

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

**HOÀNG THỊ THU HẢI**

**NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG  
BỀ MẶT CỦA CÁC MẢNG HẠT NANO BẠC TRÊN ĐÉ SILIC  
CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP LẮNG ĐỘNG ĐIỆN HÓA**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT LÝ**

**THÁI NGUYÊN – 2018**

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan luận văn thạc sĩ Vật lý – Quang học có tên đề tài “Nghiên cứu tính chất tán xạ Raman tăng cường bề mặt của các mảng hạt nano bạc trên đế silic chế tạo bằng phương pháp lắng đọng điện hóa” là công trình nghiên cứu của cá nhân tôi dưới sự hướng dẫn của TS. CAO TUẤN ANH. Các kết quả và số liệu thu được trong luận văn là hoàn toàn trung thực.

**Xác nhận của người hướng dẫn**

*Thái Nguyên, tháng 8 năm 2018*

**Hoàng Thị Thu Hải**

## LỜI CẢM ƠN

Luận văn này được thực hiện và hoàn thành tại Viện khoa học –Vật Liệu, 18 Hoàng Quốc Việt – Hà Nội.

Luận văn hoàn thành dưới sự hướng dẫn của TS. Cao Tuấn Anh. Không có sự hướng dẫn của thầy thì luận văn này không thể hoàn thành được. Thầy là người nhiệt tình tận tụy với nghiên cứu khoa học. Đối với tôi thầy luôn hướng dẫn và quan tâm chỉ bảo. Mặc dù thời gian làm việc với thầy không nhiều nhưng tôi học được thầy rất nhiều, mà sau này chắc chắn hữu ích trong giảng dạy và nghiên cứu. Để bày tỏ sự trân trọng và lòng biết ơn đối với thầy, tôi xin gửi lời biết ơn chân thành nhất đến thầy và các thầy cô trong Viện Khoa Học –Vật liệu tạo mọi điều kiện để tôi hoàn thành luận văn này.

# MỤC LỤC

MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VỀ TÁN XẠ RAMAN .....	5
TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT .....	5
1.1. Tán xạ Raman .....	5
1.2. Tổng quan về tán xạ Raman tăng cường bề mặt.....	10
1.2.1. Các cơ chế tăng cường SERS .....	11
1.2.2. Hệ số tăng cường SERS.....	17
1.2.3. Các loại đế SERS .....	20
1.2.4. Các ứng dụng của SERS. ....	25
1.3. Kết luận chương .....	26
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM .....	28
2.1. Chế tạo để các mảng hạt nano Ag trên đế Si phẳng bằng phương pháp lắng đọng điện hóa .....	28
2.1.1. Tóm tắt quy trình chế tạo .....	28
2.1.2. Sơ đồ hệ chế tạo để các mảng hạt nano Ag trên đế Si phẳng bằng phương pháp lắng đọng điện hóa.....	30
2.1.3 Các phép đo khảo sát hình thái và cấu trúc.....	30
2.1.3.1. Khảo sát hình thái bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM).....	30
2.1.3. 2. Khảo sát cấu trúc tinh thể bằng phép đo nhiễu xạ tia X.....	31
2.1.4. Kết quả .....	32
2.2. Nghiên cứu tính chất tán xạ Raman tăng cường bề mặt của các mảng AgNPs .....	38
2.2.1. Quy trình ghi nhận phổ SERS của CV trên các mảng AgNPs .....	38
2.2.2. Ảnh hưởng của hình thái lên tính chất tán xạ Raman tăng cường bề mặt của các mảng AgNPs .....	39
2.3 . Nghiên cứu ứng dụng các mảng hạt AgNPs để phát hiện một số chất độc hại trong thực phẩm và nước sinh hoạt bằng kỹ thuật .....	45

2.3.1. Tóm tắt quy trình phát hiện một số chất độc hại trong thực phẩm và nước sinh hoạt bằng kỹ thuật SERS.....	45
2.3.2 Phát hiện Malachite Green trong nước chè.....	47
2.3.2.1. Malachite Green.....	47
2.3.2.2. Kết quả.....	48
2.3.3. Phát hiện Sudan trong ớt bột.....	50
2.3.3.1 Sudan.....	50
2.3.3.2. Kết quả.....	52
2.4. Kết luận chương.....	53
KẾT LUẬN.....	55

## DANH MỤC

### CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ CÁI VIẾT TẮT

AgNPs:	Các hạt nano bạc
AgNPs@Si:	Các hạt nano bạc trên đế silic
SERS:	Tán xạ Raman tăng cường bề mặt (Surface Enhanced Raman Scattering)
SEM :	Kính hiển vi điện tử quét
TEM:	Kính hiển vi điện tử truyền qua
AFM:	Kính hiển vi lực nguyên tử
XRD:	Nhiễu xạ tia X
PL :	Huỳnh quang.
EM:	Cơ chế điện tử
MG:	Malachite green
SD:	Sudan
PQ:	Paraquat

## DANH SÁCH CÁC BẢNG

**Bảng 1.1.** Các vùng đặc trưng trong phổ Raman của phân tử Sudan đỏ và các mode dao động tương ứng .

**Bảng 2.1.** Danh mục các hóa chất sử dụng trong quy trình chế tạo loại đế SERS dạng các hạt nano bạc trên Si phẳng và sử dụng các đế này để phân tích dư lượng các chất hữu cơ độc hại.

**Bảng 2.2.** Giá trị của giới hạn xác định và hệ số tăng cường SERS đối với CV của các đế SERS chế tạo với các mật độ dòng điện hóa khác nhau

## DANH SÁCH CÁC HÌNH

**Hình 1.1.** Sơ đồ biểu diễn tán xạ Raman và tán xạ Rayleigh: (a) sơ đồ năng lượng của các quá trình tán xạ; (b) Phổ tán xạ Raman và tán xạ Rayleigh

**Hình 1.2.** Các mode dao động cơ bản của phân tử  $H_2O$ .

**Hình 1.3.** Ba mode dao động của  $H_2O$  và sự thay đổi kích thước (a), hình dạng (b) và định hướng (c) của các ellipsoid phân cực của các phân tử nước. Các cột ở giữa cho thấy ellipsoid phân cực ở vị trí cân bằng của phân tử, còn các cột bên

trái và bên phải hiện thị ellipsoid phân cực ở các vị trí biên của các dao động.

**Hình 1.4.** Phổ Raman của bột Sudan đỏ [2].

**Hình 1.5.** Sơ đồ minh họa cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ (LSPR) với các điện tử dẫn tự do trong các hạt nano kim loại được định hướng theo dao động do sự kết nối mạnh với ánh sáng tới.

**Hình 1.6.** Sơ đồ giải thích cơ chế tăng cường EM trong SERS

**Hình 1.7.** Ảnh SEM của các hạt nano bạc chế tạo bằng cách khử  $AgNO_3$  với tác nhân khử là trisodium citrate có sự hỗ trợ của ascorbic acid

**Hình 1.8.** Ảnh SEM bề mặt của các mảng hạt nano bạc (a) trên đế phẳng chế tạo bằng phương pháp lắng đọng hóa học và điện hóa tương ứng.

**Hình 2.1.** Sơ đồ quy trình chế tạo loại đế SERS dạng các hạt nano bạc trên Si phẳng

**Hình 2.2.** Sơ đồ hệ chế tạo để các mảng hạt Nano Ag trên đế Si phẳng bằng phương pháp lắng đọng điện hóa.

**Hình 2.2.** Ảnh SEM bề mặt của các hạt nano Ag phủ trên đế Si chế tạo bằng phương pháp lắng đọng điện hóa trong 5 phút với mật độ dòng điện lắng đọng là  $0,05 \text{ mA/cm}^2$  bằng dung dịch nước của  $0,14 \text{ M HF/AgNO}_3$  có nồng độ  $\text{AgNO}_3$  thay đổi: (a)  $0,05$ ; (b)  $0,1$ ; (c)  $0,2$  và (d)  $0,4 \text{ mM}$  tại nhiệt độ phòng

**Hình 2.3.** Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mảng hạt nano bạc chế tạo trong các dung dịch có nồng độ  $\text{AgNO}_3$  (a)  $0,05$ ; (b)  $0,1$ ; (c)  $0,2$  và (d)  $0,4 \text{ mM}$ , các điều kiện khác là như nhau

**Hình 2.4.** Ảnh SEM bề mặt của các hạt nano Ag phủ trên đế Si chế tạo bằng phương pháp lắng đọng điện hóa trong dung dịch  $\text{HF/AgNO}_3 = 0.14 \text{ M}/0.1 \text{ mM}$ , mật độ dòng điện lắng đọng là  $0,05 \text{ mA/cm}^2$  với các thời gian lắng đọng: (a) 3, (b) 5, (c) 7 và (d) 9 phút

**Hình 2.5.** Ảnh SEM bề mặt của các hạt nano Ag phủ trên đế Si chế tạo bằng phương pháp lắng đọng điện hóa trong dung dịch  $\text{HF/AgNO}_3 = 0.14 \text{ M}/0.1 \text{ mM}$ , với các thời gian lắng đọng 5 phút, mật độ dòng điện lắng đọng là 0 (a);  $0,05$  (b);  $0,1$  (c);  $0,2$  (d);  $0,4$  (e) và  $0,8 \text{ mA/cm}^2$

**Hình 2.6.** Ảnh SEM bề mặt của các hạt nano Ag phủ trên đế Si chế tạo bằng phương pháp lắng đọng điện hóa trong dung dịch  $\text{HF/AgNO}_3 = 0.14 \text{ M}/0.1 \text{ mM}$ , với các thời gian lắng đọng 5 phút, mật độ dòng điện lắng đọng là 0 (a);  $0,05$  (b);  $0,1$  (c);  $0,2$  (d);  $0,4$  (e) và  $0,8 \text{ mA/cm}^2$

**Hình 2.7.** Quy trình đánh giá hiệu suất của các loại đế SERS

**Hình 2.8.** Phổ SERS của CV trong nước với nồng độ  $1 \text{ ppm}$  trên các đế SERS dạng  $\text{AgNPs}@Si$  chế tạo bằng lắng đọng hóa học (1) và lắng đọng điện hóa với mật độ dòng điện  $0,1$  (2);  $0,2$  (3) và  $0,4 \text{ mA/cm}^2$



**Hình 2.9.** Mô phỏng sự thay đổi của trường gần trên cùng một đơn vị diện tích bề mặt mẫu ứng với các mảng hạt nano bạc (a) thưa, (b) dày nhưng còn tách biệt từng hạt và (c) các hạt dày nhưng chồng lấn lên nhau [14]

**Hình 2.10.** Phổ SERS của CV trong nước trên các đế AgNPs@Si chế tạo bằng lắng đọng điện hóa với mật độ dòng điện  $0,2 \text{ mA/cm}^2$  với nồng độ là 100 (1), 50 (2), 25 (3) và 5 (4) ppb.

**Hình 2.11.** Phổ SERS của CV trong nước trên các đế AgNPs@Si chế tạo bằng lắng đọng điện hóa với mật độ dòng điện  $0,2 \text{ mA/cm}^2$  với nồng độ 50 ppb đo ở 10 điểm khác nhau trên đế SERS.

**Hình 2.12.** Quy trình phân tích dư lượng các chất hữu cơ độc hại sử dụng các loại đế SERS

**Hình 2.13.** Phổ SERS chuẩn của MG trong nước với nồng độ  $10^{-8} \text{ M}$  trên các đế AgNFs@Si chế tạo bằng phương pháp lắng đọng điện hóa trong dung dịch  $\text{HF/AgNO}_3 = 0.14 \text{ M}/0.1 \text{ mM}$  với các thời gian lắng đọng 5 phút

**Hình 2.14.** Phổ SERS của chè có trộn MG với hàm lượng 5 mg/kg được nhả lên trên các đế AgNFs@Si chế tạo bằng phương pháp lắng đọng điện hóa học trong dung dịch  $\text{HF/AgNO}_3 = 0.14 \text{ M}/0.1 \text{ mM}$  trong 5 phút với mật độ dòng  $0,1 \text{ mA/cm}^2$

**Hình 2.15.** Phổ SERS của mẫu chè bán trên thị trường có trộn MG được nhả lên trên các đế AgNFs@Si chế tạo bằng phương pháp lắng đọng điện hóa học trong dung dịch  $\text{HF/AgNO}_3 = 0.14 \text{ M}/0.1 \text{ mM}$  trong 5 phút với mật độ dòng  $0,1 \text{ mA/cm}^2$

**Hình 2.16.** Phổ SERS của sudan trong dung dịch chuẩn với các nồng độ 10 ppb (a) và của sudan trong ớt bột với các hàm lượng khác nhau như chú thích trên hình được nhả lên trên các đế AgNPs@Si chế tạo bằng lắng đọng điện hóa.

## MỞ ĐẦU

Hiệu ứng tán xạ Raman được phát hiện vào năm 1928 bởi nhà vật lý học Ấn Độ Chandrasekhara Venkata Raman, nhờ phát hiện này mà Raman đã nhận được giải Nobel vật lý vào năm 1930. Sau khi được phát hiện, tán xạ Raman đã trở thành một công cụ rất hữu ích đối với việc phân tích các mẫu vật chất, đặc biệt là các mẫu hóa học và sinh học. Trong hiệu ứng tán xạ Raman, ánh sáng tới được tán xạ không đàn hồi bởi mẫu chất và tần số của nó bị dịch đi một khoảng bằng năng lượng dao động của phân tử có trong mẫu. 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 các loại phân tử của mẫu chất được phân tích. Việc dùng phổ tán xạ Raman để nhận biết phân tử giống như chúng ta vẫn dùng dấu vân tay để xác định con người. 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  $10^6 - 10^8$  photon rơi vào vật liệu. Chính vì vậy mà cường độ của tín hiệu Raman đo được thường rất yếu. Do đó việc phân tích một lượng mẫu chất ít (tới ngưỡng vết) là rất khó.

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 ( $\sim 10^6$  lần). Từ đây bắt đầu kỷ nguyên phát triển của “tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS)” để trở thành một kỹ thuật phân tích nhanh, đơn giản và giá thành thấp để 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 (có thể lên tới trên  $10^{14}$  lần). Các bề mặt kim loại gồ ghề ở cấp độ nano này được gọi là các đế SERS..