

VẬT LIỆU NANO POLYME COMPOZIT NHIỆT RẮN: TỪ NGHIÊN CỨU CƠ BẢN ĐẾN ỨNG DỤNG

Đào Trần Cao¹, Lương Trúc Quỳnh Ngân¹, Cao Tuấn Anh², Lê Văn Vũ³

¹*Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội*

²*Trường Đại học Tân Trào, Yên Sơn, Trung Môn, Tuyên Quang*

³*Trường Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Hà Nội*

Email: dtcao@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt. Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo các hệ dây nano silic xếp thẳng hàng (ASiNW) có phủ các hạt nano bạc (AgNPs) và sử dụng chúng như là các đế để phát hiện lượng vết của các chất hữu cơ độc hại bằng kỹ thuật tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS). Các hệ ASiNW được chế tạo trên tấm Si bằng phương pháp ăn mòn hóa học với sự trợ giúp của kim loại, với hai loại định hướng: vuông góc với bề mặt (VASiNW) và xiên với bề mặt Si (OASiNW). AgNPs sau đó được lắng đọng lên trên các hệ ASiNW này bằng phương pháp lắng đọng hóa học trong dung dịch có chứa HF và AgNO₃. Các hệ ASiNW có phủ AgNPs này sau đó được sử dụng để làm các đế SERS để phát hiện lượng vết của chất tạo màu hữu cơ malachite green (MG) và thuốc diệt cỏ paraquat (PQ). Các kết quả thu được cho thấy, nếu sử dụng các đế SERS là các hệ VASiNW có phủ AgNPs (AgNPs@VASiNW) thì có thể phát hiện được các phân tử MG trong nước với nồng độ thấp đến 10⁻¹³ M và hệ số tăng cường Raman đạt được là khoảng 10¹². Còn nếu sử dụng các đế SERS là các hệ OASiNW có phủ AgNPs (AgNPs@OASiNW) thì có thể hạ thấp nồng độ phát hiện MG xuống tới 10⁻¹⁵ M với hệ số tăng cường Raman đạt tới 10¹⁴. Ngoài ra, nếu sử dụng các đế SERS AgNPs@OASiNW để phát hiện lượng vết của PQ trong nước thì có thể phát hiện được các phân tử PQ với nồng độ thấp nhất là 5 ppm.

GIỚI THIỆU

Tán xạ Raman là một công cụ rất hữu ích đối với việc xác định các mẫu hóa học và sinh học, cũng như đối với sự giải thích cấu trúc phân tử, các quá trình bề mặt và các phản ứng giao diện. Điều này xuất phát từ nguồn gốc xuất hiện của loại tán xạ này. Trong hiệu ứng tán xạ Raman, ánh sáng tới được tán xạ không đàn hồi bởi vật liệu và tần số của nó bị dịch đi một khoảng bằng năng lượng dao động của phân tử của vật liệu đó. Vì vậy, phổ tán xạ Raman cung cấp thông tin về các dao động phân tử và do mỗi loại phân tử đều có một số loại dao động đặc trưng nên nó cho ta biết thành phần phân tử của chất được phân tích. Mặc dù có lợi thế như vậy nhưng tán xạ Raman lại bị hạn chế rất nhiều do xác suất xảy ra rất thấp của nó. Người ta đã tính ra rằng, trung bình chỉ có một photon bị tán xạ Raman trong số 10⁶-10⁸ photon rơi vào vật liệu [1]. Chính vì vậy mà cường độ của tín hiệu Raman đo được thường rất yếu.

Một bước ngoặt lớn đã xảy ra vào năm 1974, khi nhóm nghiên cứu của Fleischmann đã phát hiện ra rằng sự có mặt của một điện cực bạc nhám sẽ làm cho cường độ tín hiệu Raman của pyridin hấp thụ trên bề mặt điện cực đó tăng lên nhiều lần [2]. Từ đây bắt đầu kỷ nguyên của 'Tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS)' như một kỹ thuật phân tích phát hiện lượng vết của các phân tử hữu cơ và sinh học.

Trong hiệu ứng SERS, cường độ của các vạch phổ tán xạ Raman của các phân tử nằm trên hoặc nằm gần các bề mặt kim loại gồ ghề ở cấp độ nano sẽ được tăng cường lên rất nhiều lần. Phương pháp này đã và đang được phát triển để phát hiện một lượng rất nhỏ của các phân tử hóa học hữu cơ hoặc sinh học và trong một vài trường hợp, SERS thậm chí có thể phát hiện tới đơn phân tử [3, 4].

Các cơ chế gây ra SERS cho đến nay vẫn còn nhiều điểm chưa rõ. Tuy vậy, sau nhiều thập kỉ tranh cãi, đến nay các nhà nghiên cứu nói chung đã thống nhất rằng có hai cơ chế chủ yếu góp phần vào sự tăng cường tín hiệu Raman trong hiệu ứng SERS là cơ chế điện từ (EM) và cơ chế hóa học, trong đó sự tăng cường EM có đóng góp chủ yếu [3-8]. Cụ thể, trong một số trường hợp, sự tăng cường SERS có thể đạt đến 10^{14} [6] thì sự tăng cường EM sẽ đóng góp ít nhất 108 – 1010, trong khi sự tăng cường hóa học chỉ đóng góp cỡ 101-102 [7, 8].

Cơ chế EM giải thích rằng việc tăng cường tín hiệu Raman trong SERS chủ yếu là do cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ (localized surface plasmon resonances – LSPR). Trong các kim loại, các tính chất quang học chủ yếu là do các điện tử dẫn của kim loại gây ra. Dưới sự kích thích của ánh sáng tới, các điện tử tự do trên bề mặt kim loại bị kích thích và dao động tập thể so với các lõi ion kim loại. Tập hợp của các dao động tập thể này được gọi là plasmon bề mặt. Khi các plasmon bề mặt cộng hưởng với tần số của ánh sáng tới, LSPR sẽ xảy ra [9, 10]. LSPR sẽ gây ra sự tăng cường trường EM cục bộ ở bề mặt của các hạt kim loại và trường này phân tán nhanh chóng ra khỏi bề mặt kim loại. Đối với các phân tử phân tích hấp thụ trên bề mặt của các bề mặt nano kim loại hoặc nằm gần các bề mặt này, trường tới sẽ được tăng cường do nó cộng hưởng với plasmon bề mặt. Tương tự, trường tán xạ Raman cũng sẽ được tăng cường nếu nó cộng hưởng với plasmon bề mặt của bề mặt kim loại và do đó tín hiệu Raman của các phân tử chất phân tích sẽ được tăng cường [11, 12].

Như tên gọi “tán xạ Raman tăng cường bề mặt” đã chỉ ra, sự khuếch đại của tín hiệu Raman trong SERS phụ thuộc mạnh vào tính chất và đặc điểm của bề mặt kim loại mà các phân tử chất phân tích được hấp thụ trên đó. Một số kim loại như Ag, Au, Cu có thể cung cấp sự tăng cường SERS lớn và do đó cũng là những kim loại được sử dụng nhiều nhất trong các nghiên cứu về SERS. Trong số đó Ag đã được chứng minh là vật liệu thích hợp nhất và cho sự tăng cường tín hiệu trong SERS tốt nhất. Sự tăng cường SERS cũng phụ thuộc rất nhiều vào độ gồ ghề của các cấu trúc kim loại. Ngoài ra, thay vì một bề mặt gồ ghề, người ta cũng có thể sử dụng một hệ các hạt nano kim loại [3, 4]. Bằng cách kiểm soát hình dạng (hình thái học bề mặt), kích thước và khoảng cách giữa các hạt nano, ta có thể có được sự tăng cường tín hiệu SERS tối ưu từ các cấu trúc nano kim loại tại một bước sóng mong muốn [13, 14]. Trong số những yếu tố này, hình thái bề mặt và khoảng cách giữa các hạt là hai yếu tố đặc biệt quan trọng. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng khoảng cách giữa các hạt nano càng nhỏ (khoảng một vài nanomet) có thể tăng cường rất mạnh tín hiệu Raman của các phân tử chất phân tích hấp thụ trên các hạt nano này [15]. Các khu vực mà trường EM cục bộ được tăng cường mạnh thường được gọi là các “điểm nóng” SERS, như vậy các vùng giữa các hạt nano kim loại thường là các điểm nóng chính. Mật độ của các điểm nóng càng nhiều thì sự tăng cường tín hiệu SERS sẽ càng mạnh.

Bề mặt kim loại hoặc hệ hạt nano kim loại được dùng để khuếch đại tín hiệu tán xạ Raman của các phân tử chất phân tích hấp thụ trên nó được gọi là đế SERS. Kể từ khi phát hiện ra SERS, vấn đề quan trọng nhất đối với các nghiên cứu ứng dụng của SERS là phải chế tạo được các đế SERS với khả năng tăng cường tín hiệu Raman mạnh nhất và có độ ổn định, độ lặp lại tốt nhất. Các đế SERS với hình thái học thích hợp sẽ giúp

cho cường độ tín hiệu Raman của phân tử cần phân tích được tăng lên đến 1014 lần. Do đó việc lựa chọn loại đế SERS cũng như các phương pháp chế tạo đế SERS trở thành một vấn đề trọng tâm của các nghiên cứu về SERS trong thời gian gần đây.

Hệ các hạt kim loại nano trong dung dịch huyền phù là đế SERS được sử dụng nhiều nhất trong các nghiên cứu về SERS [3,4,16,17]. Các điểm thu hút chính của loại đế này là có thể chế tạo chúng dễ dàng với chi phí thấp nhưng trong khi đó chúng vẫn có sự tăng cường SERS lớn. Tuy vậy, loại đế SERS này có một nhược điểm là có độ ổn định và độ lặp lại không tốt do các hạt kim loại nano trong huyền phù liên tục chuyển động dẫn đến khoảng cách giữa chúng cũng liên tục thay đổi. Sự tụ đám của các hạt nano trong dung dịch huyền phù cũng là một nguyên nhân làm cho khả năng tái sản xuất của đế loại này khó khăn hơn [18]. Một cách tiếp cận để khắc phục được hạn chế về độ ổn định và sự lặp lại của các đế hạt nano kim loại huyền phù là gắn cố định các hạt nano kim loại lên trên một mặt phẳng. Loại đế này cũng cho thấy hiệu quả tăng cường tín hiệu Raman khá tốt với độ ổn định tốt hơn so với các đế SERS huyền phù nano kim loại [19].

Vì sự tăng cường SERS phụ thuộc rất mạnh vào các “điểm nóng”, mật độ “điểm nóng” càng nhiều thì sự tăng cường SERS sẽ càng mạnh. Dựa vào điểm này, một số các công trình nghiên cứu đã được triển khai với mục đích tăng cường mật độ “điểm nóng” bằng cách sử dụng các đế có diện tích bề mặt lớn như các đế nano xốp [20] hay SiNW [21] thay cho các đế phẳng. Với việc sử dụng các mảng SiNW, diện tích bề mặt hiệu dụng của Si được tăng lên nhiều, nhờ đó số lượng các AgNP lắng đọng trên bề mặt đế Si cũng được tăng lên rất nhiều. Hơn nữa, khi các phân tử của chất phân tích được lắng đọng lên trên đế SERS AgNPs@SiNW, chúng sẽ được bao quanh bởi các AgNP theo nhiều hướng giống như trong một đế huyền phù kim loại. Vì vậy chúng ta có thể mong đợi rằng sự tăng cường SERS sẽ tăng lên đáng kể so với trường hợp của đế SERS là các AgNPs trên đế phẳng. Hơn nữa sự chế tạo các mảng SiNW có trật tự đồng nhất đã trở nên khá dễ tiếp cận và kiểm soát tốt. Do đó, hiệu suất SERS có thể được cải thiện hơn nữa bằng cách thay đổi hình thái cấu trúc của các SiNW một cách thích hợp đồng thời vẫn có thể đảm bảo độ lặp lại của đế SERS.

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày các kết quả về nghiên cứu chế tạo các đế SERS sử dụng các hệ ASiNW có bao phủ các AgNPs và dùng các đế này để phân tích, phát hiện lượng vết của các chất hữu cơ độc hại dựa trên hiệu ứng SERS. Các hệ ASiNW sẽ được chế tạo trên các đế Si có định hướng (100) và (111) bằng phương pháp MACE để có thể thu được các hệ ASiNW thẳng đứng và xiên so với bề mặt đế Si. Các AgNPs được bao phủ lên trên các hệ ASiNW bằng cách lắng đọng hóa học trong dung dịch có chứa axit HF và AgNO_3 . Các đế AgNPs@ASiNW sau khi được chế tạo sẽ được sử dụng làm các đế SERS để phân tích phát hiện các phân tử MG và PQ trong nước. Các kết quả thu được cũng như các thảo luận về các kết quả này sẽ được trình bày cụ thể trong báo cáo này.

THỰC NGHIỆM

1. Chế tạo các hệ ASiNW

Các hệ ASiNW được chế tạo bằng cách ăn mòn MACE để Si có bao phủ Ag trong dung dịch ăn mòn có chứa axit HF và H_2O_2 . Trước khi tiến hành chế tạo, đế Si được rửa để làm sạch bề mặt trong các dung dịch Ethanol, Acetone, $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/1$, HF 5% (% tính theo thể tích) và rửa vài lần trong nước khử ion.

Để chế tạo các hệ VASiNW, các đế Si với định hướng tinh thể (100) được sử dụng làm đế ban đầu. Trước tiên, đế Si sẽ được lắng đọng Ag lên trên bề mặt bằng cách nhúng vào dung dịch có chứa 4,6 M HF và 15 mM AgNO_3 trong thời gian 1 phút. Sau bước lắng đọng này, toàn bộ bề mặt đế Si sẽ được bao phủ một lớp hạt nano Ag. Các đế Si có bao phủ Ag này sau đó sẽ được tiến hành ăn mòn hóa học trong dung dịch 4,8 M HF và 0,4 M H_2O_2 trong thời gian 90 phút để hình thành các hệ VASiNW với các NW thẳng đứng vuông góc với đế Si. Trong việc chế tạo các hệ VASiNW, bước tráng bạc (lắng đọng các hạt nano bạc) lên bề mặt tấm Si đóng một vai trò hết sức quan trọng. Các nghiên cứu về ảnh hưởng của bước này đến các tính chất của hệ VASiNW thu được đã được chúng tôi trình bày trong [21].

Để tạo được các hệ OASiNW với các NW xiên so với bề mặt đế, các đế Si với định hướng tinh thể (111) đã được lựa chọn sử dụng. Đế Si được lắng đọng Ag lên trên bề mặt bằng cách nhúng vào dung dịch có chứa 4,6 M HF và 10 mM AgNO_3 trong thời gian 1 phút. Sau đó, các đế Si có bao phủ Ag này sẽ được tiến hành ăn mòn hóa học trong dung dịch 4,8 M HF và 0,4 M H_2O_2 trong thời gian 60 phút.

Các hệ ASiNW sau khi được chế tạo xong sẽ được nhúng vào dung dịch $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ để loại bỏ hết Ag còn dư thừa, sau đó rửa sạch bằng nước khử ion và để khô tự nhiên trong không khí.

2. Chế tạo các hệ AgNPs/ASiNW để dung làm đế SERS

Sau khi đã chế tạo xong các hệ ASiNW, bằng phương pháp lắng đọng hóa học các AgNP đã được phủ lên bề mặt của chúng. Các hệ AgNPs@ASiNW này sau đó đã được sử dụng làm các đế SERS.

Trước khi tiến hành bước lắng đọng AgNP, các đế ASiNW đã được nhúng vào dung dịch HF 5% để tạo ra các đế ASiNW với kết thúc bề mặt -H (H-terminated SiNW). Sau đó các đế ASiNW này sẽ được lắng đọng AgNP trong dung dịch có chứa axit HF và 0,3 mM AgNO_3 để tạo thành các đế SERS. Các đế SERS sau khi được chế tạo xong sẽ được rửa sạch bằng nước khử ion và để khô trong không khí.

3. Khảo sát cấu trúc, hình thái và đo SERS

Cấu trúc và hình thái của các đế SERS sẽ được khảo sát bằng hiển vi điện từ quét (SEM) sử dụng hệ đo FESEM S-4800 của hãng Hitachi, Nhật Bản và hiển vi điện từ truyền qua (TEM) với thiết bị đo TEM là JEM 1010 của hãng JEOL, Nhật Bản.

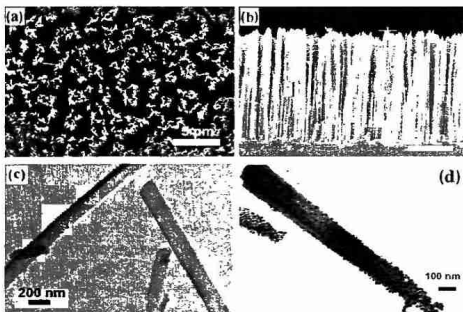
Các chất hữu cơ độc hại được lựa chọn để phân tích trong các phép đo SERS là MG và PQ. MG ($\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClIN}_2$) là một hóa chất hữu cơ thường ở dạng bột mịn, có màu xanh lá cây, hay dùng để nhuộm các nguyên vật liệu như da, sợi và giấy trong công nghiệp. Trong lĩnh vực thủy sản, trước đây MG đã được sử dụng để xử lý nước, phòng trị các bệnh nấm cho các loại thủy sản. Tuy nhiên, theo các chuyên gia về y học, MG là một hóa chất có thể gây bệnh ung thư, ảnh hưởng đến sức khỏe con người nên đã bị cấm sử dụng và được kiểm tra nghiêm ngặt về dư lượng có trong thực phẩm ở nhiều nước trên thế giới [22]. Tuy thế gần đây tại Việt Nam nhiều đối tượng xấu vẫn sử dụng MG để nhuộm tôm và đem bán trên thị trường, làm ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe của người tiêu dùng. Thuốc diệt cỏ PQ là tên thương mại của hợp chất hữu cơ methyl viologen dichloride hydrate với công thức $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$. PQ là hoạt chất trừ cỏ cháy nhanh, cực độc, tác động luôn lên bề mặt cỏ làm cỏ cháy khô và hiện đang được sử dụng rộng rãi tại Việt Nam và nhiều quốc gia khác để kiểm soát cỏ dại [23]. PQ được cảnh báo là rất độc hại đối với con người, đặc biệt là nó có tác động độc hại đến tim, gan, phổi và mô não. Người bị nhiễm độc PQ có tỷ lệ tử vong cao do thiếu phương

pháp điều trị hiệu quả [24, 25]. Thêm nữa, việc PQ có thể dễ dàng hòa tan hoàn toàn trong nước (trong khi phần lớn các loại thuốc trừ sâu và thuốc diệt cỏ khác chỉ có thể hòa tan trong dung môi hữu cơ như methanol, acetone...) làm cho mức độ nghiêm trọng của ngộ độc PQ trở nên cao hơn [26]. Với những ảnh hưởng tiêu cực trên, việc xây dựng các phương pháp phát hiện dư lượng MG và PQ là một điều rất cần thiết, cần được quan tâm nghiên cứu và phát triển.

Để tiến hành một phép đo SERS, các phân tử MG và PQ sẽ được lắng đọng lên các đế SERS bằng cách nhỏ giọt 50 μl dung dịch MG hoặc PQ pha loãng trong nước lên trên các đế SERS. Diện tích của các đế SERS là $\sim 1 \times 1 \text{ cm}^2$. Sau đó, mẫu SERS sẽ được để khô tự nhiên trong không khí và sẽ được đo Raman. Phổ Raman của các mẫu đã được ghi bởi hệ đo micro-Raman Jobin-Yvon LabRam với laser kích thích He-Ne có bước sóng 632,8 nm.

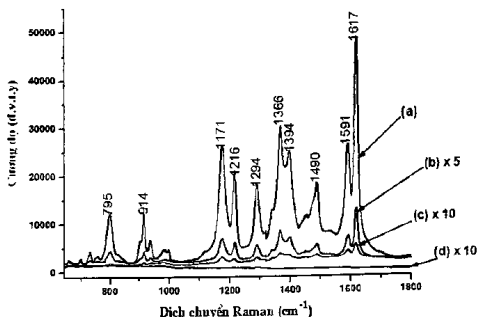
MỘT SỐ KẾT QUẢ CHÍNH

Hình 1(a) và (b) tương ứng là ảnh SEM bề mặt và mặt cắt của hệ VASiNW được chế tạo trên đế Si (100). Từ các ảnh trên ta có thể thấy rằng các SiNW phân bố đồng nhất trên toàn bộ bề mặt của đế Si và vuông góc bề mặt của đế với chiều dài của các NW là khoảng 12 μm . Ảnh TEM của một vài SiNW đại diện cho hệ VASiNW trên đế Si trước và sau khi lắng đọng AgNP được trình bày tương ứng trong các hình 1 (c) và (d). Từ các ảnh này có thể thấy rõ rằng sau bước lắng đọng Ag, các VASiNW sẽ được bao phủ bởi các AgNP (các chấm đen nhỏ). Mật độ của các AgNP rất dày trên các đỉnh của các NW và giảm dần dọc theo chiều dài của NW.



Hình 1. Ảnh SEM bề mặt (a) và mặt cắt (b) của các hệ VASiNW được sử dụng làm các đế SERS; Ảnh TEM của một số VASiNW trước (c) và sau khi được lắng đọng các AgNP (d).

Đường cong (a) trong hình 2 cho thấy phổ Raman của 50 μl dung dịch MG nồng độ 10-8 M trong nước trên 1 cm^2 đế AgNP@VASiNW mà chúng tôi đã chế tạo được. Trước tiên, so sánh với phổ Raman chuẩn của MG [21], có thể thấy rằng tất cả các đỉnh được phân tách rõ ràng và có cường độ mạnh trên hình 2 chính là các đỉnh Raman đặc trưng của phân tử MG.



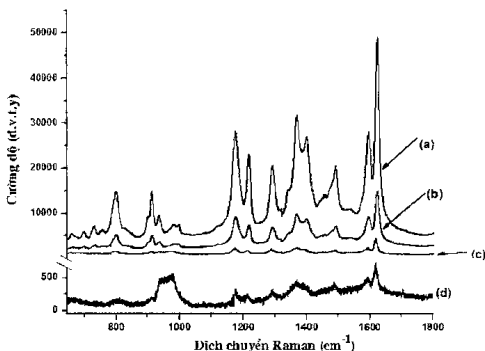
Hình 2. Phổ Raman của dung dịch MG nồng độ 10^{-8} M được nhỏ giọt lên trên các loại đế khác nhau: (a) AgNPs@VASiNW; (b) AgNP@PSi; (c) AgNP@Si và (d) VASiNW không tráng AgNP.

Tiếp theo, để khẳng định vai trò quan trọng của các AgNP trong hiệu ứng SERS, chúng tôi đã tiến hành nhỏ giọt dung dịch có chứa các phân tử MG lên mẫu VASiNW không được phủ AgNPs và sau đó thực hiện các phép đo Raman. Kết quả thu được (đường cong (d) của hình 2) cho thấy rằng nếu không có các AgNP, hiệu ứng SERS sẽ không xảy ra và chúng ta sẽ không thu được phổ Raman của các phân tử MG. Kết quả này một lần nữa khẳng định vai trò quyết định của các hạt nano kim loại trong việc tăng cường tín hiệu Raman của chất hữu cơ cần phân tích trong hiệu ứng SERS.

Để so sánh tín hiệu SERS thu được của các đế AgNPs@VASiNW so với tín hiệu thu được của một số loại đế SERS khác, các phép đo Raman cũng đã được thực hiện đối với các đế Si xốp và đế Si phẳng có phủ các AgNP (tương ứng là AgNPs@PSi và AgNPs@Si) có nhỏ giọt dung dịch MG có nồng độ 10^{-8} M lên trên bề mặt. Các kết quả thu được cũng được chỉ ra trên Hình 2 (các đường cong (b) và (c)). Ở đây, chúng ta có thể thấy rằng tín hiệu SERS của MG trên đế AgNPs@VASiNW mạnh hơn rất nhiều so với những tín hiệu thu được của MG trên các đế AgNPs@PSi (đường cong (b) và AgNPs@Si (đường cong (c))). Kết quả này có thể được giải thích như sau: Do các đế SiNW có diện tích bề mặt hiệu dụng lớn hơn so với đế Si xốp hoặc đế Si phẳng cho nên nếu tính trên một đơn vị diện tích bề mặt, mật độ các AgNP trên đế ASiNW sẽ nhiều hơn hẳn so với mật độ các AgNP trên hai đế còn lại. Như đã trình bày trước đó, mật độ của các AgNP hay mật độ các “điểm nóng” sẽ ảnh hưởng rất mạnh đến khả năng tăng cường tín hiệu Raman của đế SERS, dẫn đến khả năng tăng cường SERS của đế AgNPs@VASiNW sẽ mạnh hơn nhiều so với hai loại đế kia.

Kết quả tiếp theo mà chúng tôi quan sát được là cường độ của đỉnh Raman giảm khi giảm nồng độ MG trong các dung dịch nhỏ giọt lên bề mặt đế SERS. Kết quả này được minh họa bằng hình 3, trong đó các đường cong (a), (b), (c) và (d) tương ứng là phổ Raman của các dung dịch chứa 10^{-8} , 10^{-9} , 10^{-11} và 10^{-13} M MG trong nước. Từ hình vẽ này có thể thấy rằng khi nồng độ MG trong dung dịch giảm, cường độ các đỉnh Raman sẽ giảm đi. Khi nồng độ MG trong dung dịch giảm đến khoảng 10^{-13} M, cường độ tín hiệu Raman của MG thu được là khá yếu, một số đỉnh Raman đã bị biến mất hoặc bị chồng chập vào nhau. Tuy vậy có thể thấy rằng một vài đỉnh chính đặc

trung cho MG vẫn được phân tách rõ ràng. Do đó vẫn có thể sử dụng phổ Raman này làm dữ liệu để phát hiện MG. Khi nồng độ MG trong dung dịch tiếp tục được giảm xuống đến 10^{-14} M thì các đỉnh phổ Raman đặc trưng của MG biến mất. Như vậy có thể kết luận rằng giới hạn phát hiện đối với các phân tử MG của đế AgNPs@VASiNW mà chúng tôi chế tạo được là 10^{-15} M.



Hình 3. Phổ Raman của dung dịch có chứa MG với nồng độ khác nhau: (a) 10^{-8} , (b) 10^{-9} , (c) 10^{-11} và (d) 10^{-13} M được nhỏ giọt lên trên các đế AgNPs@VASiNW giống hệt nhau.

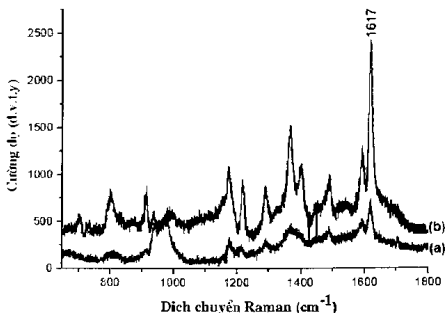
Để chứng minh hiệu suất SERS của các đế AgNPs@VASiNW, chúng tôi tính hệ số tăng cường tán xạ Raman của các đế này đối với phân tử MG theo công thức [27]:

$$REF = \frac{I_{SERS} N_{Normal}}{I_{Normal} N_{SERS}}$$

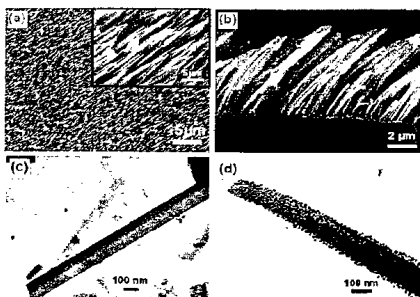
trong đó I_{SERS} và I_{Normal} tương ứng là cường độ của đỉnh Raman thu được trong một phép đo SERS và phép đo Raman thông thường (không SERS). $N_{Normal} = C_{Normal}V$ là số trung bình của các phân tử trong thể tích tán xạ (V) của phép đo không SERS, và N_{SERS} là số trung bình của các phân tử hấp thụ trong thể tích tán xạ đối với các thí nghiệm SERS. Đỉnh Raman của MG tại 1617 cm^{-1} được sử dụng để xác định cường độ I_{SERS} và I_{Normal} . Chúng tôi đã chọn đỉnh này vì đó là đỉnh Raman có cường độ mạnh nhất trong phổ, hơn nữa khi giảm nồng độ MG trong dung dịch thì đỉnh này vẫn được phân tách khá rõ chứ không bị chồng chập bởi các đỉnh khác.

Để xác định được I_{Normal} , chúng tôi đã tiến hành nhỏ giọt 50 μl dung dịch MG nồng độ 1 M lên trên đế VASiNW có diện tích 1 cm^2 sau đó tiến hành đo phổ Raman của mẫu này. Như đã chỉ ra trước đó, khi không có các AgNP thì không có hiệu ứng SERS xảy ra nghĩa là các phép đo Raman thực hiện trên các đế VASiNW không có AgNP có thể được coi là một phép đo không SERS. Kết quả Raman thu được được trình bày trên hình 4 (đường cong (b)). Từ đây, có thể ước tính được giá trị của I_{Normal} tại đỉnh 1617 cm^{-1} là ~ 1178 . Giá trị I_{SERS} tương ứng của các mẫu SERS tại đỉnh 1617 cm^{-1} của

có thể xác định từ đường cong (a) trên hình 4 là -400 . Do lượng dung dịch nhỏ giọt lên các đế và diện tích các đế chúng tôi sử dụng là như nhau do đó tỉ số $N_{\text{Normal}}/N_{\text{SERS}}$ có thể ước tính bằng tỉ số của các nồng độ dung dịch tương ứng. Từ đây có thể ước tính được hệ số tăng cường tán xạ Raman của các đế AgNPs@VASiNW mà chúng tôi chế tạo được đối với các phân tử MG là khoảng 2×10^{12} . Các kết quả nghiên cứu về chế tạo để AgNP@VASiNW làm các đế để phát hiện các phân tử MG đã được chúng tôi công bố trong [22].



Hình 4. Phổ Raman của dung dịch MG nồng độ 10^{-13} M được nhỏ lên trên đế AgNPs@VASiNW (a) và phổ Raman của dung dịch MG 1 M được nhỏ lên trên đế VASiNW (b).



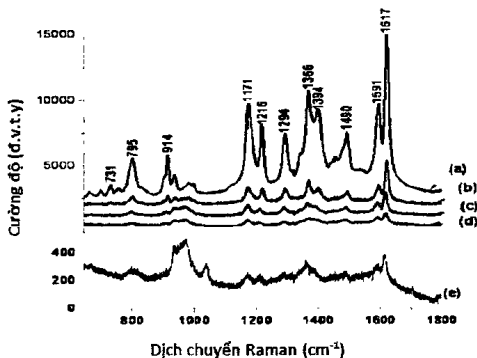
Hình 5. Ảnh SEM bề mặt (a) và mặt cắt (b) của các hệ OASiNW được sử dụng làm các đế SERS; Ảnh TEM của SiNW trước (c) và sau khi thực hiện bước lắng đọng Ag (d).

Dựa trên các kết quả báo cáo về sự tăng cường mạnh hiệu ứng SERS đối với các phân tử R6G trên các hệ ống cacbon nano thẳng hàng nằm ngang có bao phủ hạt vàng của He và các cộng sự [28], với mục đích nâng cao cường độ SERS của các đế AgNPs@ASiNW, chúng tôi đã tiến hành chế tạo các đế SERS với sự cải tiến là sử

dùng các hệ ASiNW xiên (OASiNW) thay cho các hệ ASiNW thẳng đứng (VASiNW). Hình 5 (a) và (b) tương ứng là ảnh SEM bề mặt và mặt cắt của hệ OASiNW trên đế Si (111) mà chúng tôi đã chế tạo được. Từ các ảnh trên ta có thể thấy rằng các dây nano Si phân bố đồng nhất trên toàn bộ bề mặt của đế Si và tạo với đế Si một góc 60° với chiều dài của các dây nano là khoảng 7 μm . Các đế này sau đó được tiến hành phủ các hạt AgNP với các điều kiện lắng đọng giống hệt như đã thực hiện đối với các hệ VASiNW. Ảnh TEM của OASiNW trước và sau khi được phủ các AgNP được chỉ ra trong hình 5 (c) và (d). Từ các ảnh này ta thấy rằng đường kính của các NW là khoảng 100 – 200 nm và có thể thấy rõ được các hạt Ag bám trên các NW. Mật độ của các AgNP là khá dày và phân bố đồng đều trên toàn bộ bề mặt của sợi OASiNW.

Để kiểm tra về hiệu ứng SERS trên các đế AgNPs/OASiNW, chúng tôi đã tiến hành nhỏ giọt phân tử MG lên trên các đế này rồi sau đó tiến hành đo phổ Raman của các mẫu trên. Các kết quả thu được như sau:

Đường cong (a) trên hình 6 là phổ Raman của dung dịch MG trong nước với nồng độ 10^{-10} M. Có thể thấy rằng các đỉnh đặc trưng của MG hiện lên rất rõ ràng trong phổ này. Chúng tôi cũng đã tiến hành giảm nồng độ của MG để tìm ra giới hạn phát hiện của các đế SERS của chúng tôi đối với các phân tử MG và thu được các kết quả như trên các đường cong (b), (c), (d) và (e) trên Hình 6. Từ các kết quả trên, chúng tôi thấy rằng đối với các đế SERS sử dụng các hệ OASiNW thì với nồng độ MG nhỏ tới 10^{-15} M vẫn có thể ghi được phổ Raman với một số đỉnh đặc trưng của MG. Khi nồng độ MG giảm xuống 10^{-16} M thì các đỉnh Raman của MG gần như biến mất, do đó chúng tôi xác định được giới hạn phát hiện đối với phân tử MG trên đế AgNPs/OASiNW của chúng tôi là 10^{-15} M.



Hình 6. Phổ Raman của dung dịch chứa: (a) 10^{-10} , (b) 10^{-11} , (c) 10^{-13} , (d) 10^{-14} và (e) 10^{-15} M MG được nhỏ lên trên các đế AgNPs@OASiNW.

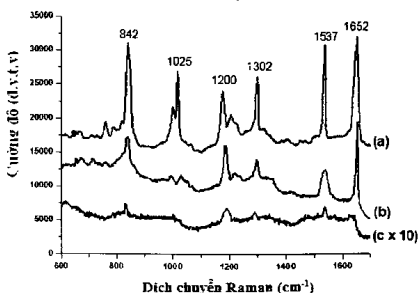
Từ các kết quả thu được như trên, chúng tôi đã tiến hành xác định hệ số tăng cường Raman đối với các đế AgNPs@OASiNW theo cách xác định đã trình bày trong phần trước đối với đế AgNPs@VASiNW. Kết quả thu được là hệ số tăng cường tán xạ Raman của các đế SERS – AgNPs@OASiNW mà chúng tôi chế tạo được đối với các

phân tử MG là khoảng 10^{14} . Như vậy với việc sử dụng các hệ OASiNW thay cho các hệ VASiNW, hệ số tăng cường Raman của các đế SERS mà chúng tôi chế tạo được có thể được tăng lên hơn một bậc.

Sự tăng cường về hiệu suất SERS của các đế sử dụng hệ OASiNW so với các đế sử dụng VASiNW có thể được làm rõ thông qua việc so sánh ảnh TEM của các NW trên hai hệ này sau khi được lắng đọng AgNP cùng một thời điểm, trong cùng một điều kiện được trình bày trong hình 7. Nhìn vào hình vẽ ta có thể thấy rằng trong khi OASiNW được các AgNP bao phủ đều trên toàn bộ sợi dây thì mật độ các AgNP trên VASiNW lại giảm dần từ trên đỉnh xuống dưới. Như ta đã biết, sự tăng cường các tín hiệu SERS phụ thuộc vào mật độ, kích thước, hình thái và độ dày của các hạt nano kim loại. Trong trường hợp đang được nghiên cứu ở đây, ngoại trừ mật độ hạt kim loại, các yếu tố khác đều như nhau đối với các AgNP trên các đế OASiNW và VASiNW, do đó rõ ràng rằng mật độ của các hạt kim loại này sẽ đóng một vai trò quyết định. Cụ thể hơn, sự giảm dần tỷ lệ bao phủ của các AgNP dọc theo các NW của đế VASiNW sẽ làm giảm số lượng các “điểm nóng” của hiệu ứng SERS và một cách tương ứng, điều này dẫn đến sự sụt giảm của hiệu ứng SERS trên các đế này so với các đế OASiNW. Các kết quả về sự tăng cường hiệu suất SERS của đế AgNPs@OASiNW so với đế AgNPs@VASiNW với đối tượng phân tích là MG đã được chúng tôi trình bày trong [29].



Hình 7. Ảnh TEM của OA-SiNW (a) và VA-SiNW (b) sau khi được lắng đọng các AgNP cùng một lúc trong cùng điều kiện như nhau.



Hình 8. Phổ Raman của dung dịch paraquat với các nồng độ khác nhau: (a) 50, (b) 10, và (c) 5 ppm được nhỏ lên trên các đế AgNPs@OASiNW.

Với kết quả khảo quan thu được đối với MG, chúng tôi cũng đã sử dụng các đế SERS mà chúng tôi chế tạo được để phát hiện các phân tử thuốc diệt cỏ paraquat (PQ) trong nước. Hình 8 là phổ Raman thu được của dung dịch PQ với nồng độ 50, 10 và 5 ppm trong nước được nhò giọt lên các đế SERS AgNPs@OASiNW. Trước hết dựa trên các số liệu được trình bày trong [30], tất cả các đỉnh Raman tách biệt trong hình 8 này là các đỉnh Raman đặc trưng của các phân tử PQ.

Nồng độ PQ trong dung dịch càng giảm thì cường độ đỉnh phổ Raman sẽ càng giảm đi và khi nồng độ PQ trong dung dịch giảm xuống cỡ 5 ppm thì các đỉnh phổ Raman của PQ gần như bị biến mất (đường cong c), tuy vậy có thể thấy rằng một số đỉnh đặc trưng của PQ vẫn còn xuất hiện trên phổ, do đó vẫn có thể sử dụng phổ này để phát hiện ‘vết’ của PQ. Như vậy có thể kết luận rằng, giới hạn phát hiện các phân tử paraquat của các đế SERS của chúng tôi là cỡ 5 ppm. Mặc dù ngưỡng phát hiện trên còn khá cao so với dư lượng cho phép của paraquat trên các loại rau, củ, quả (~ 0,05 – 0,1 ppm theo khuyến cáo của Bộ Y tế), tuy nhiên các kết quả này cũng mở ra hi vọng cho việc sử dụng các hệ SiNW để làm đế SERS phát hiện các phân tử PQ. Các kết quả về chế tạo đế AgNPs@OASiNW để phát hiện PQ dựa trên hiệu ứng SERS đã được chúng tôi trình bày trong [6].

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo các hệ ASiNW có phủ các AgNP và sử dụng chúng làm các đế SERS để phân tích phát hiện lượng vết của các chất hữu cơ độc hại MG và PQ dựa trên hiệu ứng SERS. Các kết quả thu được cho thấy khi sử dụng đế AgNPs@VASiNW làm các đế SERS để phát hiện MG, giới hạn phát hiện MG trong nước có thể đạt được là 10^{-13} M và hệ số tăng cường Raman là khoảng 10^{12} . Đáng chú ý là so với một số loại đế SERS khác, đế AgNPs@VASiNW cho hiệu quả tăng cường SERS tốt hơn hẳn nhờ sự tăng cường mật độ “điểm nóng” trên một đơn vị diện tích bề mặt.

Với việc cải tiến các đế SERS bằng cách thay các hệ VASiNW bằng các hệ OASiNW chúng tôi đã hạ thấp giới hạn phát hiện các phân tử MG xuống tới 10^{-15} M với hệ số tăng cường Raman đạt đến 10^{14} lần. Nguyên nhân gây ra sự gia tăng của hệ số tăng cường Raman nói trên là do đã đạt được sự phân bố đều của các AgNP trên toàn bộ chiều dài các NW sau quá trình lắng đọng.

Chúng tôi đã sử dụng các đế AgNPs@OASiNW làm các đế SERS để phát hiện thuốc diệt cỏ PQ pha loãng trong nước và thấy rằng các đế SERS này có thể phát hiện PQ với nồng độ thấp đến 5 ppm.

Tài liệu tham khảo

1. Smith W E and Dent G 2005 Modern Raman Spectroscopy—A Practical Approach (New York: Wiley).
2. Fleischmann M, Hendra P J and McQuillan A J 1974 Chem. Phys. Lett. 26 163.
3. Nie S M and Emery S R 1997 Science 275 1102.
4. Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, Perelman L T, Itzkan I, Dasari R and Feld M S 1997 Phys. Rev. Lett. 78 1667.
5. Sur U K and Chowdhury J 2013 Curr. Sci. 105 923.
6. Dao T C, Luong T Q N, Cao T A, Nguyen N H, Kieu N M, Luong T T and Le V V 2015 Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 6 035012.
7. Futamata M, Maruyama Y and Ishikawa M 2002 Vib. Spectrosc. 30 17.
8. Jiang J, Bosnick K, Maillard M and Brus L 2003 J. Phys. Chem. B 107 9964.

9. Huber R, Tauser F, Brodschelm A, Bichler M, Abstreiter G and Leitenstorfer A 2001 Nature 414 286.
10. Barnes W L, Dereux A and Ebbesen T W 2003 Nature 424 824.
11. Kerker M, Wang D S and Chew H 1980 Appl. Opt. 19 4159.
12. Kreibig U and Genzel L 1985 Surf. Sci. 156 678.
13. Hultheen J C and Van Duyne R P 1995 J. Vac. Sci. Technol. A 13 1553.
14. Willets K A and Van Duyne R P 2007 Annu. Rev. Phys. Chem. 58 267.
15. Tong L, Xu H and Käl M 2014 MRS Bull. 39 163.
16. Lee P C and Meisel D 1982 Phys. Chem. 86 3391.
17. Sato-Berru R R, Redon R, Vaquez-Olmos A and Saniger J M 2009 J. Raman Spectrosc. 40 376.
18. Fan M, Andrade G F S and Brolo A G 2011 Anal. Chim. Acta. 693 7.
19. Wang H H, Liu C Y, Wu S B, Liu N W, Peng C Y, Chan T H, Hsu C F, Wang J K and Wang Y L 2006 Adv. Mater. 18 491.
20. Zeiri L, Rechav K, Porat Z and Zeiri Y 2012 Appl Spectrosc. 66 294.
21. Cao D T, Ngan L T Q, Viet T V and Anh C T 2013 Int. J. Nanotechnol. 10 343.
22. Luong T Q N, et al, 2013 Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 4 015018.
23. Gao R, Choi N, Chang S-I, Kang S H, Song J M, Cho S I, Lim D W and Choo J 2010 Anal. Chim. Acta 681 87.
24. Suntres Z E 2002 Toxicology 180 65.
25. Pico Y, Font G, Molto J C and Manes J 2000 J. Chromatogr. A 885 251.
26. Halfon E, Galassi S, Brüggemann R and Porvini A 1996 Chemosphere 33 1543.
27. Ru E C L, Blackie E, Meyer M, Etchegoin P G 2007 J. Phys. Chem. C 111 13794.
28. He Y, Su S, Xu T T, Zhong Y L, Zapien J A, Li J et al T 2011 Nano Today 6 122.
29. Ngan L T Q, Cao D T, Anh C T and Vu L V 2015 Int. J. Nanotechnol. 12 358.
30. Kreisig S, Tarazona A and Koglin E 1997 Electrochim. Acta 42 3335.