

CHẾ TẠO CẢM BIẾN LSPR SỢI QUANG DẠNG HÌNH CHỮ D TÍCH HỢP HẠT NANO VÀNG ĐỂ PHÁT HIỆN THUỐC TRỪ SÂU

Phạm Thanh Bình^{1,*}, Nguyễn Văn Ân², Nguyễn Hải Bình³, Nguyễn Đức Bình⁴, Nguyễn Thế Anh⁵,
Nguyễn Thúy Vân¹, Phạm Nam Thắng¹, Vũ Đức Chính¹, Bùi Huy¹, Phạm Văn Hội¹

¹Phòng Vật liệu và Ứng dụng Quang sợi, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

²Khoa Điện, Điện tử và Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, Số 77 Nguyễn Huệ, Huế

³Khoa Điện tử Viễn thông, Trường Đại học Điện lực, Số 235 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

⁴Khoa Kỹ thuật Viễn thông, Trường Cao đẳng Kỹ thuật Thông tin, Suối Hai, Hà Nội

⁵Khoa Kỹ thuật Công nghệ, Trường Quốc tế, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

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

Tóm tắt:

Nghiên cứu này trình bày một cảm biến hóa học dựa trên cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ (LSPR) sử dụng sợi quang đa mode hình chữ D (D-MMF) được tích hợp hạt nano vàng (AuNPs). Cảm biến được chế tạo thông qua quy trình đơn giản, chi phí thấp, bao gồm đánh bóng mặt bên và ăn mòn hóa học. Hình dạng và bề mặt vùng đánh bóng được xác minh bằng hiển vi điện tử quét (SEM), cho thấy độ chính xác cao. Các AuNPs với đường kính trung bình 56 nm được tích hợp trên bề mặt vùng đánh bóng bằng phương pháp quang hóa có sự hỗ trợ của laser, giúp tăng hiệu quả LSPR. Phân tích SEM và EDX xác nhận sự hiện diện đồng đều của các AuNPs và thành phần nguyên tố trên bề mặt sợi. Nguyên lý hoạt động của cảm biến dựa trên sự thay đổi bước sóng cộng hưởng khi chiết suất môi trường thay đổi. Để đánh giá hiệu suất của cảm biến, permethrin - một loại thuốc trừ sâu thuộc nhóm pyrethroid - được sử dụng làm chất phân tích. Kết quả cho thấy bước sóng cộng hưởng dịch chuyển tuyến tính theo nồng độ permethrin trong khoảng 0,5-3 ppm, với giới hạn phát hiện thấp đến 0,12 ppm. Cảm biến thể hiện độ ổn định và khả năng tái sử dụng cao, cho phép phát hiện nhanh. Với thiết kế nhỏ gọn, dễ chế tạo và độ nhạy cao, cảm biến LSPR sợi quang hình chữ D này là một công cụ triển vọng cho các ứng dụng thực tiễn trong giám sát môi trường, an toàn thực phẩm và phân tích dư lượng hóa chất trong nông nghiệp.

Từ khóa: cảm biến sợi quang, LSPR, AuNPs, permethrin.

GIỚI THIỆU

Lĩnh vực nghiên cứu và phát triển các công nghệ chế tạo cảm biến quang tử để đo các tác nhân độc hại với nồng độ rất thấp trong thực phẩm, sản phẩm nông nghiệp và môi trường sống đã và đang được đẩy mạnh trên thế giới. Trong đó, cảm biến sợi quang rất được chú trọng nghiên cứu phát triển và cũng đạt được nhiều thành tựu có tác động tốt trong xã hội. Cảm biến LSPR sợi quang dựa vào hiện tượng tăng cường điện trường cục bộ xảy ra trên bề mặt các hạt nano kim loại quý (như vàng: Au hoặc bạc: Ag) khi được kích thích của ánh sáng chiếu tới là một trong những loại cảm biến sợi quang đang rất được quan tâm. Hiệu ứng LSPR phát sinh từ dao động tập thể của điện tử tự do trên bề mặt hạt nano kim loại dưới sự kích thích của ánh sáng có bước sóng phù hợp. Cộng hưởng plasmon này không lan truyền mà bị giới hạn trong thể tích hạt nano nhỏ hơn nhiều so với bước sóng ánh sáng kích thích. Vị trí phổ cộng hưởng LSPR rất nhạy với các yếu tố như kích thước hạt, mật độ phân bố, thành phần vật liệu và hằng số điện môi của môi trường xung

quanh. Sợi quang cho phép dẫn truyền ánh sáng với các đặc tính có thể điều chỉnh như cường độ, pha, phân cực và bước sóng. Nhờ đó, các cảm biến LSPR sợi quang có ưu điểm nổi bật như kích thước nhỏ gọn, độ nhạy và độ phân giải cao, thời gian phản hồi nhanh và khả năng đo trong thời gian thực. Trong cấu hình phổ biến, cảm biến hoạt động theo chế độ hấp thụ hoặc truyền qua và sự thay đổi rất nhỏ của chiết suất tại giao diện kim loại - điện môi gây ra sự biến đổi rõ rệt về bước sóng, cường độ hoặc pha của tín hiệu quang học. Hiệu suất của cảm biến phụ thuộc mạnh vào hình học của sợi quang và lớp phủ kim loại nano. Trong đó, việc sử dụng các hạt nano vàng hình cầu (AuNPs) được ưa chuộng nhờ đặc tính đẳng hướng. Bên cạnh đó, định dạng vùng cảm biến sợi quang cũng ảnh hưởng lớn đến hiệu quả tương tác của sóng trường evanescence với lớp nano kim loại và đã có một số cấu trúc đã được nghiên cứu: cấu trúc dạng mũi nhọn (tapering), uốn cong (U-shaped), hoặc mài cạnh tạo hình chữ D (D-shaped) [1, 2]. Trong số đó, cấu trúc sợi quang hình chữ D đặc biệt được quan tâm nhờ khả năng tối ưu hóa hiệu quả tương tác của sóng trường evanescence

với bề mặt nano kim loại và không làm suy giảm độ bền cơ học.

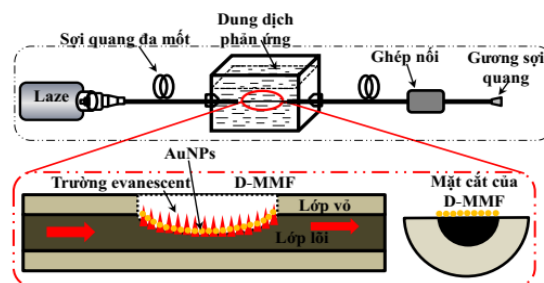
Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày một phương pháp chế tạo cảm biến hóa học LSPR sử dụng D-MMF được gắn các hạt AuNPs bằng phương pháp quang hóa với sự hỗ trợ bởi laser. Các hạt AuNPs với kích thước trung bình khoảng 56 nm được tổng hợp trực tiếp từ dung dịch hạt mầm vàng dưới chiếu xạ laser. Cảm biến được ứng dụng để phát hiện permethrin - một loại thuốc trừ sâu thuộc nhóm pyrethroid, được sử dụng rộng rãi trong nông nghiệp và phòng chống bệnh truyền nhiễm. Kết quả thực nghiệm cho thấy cảm biến được chế tạo có khả năng phát hiện permethrin ở nồng độ thấp với độ nhạy cao, mở ra tiềm năng lớn trong ứng dụng giám sát an toàn thực phẩm và môi trường.

THỰC NGHIỆM

Trong nghiên cứu này, sợi quang đa mode được sử dụng làm cơ sở chế tạo cảm biến hóa học LSPR hình chữ D. Sợi quang lựa chọn có đường kính lõi/vỏ 105/125 μm , lớp phủ polymer 250 μm và khẩu độ số (NA) là 0,22, đảm bảo độ bền cơ học phù hợp cho quá trình tạo cấu trúc cảm biến. Cấu trúc D-MMF được chế tạo bởi hệ thống mài cơ học cạnh sợi được thiết kế riêng. Trong đó, một đoạn dài 26 mm của sợi quang được loại bỏ lớp phủ polymer và cố định chắc chắn lên các giá đỡ chuyên dụng. Đá mài được phủ các hạt kim cương kích thước 50 μm có khả năng dịch chuyển theo phương thẳng đứng. Độ sâu và chiều dài vùng mài được kiểm soát chính xác thông qua việc điều chỉnh vị trí của đá mài. Đồng thời, hai đầu sợi được nối với nguồn laser bước sóng 650 nm (Laserland, Trung Quốc) và máy đo công suất quang học (PM100 USB, Thorlabs) để theo dõi suy hao công suất theo thời gian thực, giúp điều khiển chính xác độ sâu vùng mài. Kết quả, cấu trúc hình chữ D đạt được có chiều sâu 52,18 μm và chiều dài 12 mm. Tuy nhiên, bề mặt vùng mài cơ học có độ nhám lớn dễ gây ra nhiễu do tán xạ ánh sáng. Để cải thiện, quá trình ăn mòn hóa học được thực hiện với dung dịch HF 12 % (v/v) trong 18 phút nhằm làm giảm độ nhám bề mặt. Tiếp theo, lớp hạt nano vàng (AuNPs) được cố định lên vùng cảm biến bằng phương pháp quang hóa với sự hỗ trợ bởi laser, với sơ đồ hệ thiết bị được trình bày chi tiết trong Hình 1.

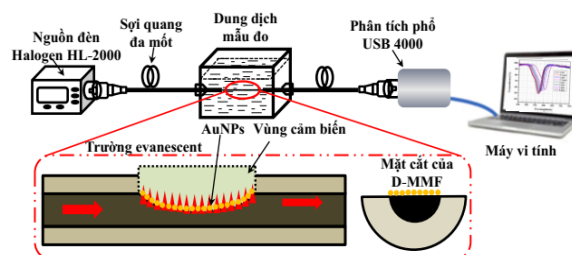
Trong đó, một đầu sợi quang được nối với nguồn laser đỏ (650 nm, 820 mW), đầu còn lại gắn với gương mạ vàng có độ phản xạ cao. Vùng cảm biến D-MMF được ngâm trong buồng phản ứng chứa dung dịch gồm 1 mL dung dịch mầm vàng (0,025 %

w/v) và 0,5 mL dung dịch H_{AuCl}₄ (1% w/v). Sau đó bật nguồn sáng laser trong 5 phút để gắn các mầm vàng và kích thích tăng trưởng thành các hạt AuNPs trên bề mặt của D-MMF. Ở đây, dung dịch mầm vàng được điều chế theo quy trình đã được trình bày trong công bố trước của nhóm nghiên cứu [3]: 1 mL dung dịch H_{AuCl}₄ (1% w/v) được thêm vào 100 mL nước cất chứa 4 mL trisodium citrate (1% w/v) được đun sôi và khuấy mạnh đến khi dung dịch chuyển sang màu hồng, cho thấy sự hình thành thành công các mầm hạt vàng.



Hình 1: Sơ đồ hệ thiết bị tổng hợp AuNPs trên bề mặt D-MMF bằng phương pháp quang hóa có sự hỗ trợ của laser

Hệ đo của của cảm biến LSPR trên cơ sở D-MMF được bố trí chi tiết như trong Hình 2.

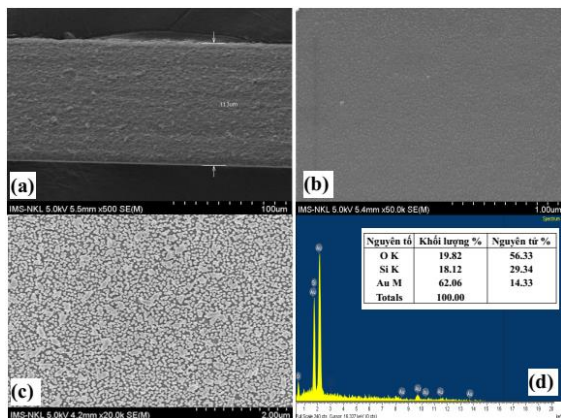


Hình 2: Sơ đồ hệ đo của cảm biến LSPR sử dụng D-MMF

Trong đó, một đầu sợi quang được nối với nguồn sáng phổ dải rộng (đèn halogen tungsten HL-2000, Ocean Optics, 360-2000 nm), đầu còn lại được kết nối với thiết bị phân tích quang phổ USB4000+ UV-VIS-NIR (Ocean Optics, 300-1050 nm). Thiết bị quang phổ này được kết nối với máy vi tính thông qua cổng USB và thu nhận dữ liệu phổ theo thời gian thực thông qua phần mềm chuyên dụng. Vùng cảm biến được đặt trong buồng đo chứa mẫu phân tích. Tại đây, chùm sáng từ nguồn sáng truyền trong sợi quang đến vùng cảm biến D-MMF sẽ sinh ra sóng trường evanescence trên bề mặt cảm biến, kích thích cộng hưởng plasmon bề mặt tại các AuNPs và tương tác với dung dịch mẫu đo. Cuối cùng, chùm sáng truyền đến đầu ra được thu nhận và phân tích phổ để đánh giá tín hiệu cảm biến.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

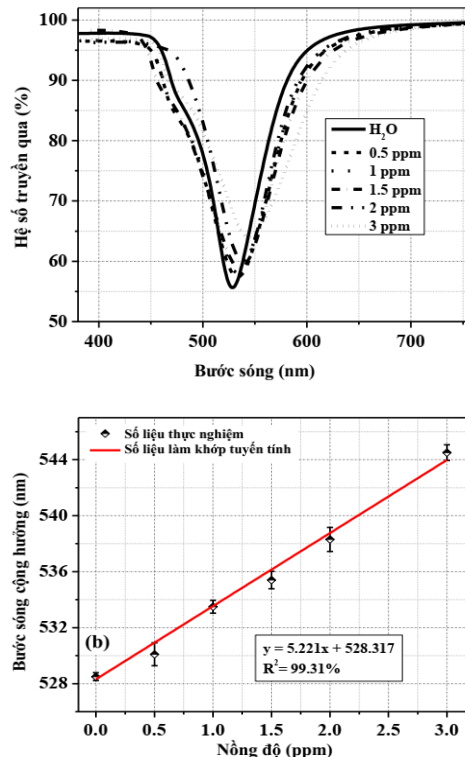
Đặc trưng hình thái và thành phần của bề mặt vùng cảm biến của D-MMF được phân tích bằng thiết bị FE-SEM, Hitachi S4800, Nhật Bản kết hợp với phổ tán xạ tia X năng lượng (EDX), được trình bày chi tiết trong Hình 3.



Hình 3: Ảnh SEM vùng cảm biến của D-MMF:
(a) sau khi mài cạnh, (b) sau khi làm nhẵn bề mặt,
(c) ảnh SEM, (d) phổ EDX sau khi AuNPs được tổng hợp

Trong Hình 3(a) với hình ảnh SEM của bề mặt của vùng cảm biến D-MMF sau khi đánh bóng cạnh ở độ phóng đại thấp ($\times 500$) cho thấy rõ ràng cấu trúc hình chữ D được hình thành với độ sâu đánh bóng chính xác là $52,18 \mu\text{m}$. Tuy nhiên, bề mặt sau khi đánh bóng cơ học có độ nhám tương đối cao, điều này sẽ làm tăng hiện tượng tán xạ của sóng trường evanescence và dẫn đến suy giảm cường độ tín hiệu trong phổ cộng hưởng LSPR, ảnh hưởng đến độ nhạy của cảm biến. Để khắc phục vấn đề này, quy trình ăn mòn hóa học đã được áp dụng nhằm làm nhẵn bề mặt đánh bóng. Kết quả được minh chứng qua ảnh SEM ở độ phóng đại cao ($\times 50.000$) trong Hình 3(b), cho thấy bề mặt sợi sau ăn mòn trở nên mịn hơn đáng kể. Sự cải thiện về độ nhám này giúp nâng cao hiệu suất tương tác giữa sóng trường evanescence và các cấu trúc plasmon kim loại. Điều này góp phần cải thiện độ ổn định của tín hiệu và tăng cường độ nhạy của cảm biến LSPR. Phân tích ảnh SEM có độ phóng đại $\times 20.000$ tại Hình 3(c) xác nhận sự hình thành lớp AuNPs trên vùng cảm biến sau khi thực hiện tổng hợp bằng phương pháp quang hóa với sự hỗ trợ bởi laser. Các hạt AuNPs có dạng hình cầu với đường kính trung bình khoảng 56 nm được phân bố đều trên bề mặt vùng cảm biến D-MMF. Điều này khẳng định hiệu quả của phương pháp tổng hợp AuNPs bằng chiếu sáng laser trong việc tạo ra lớp plasmon đồng nhất, đáp ứng yêu cầu cho cảm biến LSPR hiệu suất cao. Để kiểm chứng

thành phần nguyên tố của vùng cảm biến sau khi tổng hợp AuNPs, phổ EDX đã được đo và thể hiện trong Hình 3(d). Phổ EDX cho thấy các đỉnh đặc trưng của vàng (Au), silic (Si) và oxy (O), phù hợp với các thành phần cấu tạo của cấu trúc cảm biến. Bảng chèn trong Hình 3(d) trình bày tỷ lệ nguyên tử và tỷ lệ khối lượng tương ứng, khẳng định sự hiện diện của lớp AuNPs cùng với thành phần silica (SiO_2) của sợi quang. Cơ chế hình thành AuNPs trên bề mặt vùng cảm biến D-MMF có thể được giải thích: khi vùng cảm biến hình chữ D được ngâm trong dung dịch tăng trưởng chứa hạt mầm vàng và HAuCl_4 , và được chiếu sáng bằng nguồn laser đỏ (650 nm , 820 mW) trong 5 phút, một trường điện từ cục bộ mạnh được tạo ra tại giao diện sợi - dung dịch. Trường này sinh lực hấp dẫn quang học, kéo các hạt mầm vàng về phía bề mặt sợi và cố định tại đó [4]. Sau khi cố định, sự cộng hưởng plasmon bề mặt được kích hoạt, thúc đẩy quá trình khử nhanh các ion Au^{3+} còn lại trong dung dịch, dẫn đến sự tăng trưởng thành các hạt AuNPs [5]. Việc lựa chọn tham số laser phù hợp là yếu tố then chốt đảm bảo hiệu quả của quá trình này. Trong nghiên cứu, bộ thông số gồm bước sóng 650 nm , công suất 820 mW và thời gian chiếu sáng 5 phút đã cho kết quả phân bố hạt đồng đều và tín hiệu LSPR ổn định.



Hình 4: (a) Phổ truyền qua LSPR và (b) mối quan hệ giữa bước sóng cộng hưởng LSPR với các nồng độ permethrin khác nhau được đo bằng cảm biến LSPR sử dụng D-MMF

Để minh chứng tính khả thi của cảm biến, thuốc trừ sâu permethrin được chọn làm chất phân tích. Dung dịch gốc 13 mL permethrin với nồng độ 1000 ppm được pha bằng cách hòa tan 10 mg permethrin tinh khiết vào 12,62 mL methanol, sau đó pha loãng bằng nước tinh khiết để thu được các nồng độ từ 0,5 ppm đến 3 ppm. Methanol được chọn làm dung môi hòa tan ban đầu do permethrin kém tan trong nước [6]. Hàm lượng methanol trong dung dịch đảm bảo ở mức thấp để không ảnh hưởng đến hiệu suất cảm biến. Phổ truyền qua LSPR ứng với các nồng độ permethrin được thể hiện trong Hình 4(a). Kết quả cho thấy bước sóng cộng hưởng LSPR dịch chuyển về phía bước sóng dài (red-shift) khi nồng độ permethrin tăng, phản ánh sự tương tác rõ ràng giữa trường plasmon và chất phân tích.

Mỗi nồng độ được đo lặp lại năm lần để đảm bảo độ tin cậy và tính tái lập. Độ sai số nhỏ giữa các phép đo khẳng định độ ổn định và khả năng tái sử dụng của cảm biến. Phân tích hồi quy tuyến tính được thực hiện và thể hiện trong Hình 4(b), với phương trình hiệu chuẩn:

$$y = 5.221x + 528.317 \quad (1)$$

trong đó: x là nồng độ permethrin (ppm); y là bước sóng cộng hưởng (nm). Giới hạn phát hiện (LOD) được tính theo công thức [3]:

$$LOD = \frac{3s}{k} \quad (2)$$

với $s = 0.209$ nm (độ lệch chuẩn của tín hiệu nền) và $k = 5.221$ nm/ppm. Kết quả, LOD của cảm biến đạt 0.12 ppm. Những kết quả trên cho thấy cảm biến LSPR sợi quang hình chữ D không chỉ có độ nhạy cao mà còn có tiềm năng ứng dụng trong việc phát hiện định lượng dư lượng thuốc trừ sâu permethrin trong môi trường và nông nghiệp.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, một cảm biến hóa học dựa trên cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ (LSPR) sử dụng D-MMF được trang trí các hạt AuNPs đã được chế tạo thành công bằng phương pháp phương pháp quang hóa với sự hỗ trợ bởi laser. Phương pháp này

mang lại nhiều ưu điểm vượt trội như đơn giản, chi phí thấp, sử dụng hiệu quả vật liệu và hóa chất, đồng thời không đòi hỏi thiết bị chế tạo phức tạp hay chuyên dụng. Cảm biến sau đó được ứng dụng để phát hiện dung dịch thuốc trừ sâu permethrin, với mối tương quan rõ ràng giữa nồng độ permethrin và bước sóng cộng hưởng LSPR. Kết quả cho thấy cảm biến có khả năng phát hiện ổn định và tái lập cao, với mối quan hệ tuyến tính giữa bước sóng cộng hưởng và nồng độ permethrin, và đạt giới hạn phát hiện thấp đến 0,12 ppm. Những kết quả đạt được này cho thấy tiềm năng lớn của cảm biến LSPR dựa trên sợi quang đa mode trong việc phát hiện chính xác và nhạy thuốc trừ sâu permethrin. Hơn nữa, sự thành công của cảm biến này mở ra triển vọng ứng dụng rộng rãi công nghệ LSPR sợi quang trong các lĩnh vực an toàn nông nghiệp, giám sát môi trường.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của nhiệm vụ thuộc các hướng KHCN ưu tiên cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số: VAST 03.01/24-25.

Tài liệu tham khảo

1. Z.X. Hong, Z. Xue, L.G. Xue, G.Q. Peng, Z. Yanan, Z. Yong, Biosensors, vol. 13, pp. 405 (2023).
2. M.K. Hyeong, U. Minhee, H.J. Dae, Y.L. Ho, H.P. Jae, K.L. Seung, Sensors and Actuators: B - Chemical, vol. 280, pp. 183 (2019).
3. T.B. Pham, T.H.C. Hoang, V.C. Nguyen, D.C. Vu, H. Bui, V.H. Pham, Optical Materials, vol. 126, pp. 112196 (2022).
4. Y. Zhai, J.S. DuChene, Y.C. Wang, J. Qiu, A.C.J. Peck, B. You, W. Guo, B. DiCiaccio, K. Qian, E.W. Zhao, F. Ooi, D. Hu, D. Su, E. A. Stach, Z. Zhu, W.D. Wei, Nature Materials, vol. 15, pp. 889 (2016).
5. R.L. Zachary, C. Luca, D.N. Brendan, H. John, T. Runze, A.S. Irvin, G. Luca, A.H. Robert, N. Svetlana, ACS Nano, vol. 19, pp. 9378 (2025).
6. T.B. Pham, T.H.C. Hoang, V.H. Pham, V.C. Nguyen, T.V. Nguyen, D.C. Vu, V.H. Pham and H. Bui, Scientific Reports, vol. 9, pp. 12590 (2019).