

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

PHẠM THỊ THU HƯỜNG

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐỂ SERS
SỬ DỤNG HẠT NANO VÀNG TRÊN BỀ MẶT
KIM LOẠI CÓ CẤU TRÚC TUẦN HOÀN**

LUẬN VĂN THẠC SĨ QUANG HỌC

THÁI NGUYÊN, 9/2018

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

PHẠM THỊ THU HƯỜNG

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐỂ SERS
SỬ DỤNG HẠT NANO VÀNG TRÊN BỀ MẶT
KIM LOẠI CÓ CẤU TRÚC TUẦN HOÀN**

**Ngành: Quang học
Mã số: 8.44.01.10**

LUẬN VĂN THẠC SĨ QUANG HỌC

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS. NGUYỄN THẾ BÌNH

THÁI NGUYÊN, 9/2018

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi, các kết quả nghiên cứu là trung thực và chưa được công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Thái Nguyên, tháng 9 năm 2018

Học viên

Phạm Thị Thu Hương

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin bày tỏ sự biết ơn sâu sắc tới PGS. TS Nguyễn Thế Bình, người thầy đã tận tình giúp đỡ, dành thời gian trực tiếp hướng dẫn tôi trong suốt quá trình nghiên cứu khoa học, cũng như luôn động viên và tạo điều kiện cho tôi để tôi hoàn thành luận văn này.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành đến quý Thầy Cô của trường Đại Học Khoa Học - Đại Học Thái Nguyên đã tận tâm truyền đạt cho chúng tôi vốn kiến thức quý báu trong suốt hai năm học Thạc Sĩ tại trường.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn tới tất cả bạn bè, đồng nghiệp và người thân đã quan tâm, giúp đỡ, ủng hộ và khích lệ tôi để tôi hoàn thành tốt luận văn này.

Xin trân trọng cảm ơn!

Thái Nguyên, tháng 9 năm 2018

Tác giả

Phạm Thị Thu Hương

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN.....	i
LỜI CẢM ƠN.....	ii
MỤC LỤC.....	iii
BẢNG KÍ HIỆU CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	v
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ.....	vi
MỞ ĐẦU.....	1
Chương 1. TỔNG QUAN VỀ TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT SERS.....	3
1.1. Tán xạ Raman.....	3
1.1.1. Hiện tượng tán xạ Raman.....	3
1.1.2. Quan điểm cổ điển về phổ tán xạ Raman.....	5
1.1.3. Quan điểm lượng tử về phổ tán xạ Raman.....	6
1.2. Tán xạ Raman tăng cường bề mặt SERS.....	7
1.2.1. Cơ chế tăng cường điện từ.....	7
1.2.2. Cơ chế tăng cường hóa học.....	11
1.3. Hệ số tăng cường SERS.....	12
1.3.1. Các định nghĩa.....	13
1.3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự tăng cường SERS.....	15
1.4. Một số cấu trúc nano kim loại cho hiệu ứng SERS.....	15
1.4.1. Đế SERS dùng keo hạt nano kim loại.....	16
1.4.2. Đế SERS dùng các hạt nano kim loại với hình dạng khác nhau ngưng kết trên đế phẳng.....	17
1.4.3. Đế SERS chế tạo bằng kỹ thuật phủ hạt nano kim loại lên cấu trúc tuần hoàn.....	17
1.4.4. Các kỹ thuật chế tạo đế SERS khác.....	20
1.5. Một số ứng dụng của quang phổ học Raman tăng cường bề mặt SERS.....	20
1.5.1. Ứng dụng trong cảm biến sinh học.....	21
1.5.2. Ứng dụng trong phân tích môi trường.....	21

Chương 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THIẾT BỊ SỬ DỤNG.....	22
2.1. Phương pháp chế tạo hạt nano kim loại bằng ăn mòn laser	22
2.1.1. Nguyên lý chế tạo hạt nano kim loại bằng ăn mòn laser.....	22
2.1.2. Sơ đồ hệ thiết bị chế tạo hạt nano kim loại bằng phương pháp ăn mòn laser.....	24
2.1.3. Laser Nd: YAG Quanta Ray Pro 230.....	25
2.2. Các phương pháp đo đạc.....	26
2.2.1. Phương pháp quang phổ hấp thụ (UV - VIS)	26
2.2.2. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	27
2.2.3. Phân tích phổ hấp thụ nguyên tử AAS (Atomic Absorption Spectroscopy).....	30
2.2.4. Hệ thu phổ tán xạ Raman LabRAM HR 800	31
2.3. Các hóa chất sử dụng.....	33
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	34
3.1. Chế tạo và khảo sát thuộc tính quang của hạt nano Au	34
3.1.1. Chế tạo hạt nano vàng (Au) trong ethanol bằng phương pháp ăn mòn laser.....	34
3.1.2. Khảo sát thuộc tính quang của hạt nano Au trong ethanol.....	35
3.2. Chế tạo đế SERS sử dụng hạt nano vàng trên bề mặt kim loại cấu trúc tuần hoàn	38
3.2.1. Nghiên cứu khảo sát, lựa chọn các bề mặt kim loại cấu trúc tuần hoàn của đĩa DVD.....	39
3.2.2. Chế tạo đế SERS sử dụng hạt nano vàng trên bề mặt của đĩa DVD.....	41
3.2.3. Khảo sát hiệu ứng SERS và đánh giá hệ số tăng cường SERS của đế SERS được chế tạo.....	42
3.2.4. Khảo sát ảnh hưởng của số lớp hạt nano Au trên bề mặt DVD lên hiệu ứng SERS	45
3.2.5. Khảo sát thu phổ SERS của Malachite Green nồng độ thấp.....	46
KẾT LUẬN.....	48
TÀI LIỆU THAM KHẢO	49

BẢNG KÍ HIỆU CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Ký hiệu	Tên tiếng Anh	Tên tiếng Việt
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy	Phổ hấp thụ điện tử
AEF	The analytical enhancement factor	Hệ số tăng cường chất phân tích
Au	Gold	Vàng
Cu	Copper	Đồng
EF	Enhancement factor	Hệ số tăng cường
SERS	Surface Enhanced Raman Scattering	Tán xạ Raman tăng cường bề mặt
SMEF	The single-molecule enhancement factor	Hệ số tăng cường đơn phân tử
SSEF	The SERS substrate enhancement factor	Hệ số tăng cường đế SERS
TEM	Transmission electron microscope	Kính hiển vi điện tử truyền qua
UV	Ultra Violet	Tử ngoại

DANH MỤC CÁC BẢNG, HÌNH VẼ

Bảng

Bảng 3.1: Dịch chuyển Raman và các dao động phân tử tương ứng của Malachite Green	44
---	----

Hình

Hình 1.1: Sơ đồ thu phổ tán xạ Raman.....	3
Hình 1.2: Vạch tán xạ Rayleigh (a) và các vạch tán xạ Stokes (b), đối Stokes (c) trong phổ tán xạ Raman.....	4
Hình 1.3: Sơ đồ mức năng lượng của tán xạ Rayleigh và tán xạ Raman	6
Hình 1.4: Sơ đồ nguyên lý của SERS	8
Hình 1.5: Sơ đồ biểu diễn của cơ chế dịch chuyển điện tử (charge-transfer).	11
Hình 1.6a: Ảnh TEM của hạt keo Ag citrate.....	16
Hình 1.6b: Ảnh TEM của hạt keo Au borohydride	16
Hình 1.7a: Ảnh SEM của các hạt và đảo nano vàng	17
Hình 1.7b: Ảnh SEM của các cấu trúc nano hình sao và lá nano vàng	17
Hình 1.8: Sơ đồ mô tả quá trình tạo ra để SERS bằng E-beam Lithography	17
Hình 1.9a: Ảnh SEM các cột SiO ₂ có các hạt nano Ag ở trên đỉnh cột.	18
Hình 1.9b: Phổ SERS và phổ Raman thường của benzenethion.	18
Hình 1.10: Phương pháp electrohydrodynamic lithography tạo ra các cấu trúc dạng cột tuần hoàn có kích thước micro.....	19
Hình 1.11: Để SERS chế tạo bằng cách phân tán hạt nano kim loại trên cấu trúc tuần hoàn	19
Hình 1.12: Cấu trúc hoa và lá bạc (Ag).....	20
Hình 1.13: Sợi giấy lọc phủ hạt nano vàng.....	20
Hình 2.1: Mô hình nguyên lý ăn mòn laser trong chất lỏng.....	22
Hình 2.2: Sơ đồ bố trí thí nghiệm ăn mòn laser.....	24
Hình 2.3: Đầu laser	25
Hình 2.4: Power supply	25
Hình 2.5: Bộ điều khiển.....	25

Hình 2.6:	Ảnh chụp hệ đo phổ hấp thụ UV-2450 Shimadzu.....	27
Hình 2.7:	Ảnh chụp kính hiển vi điện tử truyền qua JEM101, JEOL	29
Hình 2.8:	Ảnh chụp máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS-3300.....	31
Hình 2.9:	Ảnh chụp hệ thu phổ tán xạ Raman LABRAM HR 800.....	31
Hình 2.10:	Sơ đồ hệ thu phổ tán xạ Raman LabRAM HR 800	32
Hình 2.11:	Công thức cấu tạo của Manachite green (MG).....	33
Hình 3.1:	Phổ hấp thụ của hạt nano Au trong ethanol tinh khiết, công suất laser 500mW, thời gian chiếu laser 15 phút	35
Hình 3.2:	Phổ nhiễu xạ tia X của hạt nano vàng trong ethanol tinh khiết, công suất laser 500 mW, thời gian chiếu 15 phút	36
Hình 3.3:	Ảnh TEM hạt nano vàng chế tạo bằng ăn mòn laser trong ethanol	37
Hình 3.4:	Phân bố kích thước hạt nano vàng trong ethanol	37
Hình 3.5:	Mặt cắt dọc của đĩa DVD	39
Hình 3.6:	Mô hình nguyên lý đọc dữ liệu.....	40
Hình 3.7:	Kích thước đường dữ liệu của đĩa DVD.....	40
Hình 3.8:	Ảnh SEM bề mặt của 3 loại đĩa DVD sau khi bóc lớp bảo vệ và làm sạch	41
Hình 3.9.	Ảnh SEM của bề mặt đế 4Au/DVD	42
Hình 3.10:	Phổ tán xạ Raman của MG trên đế DVD không có hạt nano vàng và đế 4Au/DVD	43
Hình 3.11.	Phổ SERS của MG trên các đế 2Au/DVD(a), 4Au/DVD(b) và 6Au/DVD(c)	45
Hình 3.12a:	Phổ SERS của MG nồng độ 100ppm từ đế SERS 6Au/DVD	46
Hình 3.12b:	Phổ SERS của MG nồng độ 10ppm từ đế SERS 6Au/DVD	47

MỞ ĐẦU

Chúng ta biết rằng, tán xạ Raman là một quá trình tán xạ không đàn hồi giữa photon (lượng tử ánh sáng) và một lượng tử dao động của vật chất hay mạng tinh thể. Sau quá trình va chạm, năng lượng của photon giảm đi (hoặc tăng lên) một lượng bằng năng lượng giữa hai mức dao động của nguyên tử (hoặc mạng tinh thể) cùng với sự tạo thành (hoặc hủy) một hạt lượng tử dao động. Nhờ những thông tin về quang phổ dao động phân tử thu được, tán xạ Raman được sử dụng để phân tích thành phần của nhiều chất cũng như nghiên cứu cấu trúc phân tử của chúng và trở thành một công cụ quan trọng trong các phòng thí nghiệm phân tích hóa học, khoa học vật liệu, y- dược, sinh học, môi trường v.v...

Tuy nhiên, khi phân tích các chất có nồng độ thấp, tín hiệu phổ Raman thu được là rất yếu. Điều này đã làm hạn chế rất lớn những ứng dụng của phổ Raman. Vào năm 1974, hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường bề mặt đã được phát hiện và sau đó phát triển thành phương pháp quang phổ học tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS -Surface Enhanced Raman Spectroscopy). Hiệu ứng SERS xảy ra đối với các phân tử ở sát gần hoặc hấp phụ trên các bề mặt kim loại có độ ráp trong thang kích thước nano mét. Đến nay, đã có rất nhiều các kỹ thuật khác nhau được nghiên cứu nhằm tạo ra các cấu trúc nano kim loại cho hiệu ứng SERS (đề SERS) có hệ số tăng cường tín hiệu phổ Raman cao (cỡ $10^6 - 10^{14}$ lần).

Dựa trên các tài liệu tham khảo, đánh giá khả năng thực hiện, cũng như xu hướng phát triển nghiên cứu tôi quyết định chọn đề tài luận văn là: ***“Nghiên cứu chế tạo để SERS sử dụng hạt nano vàng trên bề mặt kim loại có cấu trúc tuần hoàn”***.

Mục đích của đề tài là:

- Tìm hiểu lý thuyết và thực nghiệm về hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS).
- Chế tạo hạt nano vàng bằng phương pháp ăn mòn laser trong ethanol.