

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN**  
**TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**



**NGUYỄN THỊ HƯƠNG**

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG NHIỆT  
CỦA CÁC CẤU TRÚC NANO VÀNG BẤT ĐẲNG HƯỚNG**

**Chuyên ngành: Quang học**

**Mã số: 8 44 01 10**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ**

**Người hướng dẫn khoa học: TS. VŨ XUÂN HÒA**

**THÁI NGUYÊN - 2019**

## LỜI CẢM ƠN

Để có thể hoàn thành được luận văn này, tôi xin bày tỏ lòng kính trọng, và lòng biết ơn chân thành, sâu sắc tới TS. Vũ Xuân Hòa - người thầy luôn tận tụy hết lòng hướng dẫn tôi, tạo mọi điều kiện giúp đỡ trong thời gian tôi học tập và nghiên cứu.

Tôi xin chân thành cảm ơn sâu sắc tới tập thể lãnh đạo cùng các thầy cô Khoa Vật Lý trường ĐH Khoa Học Thái Nguyên đã dạy dỗ, bồi dưỡng, động viên, giúp đỡ giúp tôi hoàn thành luận văn.

Tôi xin cảm ơn chân thành tới Ban Giám hiệu Trường THPT Thuận Thành số 1 - Bắc Ninh, tới ban lãnh đạo trường Đại học khoa học thuộc Đại học Thái Nguyên đã tạo nhiều điều kiện thuận lợi cho tôi trong quá trình học tập.

Cuối cùng tôi xin gửi lời cảm ơn đến gia đình, bạn bè, những người đã luôn bên tôi, động viên và khích lệ tôi trong quá trình thực hiện đề tài nghiên cứu của mình.

*Thái Nguyên, tháng 10 năm 2019*

**Học viên**

**Nguyễn Thị Hương**

## MỤC LỤC

|   |           |
|---|-----------|
| LỜI CẢM ƠN .....  | i         |
| MỤC LỤC.....  | ii        |
| DANH MỤC CÁC HÌNH.....  | iv        |
| DANH MỤC BẢNG BIỂU .....  | ix        |
| DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VIẾT TẮT .....                                     | x         |
| <b>MỞ ĐẦU .....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....</b>   | <b>3</b>  |
| 1.1 Tổng quan về các tính chất quang nhiệt của cấu trúc nano vàng ..... | 3         |
| 1.1.1 Tính chất quang của các hạt nano vàng.....                        | 3         |
| 1.1.2. Tính chất của hiệu ứng quang nhiệt .....                         | 12        |
| 1.2 Chuyển động ngẫu nhiên Brown .....                                  | 16        |
| 1.2.1. Chuyển động tịnh tiến Brown .....                                | 16        |
| 1.2.2. Chuyển động quay Brown.....                                      | 18        |
| 1.2.3. Định nghĩa hàm tự tương quan .....                               | 20        |
| 1.3 Một số phương pháp chế tạo các hạt nano vàng .....                  | 24        |
| 1.3.1. Chế tạo hạt nano vàng dạng cầu.....                              | 26        |
| 1.3.2. Chế tạo hạt nano cấu trúc lõi/vỏ - SiO <sub>2</sub> /Au.....     | 26        |
| 1.3.3. Chế tạo thanh nano vàng.....                                     | 27        |
| 1.3.4. Phương pháp chế tạo nano bán nguyệt .....                        | 28        |
| 1.4. Một số ứng dụng của hạt vàng trong y sinh.....                     | 29        |
| 1.4.1. Ứng dụng để làm tăng trường tán xạ Raman .....                   | 29        |
| 1.4.2. Đánh dấu và hiện ảnh sinh học .....                              | 30        |
| 1.4.3 Làm các sen sơ sinh học.....                                      | 32        |
| 1.4.4 Điều trị ung thư bằng quang nhiệt.....                            | 32        |
| <b>CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM .....</b>                                      | <b>33</b> |
| 2.1. Quy trình chế tạo các hạt nano vàng bán nguyệt (GNC) .....         | 33        |
| 2.1.1. Rửa sạch các đế.....   | 34        |
| 2.1.2. Trải các hạt lên đế để tạo mầm.....                              | 35        |

|   |           |
|---|-----------|
| 2.1.3. Bốc bay các nguyên tử kim loại lên hạt và đế.....                    | 37        |
| 2.1.4. Tách các hạt GNC từ đế .....   | 38        |
| 2.2. Chế tạo các GNC .....  | 39        |
| 2.2.1. Chế tạo các GNC có lõi thay đổi.....                                 | 39        |
| 2.2.2. Chế tạo các GNC có bề dày vỏ thay đổi.....                           | 39        |
| 2.3. Các phương pháp khảo sát.....  | 40        |
| 2.3.1. Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) .....                          | 40        |
| 2.3.2. Kính hiển vi quét (SEM) .....  | 41        |
| 2.3.3. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X.....                                  | 42        |
| 2.3.4. Kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) .....                               | 43        |
| 2.3.5. Kính hiển vi trường tối.....   | 45        |
| 2.4. Phương pháp đo phổ tán xạ Plasmon của một hạt nano vàng duy nhất.....  | 46        |
| <b>CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....</b>                                  | <b>49</b> |
| 3.1. Hình thái và kích thước hạt nano vàng bán nguyệt.....                  | 49        |
| 3.2. Cấu trúc tinh thể của nano vàng bán nguyệt .....                       | 51        |
| 3.4. Khảo sát ảnh hưởng của kích thước hạt GNC lên phổ tán xạ plasmon ..... | 54        |
| 3.4.1. Ảnh hưởng của bề dày lớp vỏ vàng .....                               | 54        |
| 3.4.2. Ảnh hưởng của kích thước lõi.....                                    | 55        |
| 3.5. Hiệu ứng quang nhiệt .....   | 56        |
| 3.5.1. Nano vàng bán nguyệt như một nhiệt kế nano.....                      | 58        |
| 3.5.2. Khảo sát nano vàng bán nguyệt như một nguồn nhiệt.....               | 62        |
| <b>KẾT LUẬN.....</b>  | <b>64</b> |
| <b>DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN VĂN .....</b>              | <b>65</b> |
| <b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>   | <b>66</b> |

## DANH MỤC CÁC HÌNH

|   |    |
|---|----|
| Hình 1.1. Vật liệu vàng. (a) vàng dạng khối, (b) vàng dạng nano mét và (c) là cấu trúc lập phương tâm mặt của tinh thể vàng.....  | 3  |
| Hình 1.2. Màu sắc của cốc Lycurgus có thể là xanh lục hoặc đỏ khi nhìn ánh sáng phản xạ trên cốc hoặc nhìn ánh sáng đi từ bên trong xuyên qua thành cốc.....  | 3  |
| Hình 1.3. Màu sắc các hạt nano vàng phụ thuộc vào kích thước của chúng. ....  | 4  |
| Hình 1.4. Màu sắc của các keo vàng nano theo kích thước hạt .....   | 4  |
| Hình 1.5. Phổ hấp thụ của các dung dịch nano vàng cầu phụ thuộc vào kích thước hạt .....  | 5  |
| Hình 1.6. Sự phụ thuộc của hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt vào hình dạng và kích thước của hạt vàng nano .....   | 6  |
| Hình 1.7. Cấu trúc nano lõi/vỏ silica/vàng.....   | 7  |
| Hình 1.8. Phổ hấp thụ cộng hưởng plasmon của các cấu trúc lõi/ vỏ với lớp vỏ vàng có độ dày thay đổi là 5 nm, 10 nm, 15 nm và 20 nm trên một hạt lõi silica bán kính 60 nm.....   | 8  |
| Hình 1.9. Sự phân bố điện tích trên một thanh nano dưới kích thích của ánh sáng tới .....   | 9  |
| Hình 1.10. Đặc tính quang của nano vàng dạng thanh phụ thuộc vào tỉ lệ các cạnh của thanh. Ảnh TEM của các thanh nano vàng với tỉ lệ các cạnh khác nhau (A); Sự phụ thuộc của màu sắc tán xạ vào tỉ lệ các cạnh (B); Phổ dập tắt đã chuẩn hóa thể hiện sự dịch đỉnh cộng hưởng plasmon về phía sóng dài khi tỉ lệ các cạnh của thanh tăng (C) ..... | 10 |
| Hình 1.11. (a) Ảnh trường tối của các nano vàng bán nguyệt được đo tại các thời điểm khác nhau.....   | 11 |
| Hình 1.12. Ảnh TEM của một hạt nano bán nguyệt. ....  | 11 |
| Hình 1.13. Mô phỏng quá trình truyền nhiệt. (a) Cấu trúc lưới của cho một hạt nano vàng nằm trên màng phospholipid. (b) Đường bao nhiệt độ lan truyền ở trạng thái dừng của một hạt nano kích thước 80 nm dưới kích thích của laser 800 nm có công suất 10 kW/cm <sup>2</sup> . ....  | 12 |

|   |    |
|---|----|
| Hình 1.14. Hình vẽ biểu diễn một hạt nano dạng cầu dưới kích thích của ánh sáng tới. (a) hình vẽ thiết kế 1 hạt nano dạng cầu được làm nóng bởi ánh sáng chiếu đến. (b) các đường bao biểu diễn nhiệt độ theo khoảng cách từ tâm hạt nano cho các kích thước khác nhau trong nước với cùng một công suất chiếu $P = 40 \text{ kW/cm}^2$ ..... | 14 |
| Hình 1.15. Khu vực khoan đờ là nơi nanoshells được tiêm vào: trong vài phút bị đốt nóng dưới ánh sáng gần hồng ngoại, các tế bào này đã chết [15].....  | 15 |
| Hình 1.16. (a) Minh họa tọa độ cầu. (b) Mật độ dòng trên bề mặt của một thể tích nhỏ trên hình cầu. ....  | 19 |
| Hình 1.17. Minh họa một tín hiệu A thay đổi theo thời gian.....   | 21 |
| Hình 1.18. Tương quan thời gian giữa 2 thời điểm t và t' .....  | 21 |
| Hình 1.19. Sơ đồ nguyên lý của phương pháp nuôi mầm.....  | 25 |
| Hình 1.20. Các phương pháp tổng hợp hạt có cấu trúc lõi vỏ: silica/vàng: a) theo mô tả Halas et al.. b) và c) theo phương pháp lắng đọng DP.....  | 27 |
| Hình 1.21. Hình vẽ mô tả quy trình chế tạo các đầu dò nano bán nguyệt (hoặc lưỡi liềm) .....  | 28 |
| Hình 1.22. Tín hiệu huỳnh quang cho các trường hợp định hướng khác nhau của các đầu dò nano bán nguyệt. Ảnh 3 - hạt nano phát quang được “bật”, ảnh 4 - hạt nano phát quang ở vị trí giữa nên cường độ phát quang trung bình và ảnh 5 - hạt nano phát quang “tắt” nên tín hiệu bị biến mất .....  | 29 |
| Hình 1.23. Đánh dấu tế bào SiHa bằng hạt nano Au: ảnh A, B, C, D là đánh dấu đặc hiệu dùng hạt vàng gắn với kháng thể EGFR, ảnh E, F là đánh dấu không đặc hiệu dùng hạt Au gắn kết với BSA. ....   | 31 |
| Hình 1.24. Ảnh trường tối của tế bào SKBr3 khi không được ủ với cấu trúc nano lõi/vỏ (1), khi ủ với phức hệ nano kháng thể không đặc hiệu IgG(2), khi ủ với phức hệ nano kháng thể đặc hiệu HER2. ....  | 32 |
| Hình 2.1. Hình minh họa phương pháp chế tạo các hạt nano bán nguyệt có 3 lớp kim loại phủ lên một hạt dạng cầu. ....  | 33 |
| Hình 2.2. Hình khối mô tả quy trình chế tạo các nano bán nguyệt.....  | 34 |
| Hình 2.3. Ảnh quang học trường tối của lam kính trước (a) và sau khi được xử lý làm sạch bằng acetone (b) .....   | 35 |

|  |    |
|--|----|
| Hình 2.4. Cấu trúc polyacrylamide .....  | 36 |
| Hình 2.5. Quy trình trải các hạt trên đế bằng phương pháp quay phủ, gồm 2 bước: (a) phủ một lớp polyme. (b) minh họa bề dày lớp polyme sau khi phủ. (c) chải lớp hạt dạng cầu theo mong muốn lên trên lớp polyme. (d) Ảnh quang học trường tối của lớp polyme. (e) Ảnh quang học trường tối của các hạt nano phát quang sau khi trải trên đế ..... | 36 |
| Hình 2.6. Quan sát từ bên ngoài của máy bốc bay bằng chùm điện tử (a) và (b) là mặt trước máy với bảng điều khiển các tham số.....   | 37 |
| Hình 2.7. (a) Hình vẽ minh họa nguyên lý bốc bay vật liệu bằng chùm điện tử. (b) Ảnh chụp bên trong buồng đặt mẫu của máy.....   | 38 |
| Hình 2.8. Hình minh họa nguyên lý chế tạo các hạt nano vàng bán nguyệt.(a)- Bốc bay hơi nguyên tử kim loại Cr/Au. (b)- lọc rửa các hạt GNC bằng nam châm sau khi được tách từ đế. ....   | 38 |
| Hình 2.10. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của thiết bị hiển vi điện tử truyền qua .....   | 41 |
| Hình 2.11.Sơ đồ nguyên lý hoạt động của SEM.....   | 42 |
| Hình 2.12. Sơ đồ về minh họa nguyên lý nhiễu xạ tia X trên các mặt tinh thể chất rắn. ....   | 43 |
| Hình 2.13. Quan sát từ bên ngoài của kính hiển vi lực nguyên tử.....   | 43 |
| Hình 2.14. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của kính hiển vi lực nguyên tử.....   | 44 |
| Hình 2.15.(a) Hình ảnh minh họa mũi nhọn quét gần bề mặt mẫu vật; b.Hình ảnh minh họa tia laser được chiếu vào mặt phản xạ của cần quét. (c) Hình ảnh minh họa hệ thống photodetector ghi lại và chuyển thành tín hiệu điện thế. ....  | 45 |
| Hình 2.16. (a)Hình ảnh của hình cầu GaAs đường kính trong đo được là 30 nm. Hình ảnh này đã được đo trong chế độ “Close-Contact”.(b) Hình ảnh lớp vàng dày 400 nanometer bốc hơi trên một lớp bề mặt silicon.....  | 45 |
| Hình 2.17. Sơ đồ nguyên lý của kính hiển vi trường tối.....  | 46 |
| Hình 2.18. Ảnh qua kính hiển vi trường sáng (trái) và kính hiển vi trường tối (phải) .....   | 46 |
| Hình 2.19. Sơ đồ mô tả đo phổ tán xạ plasmon của các hạt nano vàng bán nguyệt đơn nhất. a) Chuẩn bị mẫu. b) Cấu hình quang học.....  | 48 |

|  |    |
|--|----|
| Hình 2.20. (a) Dữ liệu ghi được khi giá để mẫu quét tín hiệu và (b) hiển thị ảnh của các hạt.....  | 48 |
| Hình 3.1.(a) và (b) tương ứng là ảnh TEM của các hạt nano từ và ảnh phóng to của nó dùng làm lõi của GNC. (c) Phân bố kích thước của các hạt nano từ. (d) và (e) tương ứng là ảnh TEM của hạt nano phát quang và ảnh phóng to của nó dùng làm lõi của GNC. (f) Phân bố kích thước hạt tương ứng của (d). .....                       | 49 |
| Hình 3.2. (a) Ảnh TEM của các GNC với lõi là các hạt nano từ và được phủ nửa vỏ là lớp vàng có bề dày 50 nm. (b) Ảnh TEM của các hạt nano vàng bán nguyệt với lõi là các hạt nano phát quang, vỏ gồm 3 lớp kim loại: Au@Fe@Au (10@10@10 nm) và (c) là ảnh TEM được phóng to tương ứng. (d) ảnh TEM của một hạt nano phát quang. .... | 50 |
| Hình 3.3. (a) Ảnh SEM của các GNC. (b) Ảnh của GNC dưới kính hiển vi quang học trường sáng (được quét trước khi đo AFM). (c) và (d) là ảnh AFM của một hạt GNC có kích thước 195 nm và hình phóng to tương ứng. ....   | 51 |
| Hình 3.4. Hình ảnh nhiễu xạ tia X của lõi tinh thể siêu thuận từ ( $Fe_3O_4$ ) và GNC ..   | 52 |
| Hình 3.5. Ảnh của GNC đo cùng một vùng quan sát mẫu ở hai chế độ dưới kính hiển vi quang học: (a) huỳnh quang và (b) trường tối. ....  | 53 |
| Hình 3.6. (a) ảnh trường tối của các GNC. (b) Phổ tán xạ plasmon của một hạt GNC có lõi là hạt nano phát quang (100 nm) và vỏ vàng dày 50 nm. ....   | 54 |
| Hình 3.7. Phổ tán xạ trường tối của đơn hạt GNC với lõi là các nano siêu thuận từ và vỏ vàng có bề dày thay đổi. (a) Minh họa các GNC có bề dày của lớp vàng giảm dần từ trái qua phải. (b) Phổ tán xạ trường tối của đơn hạt GNC có lớp vỏ vàng tương ứng 50 nm; 30 nm; 20 nm và 10 nm. ....  | 55 |
| Hình 3.8. (a) Minh họa các GNC có bề dày Au không đổi, đường kính lõi tăng dần từ trái qua phải. (b) Phổ tán xạ trường tối của đơn hạt GNC có lớp vỏ vàng dày 50 nm và lõi nano từ có đường kính tương ứng: 100 nm; 120 nm; 140 nm; 150 nm; 180 nm; 190 nm và 200 nm. ....   | 56 |
| Hình 3.9. Cấu hình quang học dùng để nghiên cứu hiệu ứng quang nhiệt của các hạt nano vàng bán nguyệt.....   | 58 |



|   |    |
|---|----|
| Hình 3.10. Thiết kế minh họa thí nghiệm đốt nóng hạt GNC bằng nguồn nhiệt bên ngoài (Peltier).....  | 59 |
| Hình 3.11. Hiện ảnh tán xạ plasmon của GNC. (a)- Ảnh cartography của một hạt GNC tán xạ theo thời gian. (b)- Cường độ tán xạ plasmon tương ứng. (c) và (d) là ảnh trường tối của các GNC trước và sau 0,145s. ....  | 60 |
| Hình 3.12. Hàm tự tương quan thu được từ thực nghiệm (đường màu đen), hàm $RSCSG\tau$ làm khớp theo (3.1) (đường màu đỏ) và hàm đơn $G(\tau) = e - \tau\tau B$ (đường nét đứt màu xanh) được thêm vào để so sánh. ....  | 61 |
| Hình 3.13. Điều khiển nhiệt độ bên ngoài bằng Peltier. (a) Các hàm tự tương quan cho một hạt nano đơn lẻ trong glycerol ở các nhiệt độ khác nhau. Mỗi đường thực nghiệm được làm khớp với hàm RSCS suy ra $\tau_B$ . (b) Thời gian $\tau_B$ tính được từ thực nghiệm thay đổi theo nhiệt độ tương ứng (ô vuông màu đen) và đường làm khớp theo (3.2) (đường màu đỏ). .... | 61 |
| Hình 3.14. Các kết quả về sự gia nhiệt của một GNC đơn lẻ được tạo kích thích bởi laser đỏ ( bước sóng 650 nm). (a) Các RSCS (đường màu đỏ) khớp với số liệu thực nghiệm đo được. (b) Nhiệt độ cục bộ của GNC tăng theo mật độ công suất laser tới. ....  | 62 |

## DANH MỤC BẢNG BIỂU

|   |    |
|---|----|
| Bảng 1. Chế tạo các GNC có lõi là nano từ và nano phát quang..... | 39 |
| Bảng 2. Chế tạo các GNC có bề dày lớp vỏ vàng thay đổi.....       | 40 |