = 365$ nm, công suất 1 mW) trong quá trình đo Raman. Nguồn UV được đặt nghiêng 45° so với phương thẳng đứng, cách bề mặt mẫu 10 cm, tương ứng với mật độ công suất khoảng 0,2 mW/cm². Phổ SERS thông thường và phổ PIERS được thu tại cùng một vị trí trên mẫu để so sánh và đánh giá đóng góp của chiếu xạ UV vào sự tăng cường tín hiệu Raman.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 1: Ảnh SEM của màng mỏng ZnO/Au.

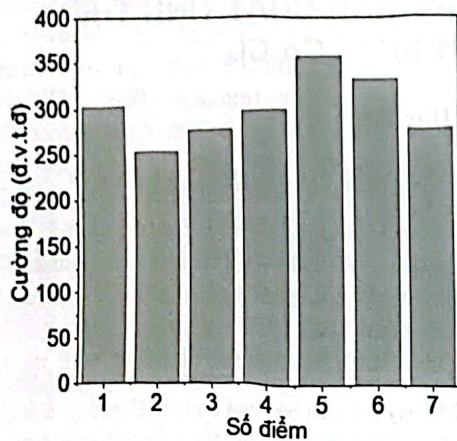
Ảnh SEM của màng mỏng ZnO/Au (hình 1) cho thấy bề mặt ZnO được phủ các hạt nano Au có mật độ cao và phân bố đồng đều, tạo ra nhiều “hot spots”. Cấu trúc nano này đồng thời tạo sự tiếp xúc trực tiếp giữa Au và ZnO, từ đó cho phép xảy ra quá trình chuyển điện tích dưới chiếu xạ UV.



Hình 2: Phổ Raman của methylene blue ở nồng độ 10^{-6} M được khảo sát trên màng mỏng Au-ZnO trước, trong và sau khi kích thích UV

Phổ Raman của methylene blue trên màng ZnO/Au (Hình 2) cho thấy sự thay đổi rõ rệt trước, trong và sau khi chiếu xạ UV. Ở trạng thái ban đầu, các đỉnh Raman quan sát được có cường độ thấp, chủ yếu phản ánh hiệu ứng SERS thông thường từ các hạt nano Au. Khi chiếu UV, cường độ tín hiệu Raman tăng mạnh trên toàn bộ phổ, với giá trị trung bình cao gấp khoảng 2 lần so với ban đầu, khẳng định vai trò then chốt của quá trình kích thích quang. Sau khi ngừng chiếu UV, cường độ Raman giảm nhanh về mức ban đầu, cho thấy sự tăng cường chỉ tồn tại trong quá trình kích thích UV. Cơ chế có thể giải thích như sau: dưới tác động của UV, màng ZnO sinh ra các cặp điện tử - lỗ trống. Do mức Fermi của Au thấp hơn mức Fermi của ZnO, hàng rào Schottky tại tiếp xúc dị thể Au-ZnO cho phép các điện tử dễ dàng chuyển từ ZnO sang Au. Sự tích tụ điện tử trong các hạt nano Au không chỉ làm gia tăng mật độ điện tử tự do tham gia cộng hưởng plasmon bề mặt mà còn thúc đẩy quá trình chuyển điện tích từ Au sang các phân tử MB hấp phụ trên bề mặt. Đồng thời, sự điều chỉnh đặc tính cộng hưởng plasmon của Au bởi điện tử tích tụ cũng góp phần làm cường độ tín hiệu Raman tăng mạnh hơn.

Độ đồng đều của vật liệu còn được chứng minh qua phép đo Raman tại đỉnh đặc trưng 1622 cm⁻¹ tại 7 điểm ngẫu nhiên (Hình 3). Điều này cho thấy màng mỏng Au-ZnO có tính lặp lại tốt và đáng tin cậy, một yêu cầu quan trọng đối với các ứng dụng cảm biến thực tế.



Hình 3: Cường độ Raman tại đỉnh 1622 cm^{-1} được đo tại 7 điểm ngẫu nhiên

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công màng mỏng Au-ZnO bằng phương pháp phun xạ. Vật liệu màng mỏng Au-ZnO đóng vai trò là đế SERS có độ nhạy, độ đồng đều cao. Quá trình kích thích UV tại chỗ trong quá trình đo, cường độ tín hiệu Raman thu được gấp 2 lần so với SERS thông thường. Cơ chế tăng cường này chủ yếu bắt nguồn từ sự hình thành cặp điện tử - lỗ trống trong ZnO và quá trình chuyển điện tích tại dị thể Au-ZnO, giúp tối ưu hóa hiệu quả truyền điện tích đến các phân tử phân tích. Kết quả này mở ra tiềm năng ứng dụng tại chỗ trong nhiều lĩnh vực như giám sát môi trường, an toàn thực phẩm.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2023.100.

Tài liệu tham khảo

- [1] M. Fan, G.F.S. Andrade, A. G. Brolo, Anal. Chim. Acta 1097, 1-29 (2020).
- [2] T. Jing, R. Gao, C. Zhan, Y. Yu, X. Chen, Y. Lu, H. K. Nam, Y. J. Kim, L. Yu, Coord. Chem. Rev. 539, 216739 (2025).
- [3] C.H. Hsu, L.C. Hsu, C.H. Chen, L.Y. Chen, C.S. Lai, J. Phys. Chem. C 128, 8288-8295 (2024).
- [4] A. Hernandez Cedillo, J.J. Velazquez Salazar, J. Mendez Lozoya, J.A. Agyei-Mensah, R.A. Guirado-López, C. Hernandez Cedillo, A. Lehr, M. Jose Yacamán, J. Phys. Chem. C 129, 4113-4125 (2025).
- [5] A.S.D.S. Indrasekara, S. Meyers, S. Shubeita, L. C. Feldman, T. Gustafsson, L. Fabris, Nanoscale 6, 8891-8899 (2014).
- [6] H. Ma, Y. Tian, A. Jiao, C. Wang, M. Zhang, L. Zheng, S. Li, M. Chen, Vib. Spectrosc. 118, 103330 (2022).
- [7] S. Ben-Jaber, W. J. Peveler, R. Quesada-Cabrera, E. Cortés, C. Sotelo-Vazquez, N. Abdul-Karim, S. A. Maier, I. P. Parkin, Nat. Commun. 7, 1-6 (2016).
- [8] J. Zhao, Z. Wang, J. Lan, I. Khan, X. Ye, J. Wan, Y. Fei, S. Huang, S. Li, J. Kang, Nanoscale 13, 8707-8721 (2021).
- [9] J. Ye, R. Arul, M. K. Nieuwoudt, J. Dong, T. Zhang, L. Dai, N. C. Greenham, A. Rao, R. L. Z. Hoye, W. Gao, M. C. Simpson, J. Phys. Chem. Lett. 14, 4607-4616 (2023).
- [10] A. Brognara, B. R. Bricchi, L. William, O. Brinza, M. Konstantakopoulou, A. L. Bassi, M. Ghidelli, N. Lidgi-Guigui, Small 18, 2201088 (2022).
- [11] Ł. Pięta, A. Kisielewska, I. Piwoński, K. Malek, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 305, 123537 (2024).

TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT TRÊN CƠ SỞ NANODENDRITES Ag: MỘT CÔNG CỤ PHÂN TÍCH HOÁ HỌC ĐỘ NHẠY CAO

Nguyễn Việt Tuyên¹, Trần Văn Tân¹, Phạm Nguyên Hải¹, Nguyễn Cảnh Việt¹, Trần Thị Ngọc Anh¹,
Sái Công Doanh¹, Nguyễn Quang Hoà¹, Nguyễn Trọng Tâm², Phạm Thị Hồng¹, Lê Thị Hải Yến¹,
Lê Minh Phương¹, Ngọc An Bang¹, Trần Thị Hà^{3,*}

¹Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

²Khoa Cơ sở - Cơ bản, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam, Số 484 Lạch Tray, Phường Lê Chân, Hải Phòng, Việt Nam

³Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Số 18 Phố Viên, Phường Đông Ngạc, Hà Nội, Việt Nam

*Email: tranthiha@humg.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày một phương pháp chế tạo cảm biến tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) dựa trên cấu trúc nanodendrites bạc (Ag) bằng phương pháp khử hóa học đơn giản, nhanh chóng và tiết kiệm chi phí. Phương pháp này cho phép hình thành các cấu trúc nanodendrites Ag có hình thái và diện tích bề mặt lớn phù hợp cho khả năng tăng cường tín hiệu Raman. Kết quả thực nghiệm chứng minh rằng để SERS nanodendrites Ag thể hiện độ nhạy cực cao, thể hiện bằng giới hạn phát hiện methylene blue (MB) xuống đến mức femtomolar. Hơn nữa, một mối tương quan logarit giữa nồng độ MB và cường độ Raman đã được thiết lập, với hệ số tuyến tính là 0,98, cho thấy độ chính xác cao của phương pháp này. Với ưu điểm quy trình đơn giản, thiết bị yêu cầu không phức tạp và khả năng tạo ra để SERS đồng đều, phương pháp này hứa hẹn khả năng ứng dụng rộng rãi trong phát hiện nhanh các chất phân tích ở nồng độ thấp. Đặc biệt, cấu trúc nanodendrites Ag có tiềm năng lớn trong các lĩnh vực như giám sát môi trường, phân tích sinh học và kiểm soát an toàn thực phẩm, nơi yêu cầu độ nhạy cao và tính ổn định trong đo đạc.

Từ khóa: Nanodendrites Ag, tán xạ Raman tăng cường bề mặt, khử hóa học.

GIỚI THIỆU

Trong vài thập niên trở lại đây, nhu cầu cao phát hiện các phân tử đặc trưng với độ nhạy và độ chọn lọc cao, đồng thời không phá hủy mẫu, đã trở thành một vấn đề đầy thách thức [1-3]. Điều này đặc biệt cấp thiết trong các lĩnh vực như chẩn đoán y sinh, giám sát môi trường và kiểm soát an toàn thực phẩm, nơi việc xác định giới hạn phát hiện là yếu tố quyết định để nhận diện các hợp chất độc hại hoặc dấu vết sinh học. Khả năng nhận biết và định lượng các chất ở nồng độ cực nhỏ không chỉ mở ra cơ hội chẩn đoán bệnh từ giai đoạn sớm mà còn đóng vai trò trọng yếu trong việc kiểm soát và truy vết các tác nhân nguy hiểm.

Trong bối cảnh đó, tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) đã nhận được biết đến như một công cụ phân tích mạnh mẽ, được ứng dụng rộng rãi trong giám sát môi trường [4, 5], y học và nghiên cứu sinh học [6-8]. Khả năng cung cấp thông tin đặc trưng của phân tử mà không phá hủy mẫu khiến SERS trở thành phương pháp không thể thiếu trong các nghiên cứu yêu cầu độ nhạy và độ chính xác cao.

Cùng với sự gia tăng nhu cầu thực tế, phát triển để SERS xu hướng sản xuất quy mô lớn, chi phí hợp lý nhưng vẫn đảm bảo hiệu suất cao và tính đồng nhất. Điều này đòi hỏi không chỉ cần phương pháp chế tạo đơn giản mà cần tối ưu hóa các quy trình chế tạo nhằm bảo đảm tính tái lập, ổn định và tương thích với điều kiện thương mại hóa. Trong sản xuất công nghiệp, yếu tố bền vững, hiệu quả và giá thành luôn là những tiêu chí then chốt.

Nhiều phương pháp chế tạo đã được khai thác nhằm đạt cấu trúc nano tối ưu cho hiệu suất SERS, bao gồm tổng hợp hóa học [9], quang khắc [10, 11], lắng đọng hơi hóa học [12, 13] và kỹ thuật phun phủ [14]. Các phương pháp quang khắc và lắng đọng hơi vật lý cho phép kiểm soát chính xác hình thái, kích thước và sắp xếp cấu trúc nano, tạo ra các bề mặt có độ trật tự cao. Tuy nhiên, chúng thường yêu cầu quy trình phức tạp, nhiều bước, cần môi trường phòng sạch và hệ thống thiết bị đắt đỏ, khiến khả năng mở rộng và ứng dụng đại trà bị hạn chế.

Ngược lại, các kỹ thuật hóa học, đặc biệt là khử hóa học mang đến một hướng tiếp cận đơn giản, dễ mở rộng và chi phí thấp. Dù khả năng kiểm soát trật tự tầm xa còn hạn chế, chúng lại ưu việt trong việc tạo

ra các cấu trúc nano phân nhánh, tiêu biểu là nanodendrites bạc, vốn có diện tích bề mặt lớn và tập trung dày đặc các “điểm nóng” điện từ. Những đặc trưng này làm gia tăng đáng kể khả năng khuếch đại tín hiệu Raman, biến chúng thành lựa chọn lý tưởng cho các ứng dụng của SERS trong thực tiễn.

Tuy nhiên, việc chế tạo nanodendrites bạc vẫn đối mặt với thách thức trong việc duy trì đồng thời độ nhạy cao, độ đồng nhất và sự ổn định, nhất là cho các ứng dụng yêu cầu giới hạn phát hiện cực thấp. Bên cạnh đó, cơ chế tăng cường tín hiệu trong SERS của cấu trúc này vẫn chưa được giải thích trọn vẹn do tính phức tạp hình thái.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất phương pháp khử hóa học đơn giản để chế tạo SERS nanodendrites Ag có hiệu suất tăng cường hiệu quả, đạt giới hạn phát hiện ở mức femtomolar. Phương pháp này với quy trình đơn giản tạo ra hình thái nanodendrites phân bố đồng đều, diện tích bề mặt cao và chi phí thấp. Các kết quả đạt được không chỉ khẳng định tiềm năng của nanodendrites Ag cho các ứng dụng đòi hỏi độ nhạy và ổn định cao, mà còn mở ra triển vọng chế tạo hàng loạt SERS thông qua một quy trình đơn giản, khả thi và hiệu quả.

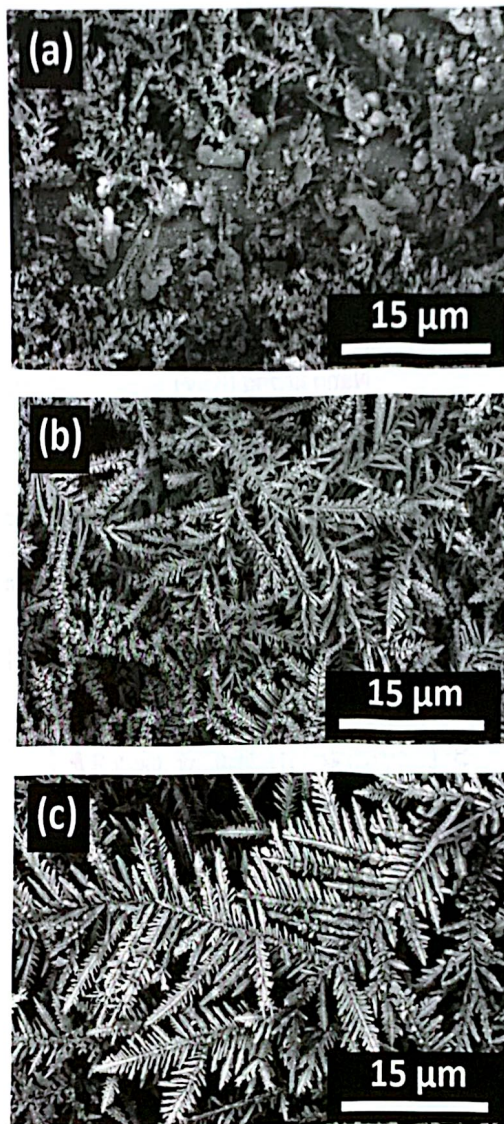
THỰC NGHIỆM

Ban đầu, sợi đồng (Cu) dài 5 cm, đường kính 0,025 cm được làm sạch bằng dung dịch HCl loãng 10 % kết hợp xử lý siêu âm nhằm loại bỏ lớp oxit và tạp chất bề mặt. Sau đó, mẫu được rửa tuần tự bằng acetone, ethanol và nước cất, rồi sấy khô bằng dòng khí nitơ. Sợi đồng sạch được ngâm trong dung dịch AgNO_3 ở nồng độ 6 mM trong các khoảng thời gian khác nhau từ 10 phút đến 30 phút để hình thành cấu trúc Ag có hình thái nanodendrites. Cuối cùng để thu được tiếp tục được rửa bằng nước cất trước khi tiến hành phân tích.

Hiệu suất của các đế SERS được đánh giá với methylene blue (MB) làm phân tử dò ở các nồng độ khác nhau. Trong mỗi phép đo, 20 μL dung dịch MB được nhỏ lên bề mặt đế SERS nanodendrites Ag. Mỗi đế được đo tại 20 điểm khác nhau và 5 đế được sử dụng cho cùng một nồng độ để đảm bảo độ tin cậy và tính lặp lại của kết quả. Tín hiệu SERS được khảo sát bằng hệ quang phổ Raman LabRAM HR 800 (Horiba Jobin Yvon) với nguồn laser He-Ne bước sóng 632,8 nm và thấu kính phóng đại 50x. Hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét

(SEM) Thermo Scientific Phenom XL G2 Desktop tích hợp hệ EDS.

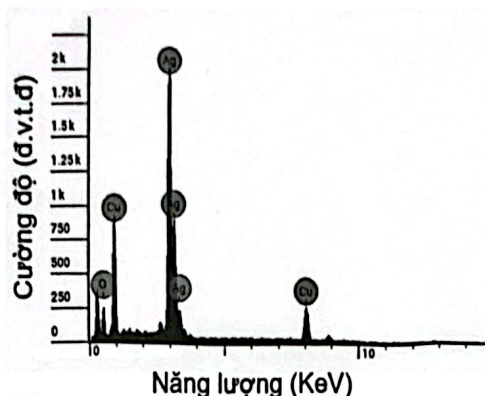
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 1: Ảnh SEM của các cấu trúc nanodendrites Ag được tổng hợp tại các thời gian tổng hợp khác nhau: (a) 10 phút, (b) 20 phút, và (c) 30 phút

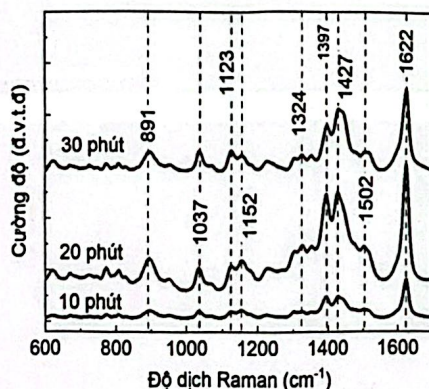
Hình 1 biểu diễn ảnh SEM của các mẫu Ag nanodendrites tổng hợp ở các thời gian khác nhau. Ở thời gian 10 phút (Hình 1a), cấu trúc nanodendrites Ag mới ở giai đoạn hình thành ban đầu với mật độ thấp, các nhánh sơ cấp ngắn và ít phân nhánh thứ cấp. Sau 20 phút (Hình 1b), các nhánh sơ cấp phát triển dài hơn và xuất hiện nhiều nhánh thứ cấp hơn. Sự gia tăng về độ phức tạp cấu trúc được cho là bắt nguồn từ quá trình hấp thụ và gắn kết liên tục của các ion Ag^+ , tạo ra cấu trúc phân nhánh rõ rệt hơn.

Tại 30 phút (Hình 1c), chiều dài nhánh phát triển dài hơn nữa, với mật độ nhánh thứ cấp tăng cao, hình thành hình thái nanodendrites với mật độ cao và phức tạp.



Hình 2: Phổ EDS của cấu trúc nanodendrites Ag với thời gian tổng hợp 20 phút

Phổ EDS được biểu diễn ở Hình 2 cho thấy các đỉnh Ag chiếm ưu thế, chứng tỏ cấu trúc nanodendrites có độ sạch cao, tín hiệu Cu xuất hiện do nền dây đồng.

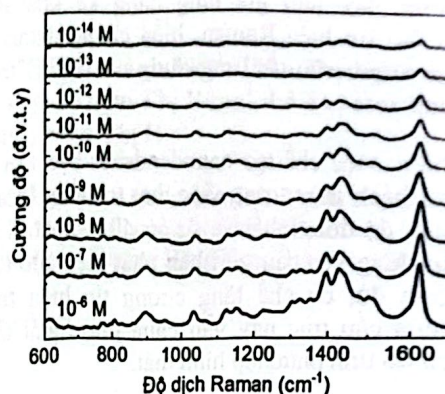


Hình 3: Phổ Raman của MB với nồng độ 10^{-8} M đã được khảo sát trên các đế nanodendrites Ag tổng hợp trong thời gian từ 10 phút đến 30 phút

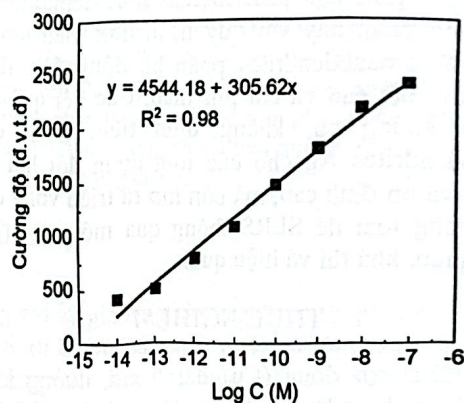
Hình 3 trình bày phổ Raman của MB ở 10^{-8} M trên các đế SERS nanodendrites Ag tổng hợp tại các thời gian khác nhau. Các đỉnh đặc trưng của MB xuất hiện rõ ràng phù hợp với các công bố trước đây [15, 16].

Cường độ Raman đạt cực đại với mẫu tổng hợp ở thời gian 20 phút, bắt đầu suy giảm khi tăng thời gian tổng hợp đến 30 và thấp nhất ở 10 phút. Điều này có thể được giải thích ở thời gian 20 phút cho hình thái và kích thước nanodendrites tối ưu, tạo mật độ "điểm nóng" cao nhất. Ở thời gian ngắn dần đến cấu trúc nanodendrites chưa phát triển hoàn thiện, trong khi quá dài khiến hình thái

nanodendrites phát triển quá lớn, giảm diện tích bề mặt hiệu quả. Do đó để SERS nanodendrites Ag tổng hợp ở thời gian 20 phút.



Hình 4: Phổ Raman của xanh Methylene được khảo sát ở các nồng độ khác nhau



Hình 5: Đồ thị mô tả sự phụ thuộc của cường độ SERS và logarit nồng độ MB tại đỉnh 1622 cm^{-1}

Hình 4 biểu diễn phổ Raman của methylene blue ở các nồng độ từ 10^{-14} - 10^{-6} M, thu được trên đế SERS cấu trúc nanodendrites Ag được chế tạo với thời gian tổng hợp tối ưu là 20 phút. Các đỉnh Raman đặc trưng của MB vẫn được nhận diện rõ ràng ngay cả tại nồng độ thấp nhất 10^{-14} M, cho thấy khả năng tăng cường tín hiệu Raman vượt trội của đế SERS này. Giới hạn phát hiện của đế SERS nanodendrites Ag đạt được ở mức femtomolar.

Hình 5 thể hiện mối quan hệ tuyến tính cao ($R^2 = 0,98$) giữa cường độ SERS và logarit nồng độ MB, cho thấy độ tin cậy và khả năng định lượng của hệ đo. Đường hồi quy tuyến tính này khẳng định hiệu suất tái tạo tốt của đế SERS nanodendrites Ag, đồng thời chứng minh vật liệu không chỉ phù hợp cho phát hiện có độ nhạy cao mà còn tiềm năng trong phân tích định lượng ở nồng độ thấp, đặc biệt trong các ứng dụng sinh học và môi trường.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã đề xuất một phương pháp chế tạo đơn giản và hiệu quả cao để chế tạo để SERS trên cơ sở cấu trúc nanodendrites Ag, với quy trình khử hóa học tiết kiệm chi phí. Các để SERS thu được có độ nhạy cao, đảm bảo hiệu suất ổn định và đáng tin cậy trong nhiều ứng dụng phân tích. Với giới hạn phát hiện cực thấp, các để SERS này cho phép phát hiện các phân tử ở nồng độ vết, mở ra tiềm năng lớn trong chẩn đoán sớm bệnh, giám sát môi trường và kiểm soát an toàn thực phẩm.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2023.100.

Tài liệu tham khảo

- [1] K. Kant, et al., *Nanoscale Horiz.*, 9, 2085-2166 (2024).
- [2] S. Menon, M. R. Mathew, S. Sam, K. Keerthi, K. G. Kumar, *J. Electroanal. Chem.*, 878, 114596 (2020).
- [3] C. Zhu, G. Yang, H. Li, D. Du, Y. Lin, *Anal. Chem.*, 87, 230-249 (2015).
- [4] T.T.X. Ong, E.W. Blanch, O.A.H. Jones, *Sci. Total Environ.*, 720, 137601 (2020).
- [5] L.R. Terry, et al., *Anal. Sci. Adv.*, 3, 113-145 (2022).
- [6] W. Xie, S. Schlücker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 5329-5344 (2013).
- [7] X.S. Zheng, I.J. Jahn, K. Weber, D. Cialla-May, J. Popp, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 197, 56-77 (2018).
- [8] H. Chang, W. Hur, H. Kang, B. H. Jun, *Light: Sci. Appl.*, 14, 1-24 (2025).
- [9] S. Qin, et al., *Opt. Mater.*, 159, 116548 (2025).
- [10] K. Srivastava, et al., *Micro Nano Eng.*, 23, 100267 (2024).
- [11] V. Suresh, L. Ding, A. B. Chew, F. L. Yap, *ACS Appl. Nano Mater.*, 1, 886-893 (2018).
- [12] C. G. Farling, M. C. Stackaruk, C. C. Pye, C. L. Brosseau, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23, 20065-20072 (2021).
- [13] L. Chin-Heng, T. Chun-Hung, L. Ding-Zheng, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 306, 123563 (2024).
- [14] J. Cailletaud, et al., *Talanta*, 188, 584-592 (2018).
- [15] V.T. Tran, et al., *Appl. Surf. Sci.*, 657, 159785 (2024).
- [16] C. Awada, C. Dab, M. G. Grimaldi, A. Alshoaibi, F. Ruffino, *Sci. Rep.*, 11, 1-13 (2021).

PHÁT TRIỂN ĐỂ SERS DỰA TRÊN DÂY NANO CuO ĐÍNH HẠT NANO Au ĐỂ PHÁT HIỆN PHENOL TRONG NƯỚC SINH HOẠT

Lê Minh Phương¹, Nguyễn Việt Tuyên^{1,*}, Nguyễn Công Toàn¹, Trần Văn Tân¹,
Phạm Nguyên Hải¹, Ngạc An Bang¹, Trần Thị Hà²

¹Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

²Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Số 18 Phố Viên, Đông Ngạc, Hà Nội

*Email: nguyenviettuyen@hus.edu.vn

Tóm tắt:

Phenol là một trong những hợp chất độc hại có trong nước thải và nước sinh hoạt, đòi hỏi các phương pháp phát hiện có độ nhạy và độ chọn lọc cao. Để đáp ứng yêu cầu này, nghiên cứu này đề xuất một để SERS được chế tạo từ các dây nano CuO đính hạt nano Au bằng phương pháp gia nhiệt Joule-Lenz và phương pháp phun xạ DC. Sau khi chế tạo, các tính chất của để SERS đã được nghiên cứu bằng cách sử dụng phenol làm chất phân tích. Kết quả cho thấy cấu trúc vật liệu có khả năng khuếch đại Raman đáng kể, với giới hạn phát hiện thấp đạt tới 10^{-7} g/L. Để SERS có tiềm năng trong việc phân tích hàm lượng phenol trong nước sinh hoạt, đáp ứng các tiêu chuẩn an toàn tại Việt Nam.

Từ khóa: Dây nano CuO đính hạt nano Au, gia nhiệt Joule-Lenz, phenol.

GIỚI THIỆU

Gần đây, việc tổng hợp các vật liệu nano đã thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu bởi những ưu điểm vượt trội và ứng dụng to lớn của chúng trong khoa học và công nghệ. Nhờ kích thước nhỏ, hình dạng đa dạng và thành phần độc đáo, vật liệu nano đã có những tính chất nổi bật hơn so với vật liệu thông thường. Trong số các vật liệu nano, cấu trúc nano oxit đồng (CuO) đã trở thành một chủ đề nóng và thu hút sự quan tâm nghiên cứu sâu rộng do các tính chất đặc biệt của chúng [1, 2]. Cấu trúc nano CuO được nghiên cứu rộng rãi nhờ tính ổn định, khả năng chịu nhiệt tốt, thân thiện với môi trường, dễ chế tạo và đặc biệt là giá thành thấp. Ngoài ra, CuO là một vật liệu bán dẫn với nhiều ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực cảm biến, môi trường và thiết bị điện tử [3],... Một số ứng dụng tiêu biểu có thể nói đến như: cảm biến khí, cảm biến sinh học, siêu tụ điện, xử lý các chất ô nhiễm vô cơ, quang xúc tác,... khiến nó trở thành lựa chọn tiềm năng trong vật liệu bán dẫn [4].

Phenol là một hợp chất độc hại phổ biến, thường có mặt trong nước thải từ nhiều ngành công nghiệp khác nhau như luyện thép, sản xuất nhựa tổng hợp,... Chỉ với liều lượng từ 50-500 mg/kg, phenol đã có thể gây tử vong ở người khi hấp thụ qua đường tiêu hóa [5-8]. Do đó, việc phát hiện và giám sát nồng độ phenol trong môi trường nước là hết sức cần thiết nhằm bảo vệ sức khỏe cộng đồng. Để phát hiện phenol và các dẫn xuất của nó trong môi trường nước với độ nhạy cao, các phương pháp

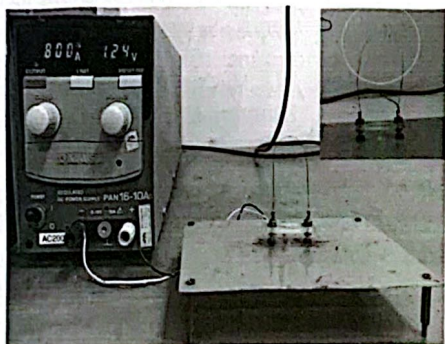
phân tích hiện đại như khối phổ, sắc ký lỏng hiệu năng cao, phương pháp điện hóa và đặc biệt phương pháp tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) đã được sử dụng.

Tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) là một kỹ thuật được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu các hiện tượng bề mặt. Nhờ độ nhạy cao, SERS nghiên cứu cấu trúc của các phân tử hấp phụ ngay cả ở nồng độ rất thấp. SERS dựa trên việc sử dụng bề mặt kim loại để khuếch đại tín hiệu Raman của phân tử tán xạ. Sự kết hợp giữa để SERS nanocomposite bán dẫn/kim loại quý có thể được tái sử dụng do có khả năng quang xúc tác [9]. Khi kết hợp với hạt nano Au, CuO có thể tạo ra mật độ đáng kể các “điểm nóng”- nơi cường độ trường điện từ khuếch đại mạnh mẽ. Những “điểm nóng” này góp phần tăng cường đáng kể tín hiệu tán xạ Raman của các phân tử nằm trong vùng ảnh hưởng, từ đó nâng cao độ nhạy của phép đo, cho phép phát hiện phenol ở mức vi lượng.

THỰC NGHIỆM

Trong nghiên cứu này, các dây nano CuO được tổng hợp trên đế đồng bằng phương pháp gia nhiệt nhanh Joule-Lenz. Đầu tiên, các đế đồng dài 100 mm và đường kính 0,25 mm được loại bỏ khỏi lớp oxit bề mặt bằng cách ngâm trong dung dịch HCl 10 % trong 10 phút, sau đó rửa liên tục bằng axeton, etanol và nước cất hai lần, kết hợp với xử lý siêu âm trong 5 phút và sấy khô hoàn toàn. Các đế đồng đã xử lý được gắn trên điện cực và được kết nối với hệ thống gia nhiệt Joule-Lenz. Đế đồng được gia nhiệt

nhau trong thời gian và cường độ dòng điện khác nhau. Sản phẩm thu được là các dây nano CuO với hình thái và cấu trúc đồng nhất. Để nâng cao hiệu suất của vật liệu trong các ứng dụng cảm biến quang học, đặc biệt là trong quang phổ Raman tăng cường bề mặt (SERS), các dây nano CuO được phủ một lớp vàng để tạo thành các cấu trúc nano lõi - vỏ CuO/Au bằng phương pháp phun xạ một chiều (JEOL JFC-1200). Các lớp vỏ vàng được tạo thành với độ dày khác nhau tương ứng với thời gian lắng đọng là 480 giây, trong điều kiện dòng điện 30 mA và áp suất chân không 8 Pa. Cấu trúc tinh thể của các mẫu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng thiết bị PANalytical EMPYREAN. Hình thái và kích thước của các cấu trúc nano được đánh giá bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) Nova NanoSEM 450, kết hợp với phân tích quang phổ tia X tán xạ năng lượng (EDS) để xác định thành phần nguyên tố. Phổ Raman được thực hiện trên thiết bị LabRAM HR800 với nguồn kích thích laser 632,8 nm để đánh giá các đặc tính quang học và rung động của đế chế tạo. Để SERS được ngâm trực tiếp trong dung dịch phenol, sau đó để khô tự nhiên và phổ Raman được thực hiện để nghiên cứu sự tăng cường tín hiệu.



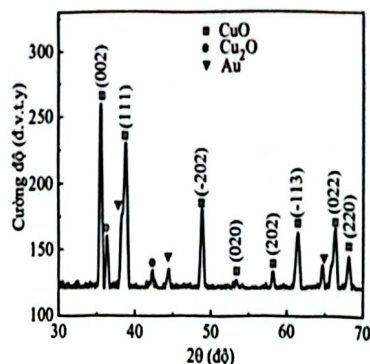
Hình 1: Ảnh chụp thiết bị gia nhiệt Joule-Lenz sử dụng để chế tạo các dây nano CuO/Au

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Bảng 1. Hằng số mạng của mẫu dây nano CuO chế tạo bằng phương pháp tự gia nhiệt Joule - Lenz

Hằng số mạng	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Mẫu đã chế tạo	4,683	3,423	5,126	99,38
[10]	4,684	3,423	5,129	99,54

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 2), có thể thấy tinh thể CuO được chế tạo có cấu trúc đơn tà, với các thông số mạng tinh thể đã tính toán hoàn toàn phù hợp với cấu trúc và hằng số mạng của mẫu chuẩn [10]. Sự xuất hiện của pha Cu₂O liên quan đến lớp oxit được hình thành trong giai đoạn đầu của quá trình hoá [11].



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của dây nano CuO gia nhiệt sau khi phun xạ Au

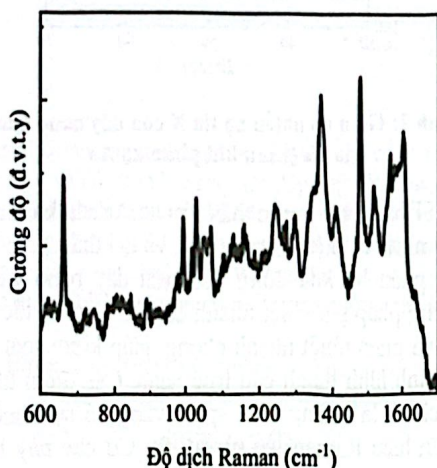
Ảnh SEM (Hình 3) cho thấy lớp vỏ Au sau khi được xử lý nhiệt có hiện tượng co lại và tạo thành các hạt nano phân bố khá đồng đều trên dây nano CuO. Phương pháp gia nhiệt nhanh có đặc điểm là tốc độ tăng và giảm nhiệt nhanh chóng, giúp kiểm soát tốt quá trình hình thành cấu trúc nano. Các điểm khác này chính là những “hot spot” vùng có sự khuếch đại tín hiệu Raman lên nhiều lần. Cơ chế này liên quan đến hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ (LSPR): khi ánh sáng tới tương tác với hạt nano kim loại Au, các electron tự do dao động tập thể và cộng hưởng với tần số của sóng điện từ ngoài, làm tăng cường trường điện từ cục bộ, đặc biệt tại các điểm khác giữa các hạt nano, từ đó tín hiệu Raman của các phân tử được khuếch đại lên nhiều lần.



Hình 3: Ảnh SEM của dây nano CuO/Au gia nhiệt sau khi phun xạ

Ở thời gian phun xạ ngắn, lớp vỏ Au còn mỏng, hình thái bề mặt dây nano CuO gần như không thay đổi nhiều so với ban đầu, do vậy mật độ hạt nano thấp nên các điểm “hot spot” cách xa nhau. Khi tăng thời gian phun xạ, lớp vỏ Au tăng, bề mặt trở nên gồ ghề và nhám, các hạt nano Au phân bố dọc theo dây nano CuO tạo ra nhiều vị trí tiếp xúc. Tại các vùng này, trường điện từ cục bộ được khuếch đại mạnh, mật độ “hot spot” tăng cao làm tăng cường tín hiệu

SERS so với bề mặt phẳng. Tuy nhiên, khi lớp vỏ Au quá dày, các hạt nano dễ kết tụ, tạo thành lớp vỏ liên tục hoặc các cụm hạt lớn. Điều này làm giảm mật độ các điểm khác dẫn đến giảm hiệu ứng cộng hưởng plasmon và độ nhạy của đế SERS yếu. Như vậy, độ dày lớp Au cần được tối ưu hóa nhằm khả năng tăng cường tín hiệu SERS độ nhạy cao và ổn định nhất.



Hình 4: Phổ Raman của phenol trên dây nano CuO/Au gia nhiệt sau khi phún xạ

Tiếp theo, tôi sử dụng đế SERS đã xử lý nhiệt sau khi phún xạ để thử nghiệm nhận biết phenol ở nồng độ thấp. Hình 4 là kết quả đo Raman của dung dịch phenol nồng độ 10^{-6} g/L đo trên dây nano CuO đính hạt nano Au. Ta có thể quan sát được các đỉnh Raman đặc trưng tại 1370 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} của phenol [10]. Kết quả thử nghiệm ban đầu cho thấy tiềm năng ứng dụng của đế SERS CuO/Au trong việc phân tích nhanh nồng độ phenol trong nước sinh hoạt, thay thế cho phương pháp truyền thống HPLC. Tuy nhiên, trong điều kiện tối ưu về hình thái bề mặt và độ dày lớp Au, giới hạn phát hiện có thể đạt đến 10^{-7} g/L. Ở các mẫu có độ dày lớp vỏ Au tối ưu và mật độ “hot spot” cao, tín hiệu Raman được khuếch đại mạnh hơn, cho phép phát hiện phenol ở nồng độ thấp hơn một bậc.

Bảng 2: So sánh giới hạn nhận biết nồng độ chất thử phenol với công bố khác

Hệ phân tích	Giới hạn nhận biết	Nhóm nghiên cứu
$\text{SiO}_2/\text{CNTs}/\text{AgNPs}$ [12]	$9,4 \times 10^{-6}$ g/L	Jianjun Ding và cộng sự
TiO_2 [13]	10^{-6} g/L	Caiyun Liu và cộng sự
Dây nano CuO đính hạt nano Au	10^{-6} g/L	Nghiên cứu này

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, các dây nano CuO/Au được chế tạo bằng phương pháp Joule Lenz có mật độ cao và độ đồng đều về hình dạng, kích thước tốt hơn so với phương pháp oxi hoá nhiệt truyền thống. Quá trình gia nhiệt nhanh có tác dụng biến đổi từ cấu trúc dây nano CuO phủ Au thành cấu trúc dây nano CuO đính hạt nano Au và cho thấy khả năng tăng cường Raman hiệu quả. Thử nghiệm ban đầu cho thấy, đế SERS trên cơ sở dây nano CuO/Au thu được sau khi ủ nhiệt có thể phát hiện phenol ở nồng độ 10^{-6} g/L, đáp ứng được yêu cầu kiểm nghiệm chất lượng nước sinh hoạt theo tiêu chuẩn Việt Nam, quy định bởi Bộ Y tế [14]. Các dây nano CuO đính hạt nano Au sử dụng làm đế SERS với khả năng tăng cường tốt, độ nhạy cao, mở ra tiềm năng định hướng ứng dụng trong các lĩnh vực khác như y sinh và môi trường.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2023.100.

Tài liệu tham khảo

- P. Chand, A. Gaur, A. Kumar, Superlattices Microstruct., 60, 129-138 (2013).
- S.K. Maji, N. Mukherjee, A. Mondal, B. Adhikary, B. Karmakar, J. Solid State Chem., 183, 1900-1904 (2010).
- A.K. Sibhatu, G. K. Weldegebrerial, S. Sagadevan, N. N. Tran, V. Hessel, Chemosphere, 300, 134623 (2022).
- R.S. Juang, S.Y. Tsai, Biochem. Eng. J., 31, 133-140 (2006).
- J. Michałowicz, W. Duda, Pol. J. Environ. Stud., 16, 347-362 (2007).
- M.C. Meena, R. Band, G. Sharma, Iranian J. Toxicol., 8, 1222-1224 (2015).
- A. A. Gami, J. Environ. Microbiol. Toxicol., 2, 11-23 (2014).
- H. Shadnia, J. S. Wright, Chem. Res. Toxicol., 21, 1197-1204 (2008).
- Q. Yang, J. Wang, H. Wu, S. Qin, J. Pan, C. Li, Appl. Surf. Sci., 598 (2022).
- A. Bhattacharjee, M. Ahmaruzzaman, Mater. Lett., 166, 171-174 (2016).
- T. H. Tran, et al., J. Cryst. Growth, 505, 33-37 (2019).
- J. Ding, et al., J. Nanopart. Res., 25 (2023).
- C. Liu, et al., Anal. Chem., 92, 5929-5936 (2020).