



SPMIS 2021

HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU TOÀN QUỐC LẦN THỨ XII

TUYỂN TẬP BÁO CÁO

QUYỂN 2

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI
Tháng 8 năm 2022

**HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN
VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU
TOÀN QUỐC LẦN THỨ XII
TUYÊN TẬP BÁO CÁO QUYỂN 2**

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI
1 – Đại Cồ Việt – Hai Bà Trưng – Hà Nội
VPGD: Ngõ 17 – Tạ Quang Bửu – Hai Bà Trưng – Hà Nội
ĐT: (84.24) 3868 4569; Fax: (84.24) 3868 4570
<https://nxbbachkhoa.vn>

-----***-----

Chịu trách nhiệm xuất bản
Giám đốc – Tổng biên tập: TS. BÙI ĐỨC HÙNG

Biên tập: VŨ THU THỦY
Sửa bản in: VŨ NGỌC PHAN
Trình bày bìa: LÊ PHAN HUY SAN

In 150 cuốn khổ (21 × 29,7) cm tại Công ty Cổ phần In và Dịch vụ văn phòng Tân Đại Việt, 16 Chùa Láng, Láng Thượng, Đống Đa, Hà Nội.

Số xuất bản: 2458-2022/CXBIPH/04-50/BKHN; ISBN: 978-604-316-838-9.

Số QĐXB: 95/QĐ – ĐHBK – BKHN ngày 08/8/2022.

In xong và nộp lưu chiểu quý III năm 2022.

CHẾ TẠO ĐỂ SERS VI THẤU KÍNH QUANG SỢI VỚI NANO-AU/AG DẠNG CÀNH LÁ ĐỂ PHÂN TÍCH CHẤT BẢO VỆ THỰC VẬT

Phạm Thanh Bình^{1,2*}, Nguyễn Văn Ân³, Nguyễn Thúy Vân¹, Hoàng Thị Hồng Cẩm⁴, Dương Thị Hương⁵, Phạm Nam Thắng¹, Vũ Đức Chính¹, Đỗ Thùy Chi⁶, Bùi Huy^{1,2}, Phạm Văn Hội^{1,2}

¹Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội;

²Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội;

³Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, Việt Nam;

⁴Trường Đại Học KH&CN Hà Nội, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội;

⁵Trường Trung học Phổ thông Đại Mỗ, Đại Mỗ, Nam Từ Liêm, Hà Nội;

⁶Trường Đại Học Sư phạm Thái Nguyên, 20 Lương Ngọc Quyến, Thái Nguyên, Việt Nam.

*Email: binhpt@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày phương pháp quang hóa có sự hỗ trợ của hai nguồn sáng laze được sử dụng để chế tạo trực tiếp hạt nano-Au/Ag dạng cành lá trên vi thấu kính quang sợi. Trong đó nguồn sáng có bước sóng 532 nm được sử dụng để tổng hợp cấu trúc nano-Ag dạng cành lá và nguồn sáng có bước sóng 650 nm được sử dụng để tổng hợp cấu trúc nano-Au. Để dựa trên hiệu ứng tán xạ tăng cường bề mặt Raman (SERS) quang sợi được chế tạo có độ phân bố đồng đều và có thể hạn chế được hiện tượng oxy hóa bề mặt của nano-Ag dạng cành lá, do vậy nâng cao được thời gian hoạt động ổn định của đế SERS. Các đế SERS này được đánh giá thông qua chất thử Rhodamine 6G (R6G) ở nồng độ thấp và cho thấy hiệu ứng SERS cao và ổn định trong thời gian hoạt động dài. Tính khả thi của đế SERS trong việc phân tích dư lượng chất bảo vệ thực vật cũng được minh chứng thông qua những kết quả đo Raman của một số chất bảo vệ thực vật (BTV) Cypermethrin, Fenthion ở nồng độ thấp trên đế SERS này. Các kết quả nghiên cứu đế SERS quang sợi dạng vi cầu có thể tổng hợp trực tiếp cấu trúc nano-Au/Ag dạng cành lá với sự phân bố đồng đều trên bề mặt vi cầu bởi việc phân bố dạng Gauss của chùm sáng trên bề mặt cầu và đặc biệt với cấu trúc dạng vi cầu thì chúng có tính năng như một vi thấu kính hội tụ thích hợp với định hướng chế tạo thiết bị cảm biến SERS xách tay nhỏ gọn.

Từ khóa: Hạt nano-Au/Ag dạng cành lá, đế SERS quang sợi, chất bảo vệ thực vật Cypermethrin, Fenthion

GIỚI THIỆU

Trong công cuộc đổi mới sáng tạo trong khoa học công nghệ, nhiều lĩnh vực nghiên cứu được đánh giá có tính chất liên ngành, trong đó có lĩnh vực nghiên cứu phát triển cảm biến nói chung và cảm biến kiểm soát môi trường nói riêng có tính chất liên ngành rất cao. Gần đây, hướng nghiên cứu phát triển đầu dò cảm biến quang tử dựa trên hiệu ứng tăng cường tín hiệu tán xạ Raman bề mặt (đế SERS) đã và đang được cộng đồng khoa học-công nghệ trên thế giới và tại Việt Nam đặc biệt quan tâm bởi tính khả thi và tiềm năng ứng dụng của chúng rất cao với dải phổ phân tích rộng, đặc biệt với đối tượng hóa học và sinh học cần phân tích [1, 2]. Kỹ thuật phân tích dựa trên hiệu ứng SERS có độ nhạy phát hiện cực thấp và độ chọn lọc rất cao đối với các phân tử cần xác định trong môi trường. Hiệu ứng SERS xảy ra khi có mặt các cấu trúc nano của kim loại quý (Au, Ag, Cu, Pt...) do có cộng hưởng dao động plasmon của các điện tử trên bề mặt kim loại với tần số thích hợp của sóng điện từ kích thích và đặc biệt SERS trên các nano kim loại định xứ

trên bề mặt có hiệu suất tăng cường lên đến hàng tỷ lần so với tín hiệu Raman thông thường. Hiện nay đã có khá nhiều kết quả nghiên cứu và phát triển công nghệ chế tạo các cảm biến SERS sử dụng nano kim loại có nhiều “điểm nóng” phân bố đồng đều được thiết kế với nhiều cấu trúc khác nhau như: cảm biến SERS sử dụng nano kim loại quý Au, Ag phủ trên các đế cấu trúc lỗ; lỗ có phân bố theo chu kỳ tuần hoàn, thí dụ: nano vàng phủ trên đế có cấu trúc các cột nano sắp xếp có chu kỳ, cảm biến SERS tạo từ các hốc dạng cầu có phủ nano kim loại được sắp xếp theo các dây hai chiều (2D) trên bề mặt đế, cảm biến SERS tạo từ màng đơn lớp các hạt nano vàng dạng cầu được sắp xếp có trật tự trên bề mặt thủy tinh, cảm biến SERS có cấu trúc các kim tự tháp phủ các hạt nano kim loại quý với độ ổn định cao và ngưỡng phát hiện thấp (đến cỡ ppb). Các đế SERS đã được nghiên cứu đều có nhiều những ưu và nhược điểm riêng, và được đánh giá có tính khả thi cao trong ứng dụng thực tế. Tuy nhiên để định hướng tới ứng dụng vào thực tế,

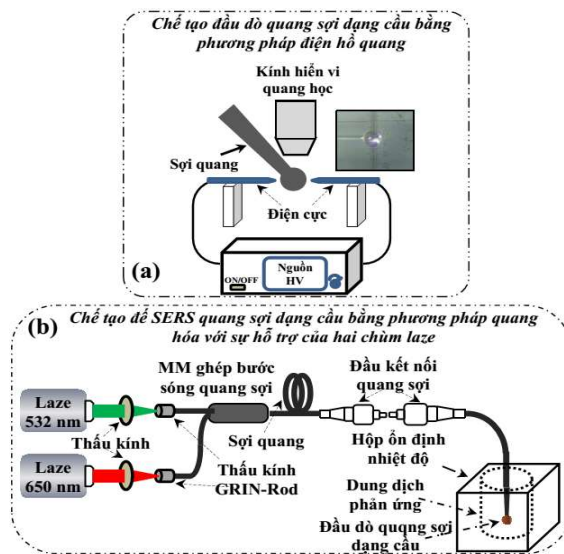
chế tạo các dạng đế SERS vẫn cần phải tập trung nghiên cứu rõ ràng những đặc tính của đế SERS như là: sự phân bố đồng đều của các cấu trúc nano kim loại có nhiều “điểm nóng” trên bề mặt, hệ số khuếch đại, độ ổn định hoạt động trong thời gian dài, độ lặp lại và đặc biệt là các dạng đế tiện dụng có tính thực tế cao trong việc sử dụng phân tích nhanh tại hiện trường. Thời gian gần đây, việc nghiên cứu chế tạo đế SERS trên nền quang sợi đang rất được chú trọng với nhiều cách tiếp cận khác nhau. Quang sợi đã rất nổi tiếng/phổ biến trong lĩnh vực truyền thông tin và nội soi trong lĩnh vực y học. Bên cạnh đó, cảm biến quang sợi cũng đã và đang được rất nhiều nhóm nghiên cứu khoa học và công nghệ trên thế giới quan tâm bởi chúng có nhiều ưu điểm như: thời gian đo đáp ứng nhanh, kết quả đo lặp lại tốt, độ chính xác phép đo cao, không bị nhiễu loạn trong môi trường có trường điện-từ cao, độ nhạy rất cao, cấu trúc đơn giản, nhỏ gọn, bền và thích hợp với thiết bị kiểm định xách tay hoạt động tốt ngoài hiện trường, thân thiện với môi trường [3-5].

Trong bài báo này, chúng tôi đề xuất nghiên cứu chế tạo một loại đế SERS mới trên nền sợi quang với việc tổng hợp trực tiếp cấu trúc nano kim loại bạc dạng cành lá (AgNDs) trên đỉnh vi thấu kính quang sợi và đồng thời cấy các hạt nano kim loại vàng (AuNPs) phủ lên cấu trúc AgNDs (AuNPs/AgNDs) trên đỉnh vi thấu kính quang sợi bằng phương pháp quang-hóa với sự hỗ trợ của hai chùm sáng laze xanh (532 nm) và laze đỏ (650 nm). Để đánh giá tính khả thi của các đế SERS được chế tạo, các đế SERS đã được sử dụng thử nghiệm thông qua chất thử Rhodamine 6G (R6G) ở nồng độ thấp 10^{-5} M và thử nghiệm phân tích một số loại chất bảo vệ thực vật đặc trưng cho họ cúc cypermethrin và họ lân hữu cơ Fenthion. Những kết quả phân tích bằng kỹ thuật đo tán xạ Raman cho thấy những đế SERS phủ AuNPs/AgNDs cho hệ số tăng cường SERS rất cao và có ổn định tốt trong thời gian hoạt động dài. Đế SERS quang sợi loại mới đã chứng tỏ tính khả thi cao trong việc phát triển thiết bị cảm biến quang sợi dựa trên hiệu ứng SERS chất lượng cao để phân tích nhanh và trực tiếp các phân tử ở nồng độ vi lượng, có khả năng ứng dụng trong kiểm soát vệ sinh an toàn thực phẩm.

THỰC NGHIỆM

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng loại sợi quang đa mode tiêu chuẩn có tỷ lệ lõi/vỏ là 105/125 μm (Thorlabs, USA) để chế tạo các đế

SERS vi thấu kính quang sợi với cấu trúc nano kim loại AgNDs và AuNPs/AgNDs, được thực hiện theo sơ đồ chế tạo được trình bày chi tiết trong hình 1.



Hình 1: Sơ đồ hệ thiết bị chế tạo đế SERS vi thấu kính quang sợi với nano-Au/Ag dạng cành lá.

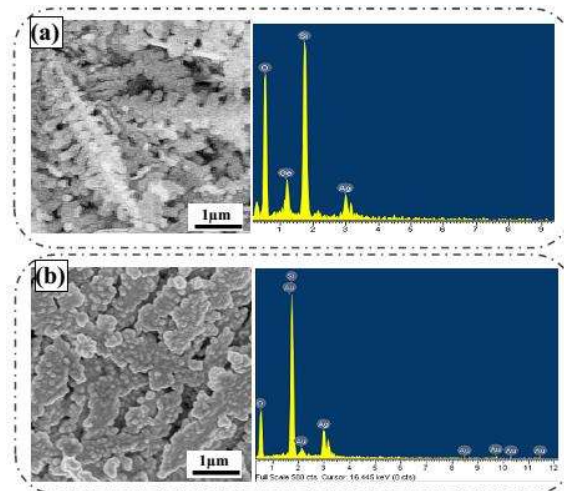
Quy trình chế tạo đế SERS vi thấu kính quang sợi được thực hiện theo 2 bước: bước thứ nhất chế tạo đầu dò vi thấu kính quang sợi bằng phương pháp nóng chảy điện hồ quang, được trình bày trong hình 1(a). Ban đầu chuẩn bị sợi quang, sợi quang đa mode tiêu chuẩn 105/125 μm được sử dụng với một đầu có đầu kết nối (connector) và đầu sợi quang còn lại được bóc tách các lớp vỏ bọc bảo vệ bên ngoài và loại bỏ lớp polyme phủ trên sợi quang ở phần đầu khoảng 2 ÷ 2,5 cm bằng kim tuốt chính xác chuyên dụng cho sợi quang. Sau đó được làm sạch phần này bằng cồn nguyên chất 98% và được gắn trên thiết bị cắt chính xác chuyên dụng cho sợi quang để thực hiện cắt phẳng phần đầu và độ dài còn lại sau khi cắt khoảng 1 ÷ 1,5 cm và được gắn trên thiết bị vi chỉnh ba chiều. Thiết bị phóng điện hồ quang được xây dựng với một thiết bị nguồn cao có thể đầu vào là nguồn điện xoay chiều AC 220 V và đầu ra một chiều DC có điện thế có thể điều chỉnh được 1 ÷ 1,5 kV, hai cực của đầu ra được gắn với hai đầu tít nhọn bằng vonfram. Khi chế tạo đầu sợi quang sau khi đã được chuẩn bị sẽ được thực hiện điều chỉnh vào khoảng cách chính giữa hai đầu cực phóng điện hồ quang, và khi đó áp điện cao thế lên hai cực nhọn bằng vonfram sẽ gây ra hiện tượng phóng điện hồ quang và sẽ sinh nhiệt cục bộ lớn (>2000 °C) và sẽ làm nóng chảy sợi quang thành vi cầu. Phương pháp chế tạo vi thấu kính sợi

quang bằng phương pháp nóng chảy điện hồ quang thì đầu dò vi thấu kính quang sợi dạng vi cầu có hình dạng và kích thước phụ thuộc vào công suất phóng điện hồ quang và thời gian sấy hồ quang. Trong quá trình chế tạo, vi thấu kính quang sợi dạng vi cầu được kiểm soát trực tiếp bằng kính hiển vi quang học có độ phân giải cao. Bước thứ hai tổng hợp trực tiếp các cấu trúc nano kim loại lên trên bề mặt vi thấu kính sợi quang bằng phương pháp quang hóa có sự trợ giúp của hai nguồn sáng laze, được trình bày chi tiết trong hình 1(b). Ban đầu chế tạo các đế SERS vi thấu kính quang sợi có cấu trúc AgNDs sử dụng chùm laser bước sóng 532 nm đã được trình bày chi tiết trong một số các công bố gần đây của nhóm nghiên cứu [6-8], sau đó tổng hợp và đồng thời lắng đọng AuNPs trên đế SERS quang sợi có cấu trúc AgNDs bằng phương pháp quang-hóa với sự hỗ trợ của laser bán dẫn phát xạ tại 650 nm. Dung dịch phản ứng được dùng trong phương pháp chế tạo này đã được chuẩn bị từ các tiền chất tinh khiết: muối Bạc nitrate (AgNO_3), axit Chloroauric (HAuCl_4), Tri-sodium citrate dehydrate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) và Sodium borohydride (NaBH_4), tất cả các tiền chất này đều là sản phẩm của công ty Merck KGaA, Đức. Ảnh SEM và phổ EDX của đế SERS quang sợi có cấu trúc AuNPs/AgNDs thu được từ thiết bị FE-SEM S-4800 của công ty Hitachi, Nhật Bản. Các chất dùng để thử nghiệm đo Raman trên đế SERS này được chuẩn bị từ tiền chất tinh khiết: Rhodamine 6G và Cypermethrin là sản phẩm của công ty Sigma-Aldrich, và Fenthion là sản phẩm của công ty Dr. Ehrenstorfer, Đức. Tất cả các phổ Raman được thực hiện trong cùng điều kiện tại nhiệt độ phòng trên hệ thiết bị Raman Microscope, Horiba Scientific LabRAM HR Evolution với thấu kính 100x và bước sóng kích thích 532 nm và 785 nm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đặc trưng cấu trúc của bề mặt đế SERS vi thấu kính quang sợi được đánh giá thông qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ năng lượng nhiễu xạ tia X (EDX), được trình bày chi tiết trong hình 2. Trong hình 2(a), ảnh SEM và phổ EDX của bề mặt đế SERS vi thấu kính quang sợi có cấu trúc nano kim loại AgNDs được trình bày, với ảnh SEM thực hiện chụp tại thang đo 1 μm có thể quan sát rõ ràng các lớp cấu trúc nano cành lá bạc được mọc khá dày và đồng đều với kích thước các nhánh cỡ 350 nm trên bề mặt trên đỉnh vi thấu kính quang sợi, bên cạnh đó phổ EDX cũng xác định thông tin các thành phần

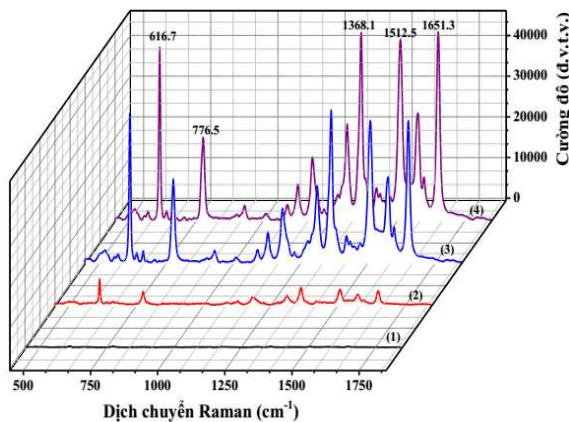
nguyên tố cấu tạo của đế SERS tương ứng với các đỉnh phổ năng lượng đặc trưng cho từng nguyên tố theo phân mềm thư viện phổ của thiết bị FE-SEM S-4800 và cũng đã minh chứng sự tồn tại của các nguyên tố kim loại Ag và nguyên tố Si, O và Ge. Trong đó, nguyên tố kim loại Ag là thành phần cấu trúc nano AgNDs trên bề mặt đế SERS và nguyên tố Si, O và Ge là thành phần cấu tạo của nền vi thấu kính quang sợi.



Hình 2: Hình ảnh SEM và phổ EDX của bề mặt đế SERS vi thấu kính quang sợi có cấu trúc nano AgNDs (a) và AuNPs/AgNDs (b), tương ứng.

Hình 2(b) với ảnh SEM chụp tại thang đo 1 μm có thể dễ dàng quan sát thấy cấu trúc nano kim loại phủ trên đỉnh vi thấu kính quang sợi tương đối đồng đều, và có xuất hiện các hạt nano AuNPs với kích thước cỡ 12 nm÷18 nm được đính trên nền AgNDs có kích thước các nhánh cỡ 400nm. Thành phần cấu tạo của đế SERS vi thấu kính quang sợi có cấu trúc AuNPs/AgNDs cũng được minh chứng rõ ràng thông qua phổ EDX với việc xuất hiện đỉnh phổ biểu thị sự tồn tại của nguyên tố kim loại Ag và Au trên nền sợi quang được biểu thị bởi nguyên tố Si, O và Ge.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chọn chất chỉ thị màu Rhodamine 6G (R6G) có công thức phân tử là $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ có màu đỏ nâu hoặc vàng khi ở dạng bột và có khả năng phát quang khá tốt làm chất thử để đánh giá hiệu ứng tăng cường tán xạ Raman bề mặt và độ ổn định theo thời gian của các đế SERS vi thấu kính quang sợi thông qua phổ tán xạ Raman. Chất thử R6G với nồng độ thấp 10^{-5} M đã được chuẩn bị trên đế SERS vi thấu kính quang sợi với cấu trúc nano kim loại khác nhau đã được đo phổ tán xạ Raman và được trình bày trong hình 3.



Hình 3: Phổ Raman của R6G 10^{-5} M được chuẩn bị trên đế SERS vi thấu kính quang sợi với cấu trúc AgNPs (2), AgNDs (3), AuNPs/AgNDs (4), và trên vi thấu kính sợi quang không có phủ cấu trúc nano kim loại (1), tương ứng.

Trong hình 3, trên các đường phổ Raman ghi nhận có thể quan sát rõ ràng các đỉnh phổ đặc trưng tương ứng với các một dao động của phân tử R6G như là: $616,7\text{ cm}^{-1}$ và $776,5\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho một dao động của vòng C-C-C và một dao động của liên kết C-H, $1368,1\text{ cm}^{-1}$, $1512,5\text{ cm}^{-1}$ và $1651,3\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với một dao động của liên kết C-C. Đường phổ (1) trong hình 3 biểu diễn tín hiệu phổ Raman của dung dịch R6G nồng độ 1 M trên nền vi thấu kính quang sợi không có các cấu trúc nano kim loại Ag/Au phủ trên bề mặt (phổ nền không có đế SERS) cho tín hiệu Raman rất yếu so với tín hiệu Raman có hiệu ứng SERS. Điều này chứng tỏ vai trò của các cấu trúc nano kim loại Ag/Au trong việc tăng cường tín hiệu Raman bề mặt. Để minh chứng khả năng tăng cường tín hiệu phổ Raman của các đế SERS, chúng ta có thể xác định được hệ số tăng cường Raman dựa trên công thức [3]:

$$EF = (I_{SERS} \times C_{nền}) / (I_{nền} \times C_{SERS}) \quad (1)$$

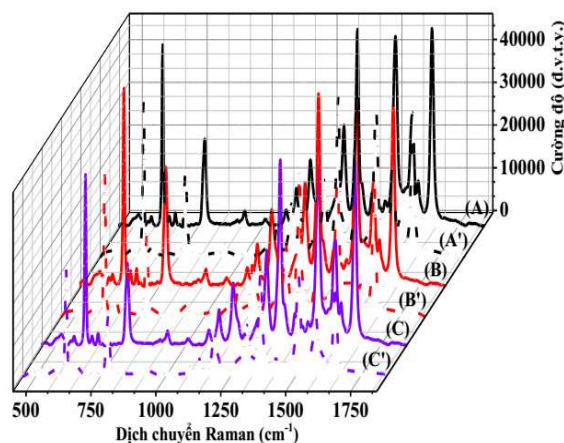
trong đó: I_{SERS} và $I_{nền}$ là cường độ tín hiệu Raman được thực hiện trên đế SERS và trên đế không có SERS. C_{SERS} và $C_{nền}$ là nồng độ của chất phân tích được chuẩn bị trên đế SERS và đế không có SERS.

Ở đây, chúng tôi xác định hệ số tăng cường tán xạ Raman của các đế SERS vi thấu kính quang sợi có các cấu trúc nano kim loại vàng và bạc khác nhau thông qua phổ Raman của dung dịch R6G nồng độ 10^{-5} M tại hai đỉnh phổ đặc trưng đại diện cho hai vùng phổ $450\text{ nm} \div 1000\text{ nm}$ và $1000\text{ nm} \div 1850\text{ nm}$ là hai đỉnh có cường độ tín hiệu cao nhất trong từng vùng tương ứng $616,7\text{ cm}^{-1}$ và $1368,1\text{ cm}^{-1}$, và được chỉ ra trong bảng 1.

Bảng 1: Giá trị hệ số tăng cường tán xạ Raman bề mặt của R6G 10^{-5} M được chuẩn bị trên các đế SERS vi thấu kính quang sợi với cấu trúc nano AgNPs, AgNDs và AuNPs/AgNDs.

Cấu trúc nano kim loại	Dịch chuyển Raman (cm^{-1})	
	616.7	1368.1
AgNPs	2.09×10^6	2.28×10^6
AgNDs	1.2×10^7	2.07×10^7
AuNPs/AgNDs	1.4×10^7	2.54×10^7

Từ các kết quả đã nhận được trong bảng 1, chúng ta nhận thấy đế SERS vi thấu kính quang sợi có cấu trúc AgNDs có hệ số tăng cường rất cao có thể do đế có mật độ “hot-spot” lớn được hình thành từ những khoảng cách của các nhánh cành là bạc gây ra hiệu ứng cộng hưởng plasmonic bề mặt cục bộ mạnh (LSPR). Hơn nữa, hệ số tăng cường của đế SERS với cấu trúc AuNPs/AgNDs là cao nhất vì có khả năng bên cạnh những điểm “hot-spot” do cấu trúc AgNDs sinh ra còn có điểm “hot-spot” do tương tác giữa các AuNPs, và AuNPs với AgNDs.

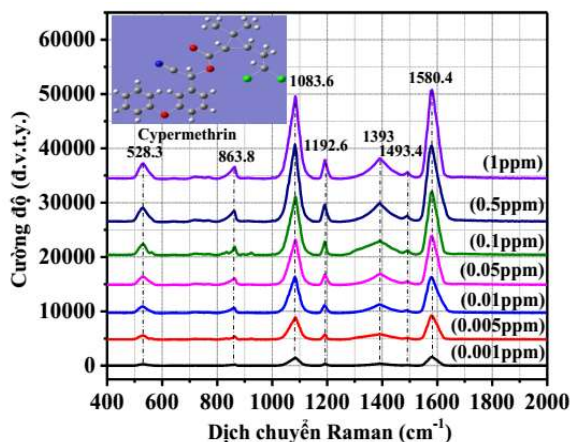


Hình 4: Phổ Raman của R6G 10^{-5} M được chuẩn bị trên đế SERS vi thấu kính quang sợi với cấu trúc AuNPs/AgNDs và AgNDs theo thời gian, ngay sau khi chế tạo (A) và (A'), sau thời gian 20 ngày (B) và (B') và sau thời gian 40 ngày (C) và (C').

Hình 4 chỉ ra kết quả đo phổ Raman của R6G với nồng độ thấp 10^{-5} M đã được chuẩn bị trên các đế SERS vi thấu kính quang sợi có cấu trúc AuNPs/AgNDs và AgNDs theo các mốc thời gian, ngay sau khi chế tạo để đo Raman đã được trình bày trên đường phổ (A) và (A'). Đường phổ Raman (B) và (B') của R6G 10^{-5} M được chuẩn bị trên đế SERS có cấu trúc AuNPs/AgNDs và AgNDs được giữ trong môi trường không khí sạch sau thời gian 20 ngày và đường phổ Raman (C) và (C') được giữ sau thời gian 40 ngày. Từ hình 4, chúng ta cũng nhận thấy rõ ràng rằng với đế SERS vi thấu kính

quang sợi có cấu trúc AgNDs xảy ra hiện tượng suy giảm tín hiệu Raman đáng kể, nguyên nhân này có thể gây ra do cấu trúc AgNDs bị oxy hóa trong không khí. Trong khi đó tín hiệu Raman của R6G 10^{-5} M được thực hiện trên đế SERS có cấu trúc AuNPs/AgNDs tương đối ổn định có thể do các AuNPs phủ trên bề mặt không bị oxy hóa trong không khí.

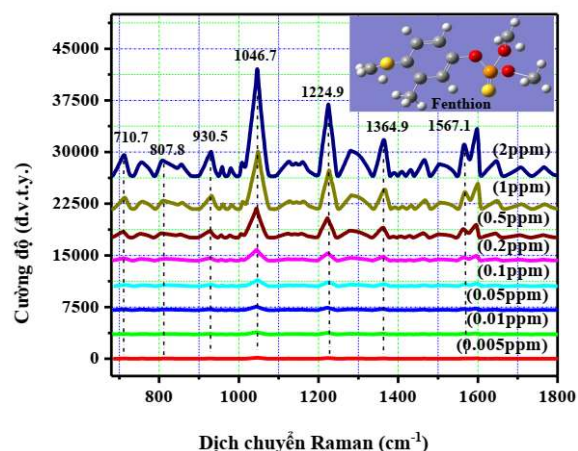
Từ các kết quả trên, chúng tôi nhận thấy để SERS vi thấu kính quang sợi có cấu trúc AuNPs/AgNDs có đặc tính tốt nhất và rất khả thi trong việc phân tích, kiểm soát chất bảo vệ thực vật theo tiêu chuẩn an toàn vệ sinh thực phẩm. Để chứng minh tính khả thi của đế SERS vi thấu kính quang sợi có cấu trúc AuNPs/AgNDs, chúng tôi đã lựa chọn hai chất BVTV đang được sử dụng phổ biến tại Việt Nam, chất Cypermethrin đại diện cho dòng chất BVTV thuộc họ cúc và chất Fenthion đại diện cho nhóm lân hữu cơ, và kết quả thực hiện phân tích thông qua phổ tán xạ Raman được trình bày trong hình 5 và 6.



Hình 5: Phổ Raman của Cypermethrin được chuẩn bị trên đế SERS vi thấu kính quang sợi có cấu trúc AuNPs/AgNDs với các nồng độ khác nhau 0,001 ppm; 0,005 ppm; 0,01 ppm; 0,05 ppm; 0,1 ppm; 0,5 ppm và 1 ppm.

Hình 5 trình bày kết quả đo phổ tán xạ Raman của chất BVTV Cypermethrin thuộc họ cúc có công thức phân tử là $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$ và cấu trúc phân tử được chỉ trong hình 5 với các nồng độ rất thấp khác nhau 0,001 ppm; 0,005 ppm; 0,01 ppm; 0,05 ppm; 0,1 ppm; 0,5 ppm và 1 ppm. Các đường phổ Raman này chỉ rõ ràng các đỉnh phổ đặc trưng tương ứng với các một dao động đặc trưng của phân tử Cypermethrin như là: 528,3 cm^{-1} ; 863,8 cm^{-1} ; 1083,6 cm^{-1} ; 1192,6 cm^{-1} ; 1393 cm^{-1} ; 1493,4 cm^{-1} và 1580,4 cm^{-1} tương ứng với một dao động biến dạng vòng benzene, dao động

kéo giãn của nhóm (C-C), dao động cắt kéo (C-H) của vòng benzene, dao động của nhóm (C-H) của cyclopropyl, dao động cắt kéo bất đối xứng của nhóm (CH₃) và dao động kéo giãn của nhóm (C=O) [9,10]. Kết quả cũng chỉ ra rằng, khả năng phân tích chất Cypermethrin thông qua phổ tán xạ Raman có thể đạt được tại nồng độ rất thấp cỡ 0.001 ppm.



Hình 6: Phổ Raman của Fenthion được chuẩn bị trên đế SERS vi thấu kính quang sợi có cấu trúc AuNPs/AgNDs với các nồng độ khác nhau 0,005 ppm; 0,01 ppm; 0,05 ppm; 0,1 ppm; 0,2 ppm; 0,5 ppm; 1 ppm và 2 ppm.

Hình 6 trình bày kết quả đo phổ Raman của chất BVTV Fenthion thuộc nhóm lân hữu cơ có công thức phân tử là $C_{10}H_{15}O_3PS_2$ và cấu trúc phân tử được chỉ trong hình 6 với các nồng độ rất thấp khác nhau 0,005 ppm; 0,01 ppm; 0,05 ppm; 0,1 ppm; 0,2 ppm; 0,5 ppm; 1 ppm và 2 ppm. Các đường phổ Raman này chỉ rõ ràng các đỉnh phổ đặc trưng tương ứng với các một dao động đặc trưng của phân tử Fenthion như là: 710,7 cm^{-1} ; 807,8 cm^{-1} ; 930,5 cm^{-1} ; 1046,7 cm^{-1} ; 1224,9 cm^{-1} ; 1364,9 cm^{-1} và 1567,1 cm^{-1} tương ứng với một dao động kéo giãn của nhóm (P=S) và nhóm (C-S); dao động biến dạng đối xứng của vòng benzene và dao động biến dạng của nhóm (C-H); dao động biến dạng của vòng benzene và dao động biến dạng của nhóm (C-C) và nhóm (P-O); dao động biến dạng của vòng benzene và dao động kéo giãn của nhóm (P-O-C); dao động kéo giãn của nhóm (C-C), dao động cắt kéo (C-H) của vòng benzene; dao động rung của nhóm (P-O-CH₃); và dao động kéo giãn của vòng benzene [11]. Kết quả cũng chỉ ra rằng, khả năng phân tích chất Fenthion thông qua phổ tán xạ Raman có thể đạt được tại nồng độ rất thấp cỡ 0.005 ppm.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công đế SERS vi thấu kính quang sợi với việc tổng hợp và đồng thời phủ cấu trúc nano AuNPs/AgNDs bằng phương pháp quang-hóa có sự trợ giúp của hai chùm sáng laze. Các đế SERS đã được khảo sát hình thái học thông qua ảnh FE-SEM và cho thấy rằng các AuNPs với kích thước cỡ 12 nm ÷ 18 nm được phủ lên AgNDs có kích thước nhánh cỡ 400 nm được gắn trên đầu vi thấu kính quang và các thành phần cấu tạo đế SERS cũng được minh chứng rõ ràng trong phổ EDX. Đế SERS vi thấu kính quang sợi AuNPs/AgNDs đã được chứng minh có hiệu ứng tăng cường tín hiệu tán xạ Raman cao và có thể hoạt động ổn định trong thời gian dài thông qua việc thử nghiệm bằng chất thử R6G 10^{-5} M trên đế SERS này trong trường hợp sử dụng ngay sau khi chế tạo và sau khi chế tạo 20 ngày và 40 ngày. Các đế SERS chế tạo được này cũng đã thử nghiệm vào việc xác định nồng độ rất thấp của các chất bảo vệ thực vật Cypermethrin và Fenthion và đã đạt được giới hạn phân tích rất thấp đáp ứng tốt với tiêu chuẩn an toàn vệ sinh thực phẩm của Bộ Y tế đưa ra theo thông tư số: 50/2016/TT-BYT. Các kết quả ban đầu này có thể làm tiền đề trong việc chế tạo thiết bị cảm biến quang sợi dựa trên hiệu ứng SERS chất lượng cao giá rẻ cho các ứng dụng kiểm soát sản phẩm trong nông nghiệp công nghiệp cao.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của nhiệm vụ Chương trình phát triển Vật lý cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST), mã số: KHCBVL.03/21-22 và đề tài nghiên cứu cơ bản NAFOSTED, mã số: 103.03-2018.306.

Tài liệu tham khảo

1. J. Y. Langer, D. J. de Aberasturi, J. Aizpurua, et al, ACS Nano, 14, 28-117 (2020).
2. A. I. Perez-Jimenez, D. Lyu, Zh. Lu, et al. Chemical Science, 11, 4563 (2020).
3. T. B. Pham, T. H. C. Hoang, V. H. Pham, et al. Scientific Reports, 9, 12590 (2019).
4. T. B. Pham, V. C. Nguyen, V. H. Pham, et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 20, 1928-1935 (2020).
5. T. V. Nguyen, D. C. Vu, V. H. Pham, et al. Optik, 231, 166431 (2021).

6. H. Bui, T. V. Nguyen, T. S. Pham, et al. Measurement Science and Technology, 32, 025109 (2021).
7. T. B. Pham, H. Bui, V. H. Pham, T. C. Do, Optik, 219, 165172 (2020).
8. T. B. Pham, T. V. Nguyen, T. H. C. Hoang, H. Bui, et al. Photonics letters of Poland, 12 (4), 97-99 (2020).
9. T. B. Pham, T. H. C. Hoang, V. C. Nguyen, et al. Optical Materials, 126, 112196 (2022).
10. J. Sitjar, Y. Ch. Hou, J. D. Liao, et al. Coatings, 10, 751 (2020).
11. Y. Teng, W. Liu, J. Liu, et al. Journal of analysis chemical, 71(9), 891-895 (2016).