

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



PHẠM THANH BÌNH

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CẢM BIẾN QUANG-HÓA TRÊN
NỀN SỢI QUANG ĐỂ ỨNG DỤNG PHÁT HIỆN MỘT SỐ
HÓA CHẤT ĐỘC HẠI TRONG MÔI TRƯỜNG

Chuyên ngành: Vật liệu Quang học, Quang điện tử và Quang tử

Mã số: 9.44.01.27

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU

HÀ NỘI - 2023

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS. TS. Phạm Văn Hội
2. PGS.TS. Bùi Huy

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ-Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi...giờ..., ngày...tháng... năm 2023

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Ngày nay, trong môi trường sống (trong đó có thực phẩm, không khí, nguồn nước, các dược phẩm và tiền dược phẩm...) đã và đang bị ô nhiễm nghiêm trọng do vậy việc kiểm soát tốt các tác nhân gây ô nhiễm môi trường đang là vấn đề cấp bách trong đời sống xã hội của các quốc gia, trong đó có Việt nam. Vì vậy việc nghiên cứu phát triển các công nghệ chế tạo linh kiện và thiết bị cảm biến để phát hiện và kiểm soát các tác nhân độc hại trong môi trường sống đang rất được quan tâm trong các cơ sở nghiên cứu và triển khai công nghệ trên thế giới. Cảm biến thích hợp cho kiểm soát môi trường sống bị ô nhiễm có những yêu cầu khắt khe như: không rỉ, thời gian hoạt động dài và độ lặp lại kết quả đo cao, giới hạn phát hiện các chất cần đo thấp (cỡ ppm hoặc thấp hơn) và có tính chọn lọc tốt với từng tác nhân gây ô nhiễm. Các phương pháp truyền thống như sắc ký khí và lỏng, khối phổ kế đã chứng tỏ khả năng phát hiện và đo được nồng độ các chất sinh-hóa gây ô nhiễm với lượng rất nhỏ (có thể đến cấp phân tử), tuy nhiên các phương pháp kiểm định này có giá thành rất cao vì thiết bị đắt tiền và quy trình làm mẫu đo khá phức tạp, người phân tích cần phải có thời gian huấn luyện về chuyên môn rất cẩn thận và lâu dài, vì vậy rất khó phổ biến các kỹ thuật này trên diện rộng. Do đó, các nghiên cứu, chế tạo và phát triển các loại thiết bị cảm biến rẻ tiền, gọn nhẹ, dễ sử dụng và có độ nhạy cao trong các môi trường khác nhau để nhận biết, phát hiện và điều khiển, kiểm soát các thông số lý-hóa và mức độ nhiễm bản các chất sinh - hóa học trong môi trường sống, đặc biệt trong thực phẩm đang có tính thời sự rất cao. Một

trong những loại cảm biến thế hệ mới đang rất được chú trọng phát triển đó là cảm biến quang tử bởi vì chúng có nhiều những đặc tính ưu việt riêng. Các thiết bị cảm biến quang tử đã nổi lên thành đối tượng nghiên cứu phát triển rất mạnh để phát hiện và đo đạc định lượng các tác nhân gây hại trong môi trường bởi nhiều những tính chất ưu việt của nó. Thiết bị cảm biến quang tử đã được nghiên cứu ứng dụng trong lĩnh vực kiểm soát các tác nhân gây hại trong môi trường với rất nhiều loại khác nhau. Trong đó cảm biến quang tử dựa trên sợi quang đã và đang rất được quan tâm và phát triển mạnh trên thế giới bởi nhiều những ưu điểm nổi bật như có thể được sử dụng cho phép đo tại chỗ, mà không bị nhiễu do sóng điện-từ, hoạt động rất ổn định trong môi trường ăn mòn hóa học hoặc điều kiện về nhiệt độ và áp lực lớn và không tạo ra tia lửa điện trong môi trường không có nguy cơ cháy nổ hoặc đoản mạch vì không cần cung cấp điện trên đầu dò. Cảm biến quang sợi với phần tử cảm biến là một phần của chính dây dẫn quang được phát triển dựa trên các quy luật truyền dẫn ánh sáng trong sợi quang có tương tác với môi trường bên ngoài làm thay đổi cường độ, tần số (bước sóng) ánh sáng, phân cực và hướng truyền của ánh sáng... Hơn nữa, độ ổn định của cảm biến quang sợi này trong môi trường tự nhiên rất cao (không bị rỉ sét do quá trình oxy-hóa, và đặc biệt an toàn trong môi trường) do cảm biến quang sợi được chế tạo bằng thủy tinh silica. Với sự phát triển rất mạnh mẽ về vật liệu và linh kiện quang-điện tử và quang tử trong thời gian vừa qua, các loại cảm biến quang sợi rất dễ dàng và thuận tiện trong việc tích hợp với nguồn sáng kích thích bằng laser diode, với nguồn thu quang bán dẫn photodiode và bộ phân tích và xử lý tín hiệu quang-điện có độ phân giải cao [1-9]. Gần đây, có rất nhiều công trình khoa học và công nghệ của nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới công bố

về lĩnh vực nghiên cứu và phát triển các loại cảm biến quang sợi như là cảm biến sinh-hóa được thiết kế với cấu trúc đầu dò sợi đơn mode – đa mode - đơn mode (Singlemode-Multimode-Singlemode optical fiber -SMS) [10], cảm biến quang sử dụng cách tử Bragg trong sợi quang (FBG) [11-13], cảm biến quang với đầu dò sợi quang dựa trên hiệu ứng tăng cường cộng hưởng plasmonic bề mặt và hiệu ứng tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS) [14,15]. Mỗi loại cảm biến nêu trên đều có ưu điểm và giới hạn riêng, tuy nhiên các cấu hình cảm biến quang sợi đều có nhiều ưu điểm nổi trội so với các loại cảm biến khác là: độ nhạy rất cao, cấu trúc đơn giản; nhỏ gọn và có định hướng tích hợp với thiết bị xách tay hoạt động tốt ngoài hiện trường, thân thiện với môi trường, và đặc biệt cũng rất dễ dàng tích hợp với thiết bị đầu cuối, và truyền tải tín hiệu ở khoảng cách xa dựa trên hệ thống mạng thông tin quang sợi. Trên cơ sở phân tích tính thực tiễn và cấp thiết trong hướng nghiên cứu cảm biến quang-hóa trên nền quang sợi, tôi đã được lựa chọn đề tài nghiên cứu của luận án tiến sĩ với nội dung nghiên cứu thuộc lĩnh vực Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử với tiêu đề: ***“Nghiên cứu chế tạo cảm biến quang hóa trên nền quang sợi để ứng dụng phát hiện một số hóa chất độc hại trong môi trường”***.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

i) Chế tạo cảm biến quang-hóa dựa trên linh kiện sợi quang FBG được tích hợp trong laser sợi để phát triển thành thiết bị cảm biến có độ nhạy cao đảm bảo tiêu chuẩn trong việc phân tích các chất độc hại nhiễm bẩn trong môi trường nước.

ii) Chế tạo cảm biến có hiệu ứng cộng hưởng plasmonic bề mặt và hiệu ứng tăng cường bề mặt tán xạ Raman trên nền sợi quang với các

nano kim loại quý Au/Ag được tổng hợp trực tiếp trên bề mặt sợi quang bằng phương pháp quang-hóa với trợ giúp của các chùm sáng laze có bước sóng (trong khoảng 532nm đến 980nm) và ứng dụng trong việc phát hiện dư lượng các thuốc bảo vệ thực vật trong môi trường theo đúng tiêu chuẩn trong an toàn vệ sinh thực phẩm.

3. Các nội dung nghiên cứu chính của luận án

i) Nghiên cứu chế tạo cảm biến quang-hóa sợi quang dựa trên FBG được tích hợp trong laser sợi có cấu trúc gương vòng.

ii) Ứng dụng phân tích Nitrate và một số dung môi hữu cơ có chiết suất thay đổi trong vùng 1,42 RIU-1,44 RIU.

iii) Nghiên cứu chế tạo cảm biến quang-hóa sợi quang dựa vào hiệu ứng tăng cường bề mặt Raman trên cơ sở quang sợi với các cấu trúc nano vàng/bạc.

iv) Ứng dụng phân tích một số thuốc bảo vệ thực vật (Permethrin, dimethoate, fenthion, cypermethrin).

Bố cục của luận án:

Luận án được xây dựng với phần mở đầu trình bày ý nghĩa và lý do chọn vấn đề nghiên cứu và phần kết luận chung là nêu lên những kết quả chính đã đạt được cũng như một số vấn đề có thể nghiên cứu tiếp tục của luận án, và phần nội dung chính của luận án được chia làm 5 chương. Trong đó, hai chương đầu trình bày cơ sở lý thuyết và tổng quan các cảm biến sợi quang. Đặc biệt là cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên FBG và để SERS sợi quang. Ba chương cuối là các kết quả thực nghiệm về chế tạo, khảo sát các đặc trưng của hai loại cảm biến và thử nghiệm hai loại cảm biến được chế tạo phân tích một số hóa chất và thuốc bảo vệ thực vật độc hại cho môi trường. Ở cuối luận án, danh sách những công trình đã công bố được sử dụng trong luận án và các công trình đã được công bố liên quan.

CHƯƠNG 1:

TỔNG QUAN VỀ CẢM BIẾN QUANG SỢI

Trong chương này, trước hết chúng tôi giới thiệu về cấu trúc, nguyên lý hoạt động của sợi quang. Tiếp đến, khái niệm, những ưu điểm nổi bật và khả năng ứng dụng của cảm biến quang sợi nói chung và đặc biệt là cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên kỹ thuật sóng trường gần được trình bày.

CHƯƠNG 2:

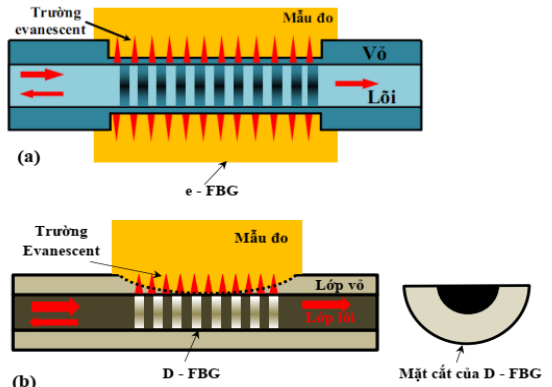
LÝ THUYẾT CẢM BIẾN QUANG-HÓA SỢI QUANG DỰA TRÊN FBG VÀ HIỆU ỨNG CỘNG HƯỞNG PLASMON

Phần đầu của chương trình bày về cách tử Bragg sợi quang (FBG) - đoạn sợi quang có sự biến đổi tuần hoàn của chỉ số chiết suất trong lõi của sợi quang đơn mode, nguyên lý hoạt động của cách tử cũng như khả năng sử dụng nó trong lĩnh vực cảm biến. Tiếp đến, chúng tôi trình bày khái niệm về hiệu ứng plasmon và ứng dụng của hiệu ứng này trong lĩnh vực cảm biến quang hóa sợi quang. Hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ ứng dụng trong cảm biến quang hóa dựa vào hiệu ứng tăng cường bề mặt Raman cũng được đề cập. Phần cuối của chương dành cho việc nghiên cứu đánh giá để SERS trên cơ sở quang sợi hiệu năng cao.

CHƯƠNG 3: CHẾ TẠO CẢM BIẾN QUANG HÓA SỢI QUANG DỰA TRÊN FBG VÀ PHÁT TRIỂN CẢM BIẾN BẰNG VIỆC TÍCH HỢP D- FBG TRONG CẤU HÌNH LASER SỢI VỚI CẤU TRÚC GƯƠNG VÒNG

3.1. Chế tạo cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên FBG

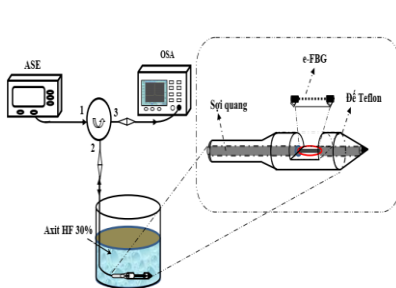
Cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên FBG được hoạt động thông qua sự biến đổi của chỉ số chiết suất. Trong hình 3.1 minh họa cấu trúc của cảm biến FBG được chế tạo bằng phương pháp ăn mòn hóa học (e – FBG) và bằng phương pháp mài mòn cơ học (D – FBG) [161, 162].



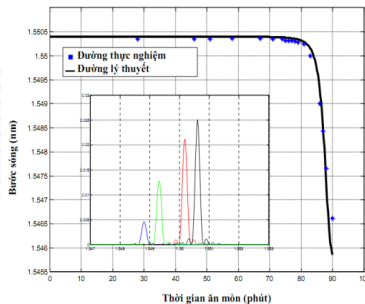
Hình 3.1. Cấu trúc của cảm biến sợi quang (a) e – FBG và (b) D-FBG.

3.1.1. Phương pháp ăn mòn hóa học

Quy trình thực hiện chế tạo phần tử cảm biến sinh hóa FBG bằng phương pháp ăn mòn hóa học (e-FBG: etched-FBG) đã được thiết kế lập hệ thiết bị với sơ đồ khối được minh họa ở hình 3.2.



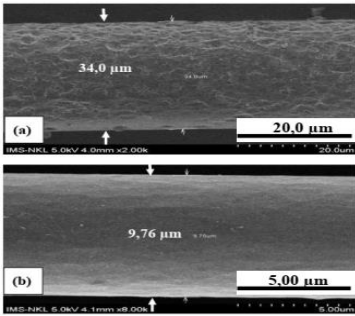
Hình 3.2. Sơ đồ khối hệ thiết bị chế tạo cảm biến quang hóa e-FBG bằng phương pháp ăn mòn hóa học.



Hình 3.3. Đường đặc trưng sự dịch chuyển bước sóng phản xạ của e-FBG thay đổi theo thời gian ăn mòn.

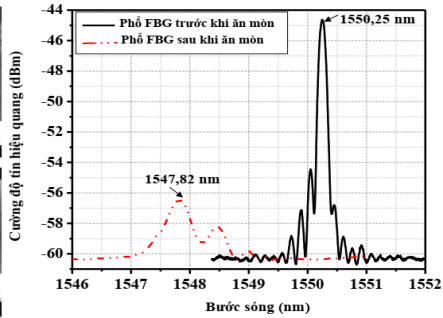
3.1.2. Khảo sát đặc tính của cảm biến e-FBG

Hình 3.3 biểu diễn đường đặc trưng sự dịch chuyển bước sóng phản xạ của cảm biến e-FBG thay đổi theo thời gian ăn mòn trong dung dịch HF có nồng độ 30% được thực hiện với khoảng thời gian 90 phút và được ghi lại từ thực nghiệm (đường chấm) cùng với đường lý thuyết theo mô hình toán học đã được trình bày trong phần lý thuyết (đường nét liền).



Hình 3.4. Ảnh SEM của cảm biến e - FBG sau khi ăn mòn thô (a), và ăn mòn tinh (b).

Trong Hình 3.4 (a) ảnh SEM của cảm biến e - FBG sau khi ăn mòn thô, cho thấy đường kính của sợi quang vùng FBG suy giảm đáng kể từ 125 μm xuống còn 34 μm và bề mặt xuất hiện nhiều lỗ xấp với độ nhám bề mặt tương đối lớn do quá trình ăn mòn nhanh gây ra. Ảnh SEM của e-FBG sau quá trình ăn mòn tinh được trình bày trong Hình 3.4 (b). Kết quả ảnh SEM cũng chỉ ra đường kính của sợi quang vùng FBG được ăn mòn bị suy giảm xuống còn 9,76 μm gần như loại bỏ hoàn toàn lớp vỏ và bề mặt nhẵn gần như loại bỏ được các lỗ xấp do tốc độ ăn mòn trong quá trình này rất chậm. Sự biến đổi của tín hiệu quang phổ phản xạ e - FBG được trình bày trên hình 3.5. Trong đó, đỉnh phổ phản xạ của e - FBG bị dịch 2,43 nm và độ bán rộng phổ tại

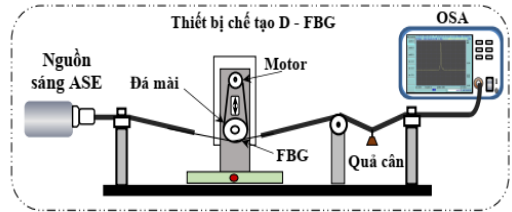


Hình 3.5. Tín hiệu quang phổ phản xạ của cảm biến FBG trước và sau ăn mòn.

3 dB cũng bị mở rộng hơn 0,52 nm so với phổ phản xạ của FBG ban đầu. Bên cạnh đó chúng ta cũng nhận thấy sự suy giảm cường độ tín hiệu phản xạ đáng kể từ -45,4 dBm xuống -57,6 dBm và sự phát sinh các môđ dẫn phụ có thể là các môđ vỡ.

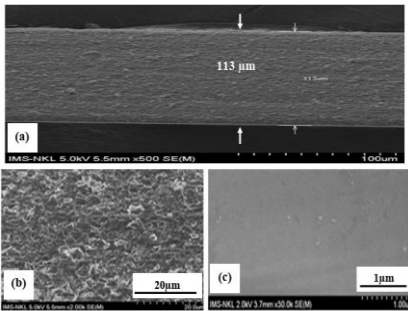
3.1.3. Phương pháp mài mòn cơ học

Quy trình chế tạo cảm biến D – FBG bằng phương pháp mài mòn cơ học có sự kiểm soát trực tiếp của tín hiệu quang phổ truyền qua FBG thông qua máy phân tích phổ OSA. Sơ đồ khối của hệ thiết bị chế tạo đầu dò D-FBG bằng phương pháp mài mòn cơ học được minh họa ở hình 3.6.

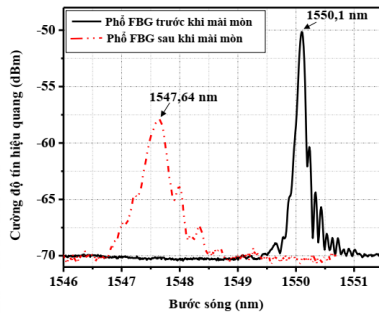


Hình 3.6. Sơ đồ hệ thiết bị mài mòn cơ học để chế tạo đầu dò D - FBG.

3.1.4. Khảo sát đặc tính của cảm biến D - FBG



Hình 3.7. Ảnh SEM của cảm biến D -FBG sau khi mài mòn.



Hình 3.8. Tín hiệu quang phổ phản xạ của FBG trước và sau được mài mòn.

Hình 3.7 (a,b) trình bày ảnh SEM của cảm biến D – FBG sau khi được thực hiện mài thô, chúng ta có thể quan sát được vùng mài mòn có chiều rộng đạt tới 113 μm và độ nhám bề mặt tương đối lớn do tốc độ mài mòn nhanh gây ra. Sau khi thực hiện quá trình mài tinh, bề

mặt của vùng cảm biến D – FBG cũng được khảo sát thông qua ảnh SEM có độ phóng đại lớn 30.000 lần và được trình bày trong hình 3.7 (c). Kết quả ảnh SEM sau quá trình mài tinh, chỉ ra rằng bề mặt vùng cảm biến D – FBG đã được làm nhẵn và gần như loại bỏ được các lớp xốp và vết xước lớn do trong quá trình này sử dụng đá mài có kích thước hạt rất nhỏ, do vậy sẽ làm giảm được hiện tượng tán xạ ánh sáng gây ra trên bề mặt sợi. Hình 3.8 chỉ ra rất rõ ràng đỉnh của phổ phản xạ của D – FBG bị dịch 2,46 nm và độ bán rộng phổ tại 3 dB cũng bị mở rộng 0,46 nm so với phổ phản xạ của FBG ban đầu là 0,2 nm. Bên cạnh đó chúng ta cũng nhận thấy sự suy giảm cường độ tín hiệu phản xạ 8,2 dB.

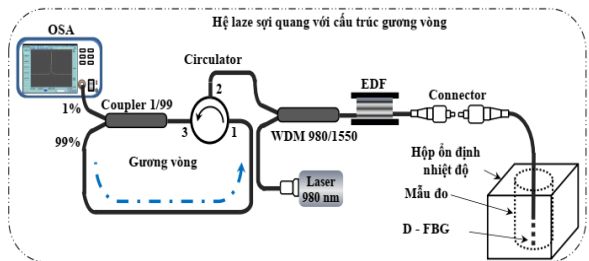
3.2. Phát triển cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên D - FBG tích hợp trong cấu hình laser sợi có cấu trúc gương vòng

3.2.1. Cấu trúc của cảm biến

Cấu trúc của cảm biến quang hóa với D - FBG được tích hợp trong laser sợi được xây dựng với cấu hình được trình bày trong hình 3.9.

3.2.2. Nguyên lý hoạt động của cảm biến

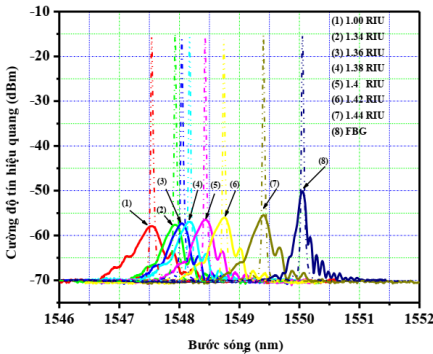
Đầu dò cảm biến D - FBG hoạt động dựa trên sự tương tác giữa một dẫn sáng cơ bản trong sợi quang với môi trường xung quanh tại vùng cảm biến, và các biến đổi chiết suất của môi trường xung quanh tương ứng với sự dịch chuyển bước sóng Bragg.



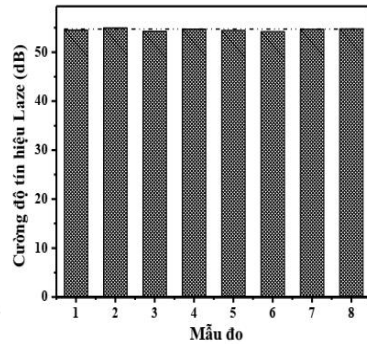
Hình 3.9. Sơ đồ cấu hình cảm biến quang hóa dựa trên D-FBG được tích hợp vào laser sợi với cấu trúc gương vòng.

3.2.3. Khảo sát đặc tính của cảm biến quang hóa dựa vào D-FBG tích hợp trong cấu hình laser sợi có cấu trúc gương vòng

Kết quả đo được trình bày trong hình 3.10 chỉ ra và so sánh trực tiếp đặc trưng phổ tín hiệu của cảm biến D-FBG với cấu hình đo phản xạ (các đường phổ nét liền) và cấu hình đo laze sợi được đề xuất (các đường phổ nét đứt) để chứng minh rằng với cấu hình đo laser sợi được đề xuất đã cải thiện đáng kể về đặc trưng phổ.



Hình 3.10. Quang phổ tín hiệu của cảm biến quang hóa dựa trên cảm biến D - FBG với cấu hình đo phản xạ (các đường phổ nét liền) và cấu hình đo laser sợi được đề xuất (các đường phổ nét đứt) được thực hiện trong môi trường lỏng có chiết suất thay đổi trong phạm vi 1,00 RIU– 1,44



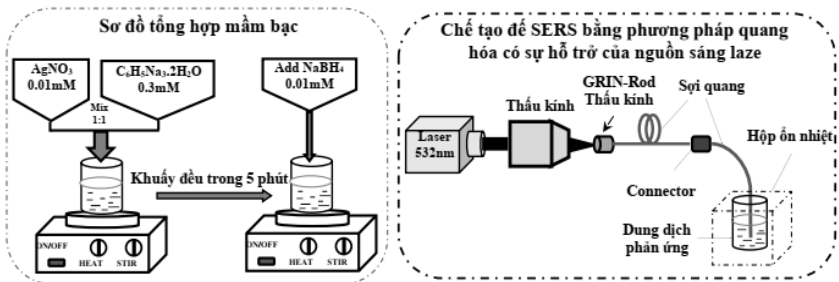
Hình 3.11. Biểu đồ cường độ tín hiệu quang của cảm biến D - FBG với cấu hình đo laser sợi trong môi trường lỏng có chiết suất thay đổi trong phạm vi 1,00 RIU– 1,44 RIU.

Kết quả thử nghiệm đo được trình bày trong hình 3.11 cho thấy cường độ tín hiệu quang phổ của cảm biến D - FBG được tích hợp trong cấu hình laser sợi với cấu trúc gương vòng, và được sử dụng kỹ thuật bơm bão hòa là rất lớn khoảng 55 dB và rất ổn định trong các môi trường chất lỏng có chiết suất thay đổi trong vùng 1,00 - 1,44 RIU tương ứng với các mẫu đo từ 1 đến 8.

CHƯƠNG 4:
CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT CÁC ĐẶ TÍNH ĐỀ SERS SỢI QUANG VỚI CÁC CẤU TRÚC NANO VÀNG/NANO BẠC BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG HÓA CÓ SỰ TRỢ GIÚP CỦA CÁC LASER BÁN DẪN

4.1. Chế tạo đề SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano-Ag

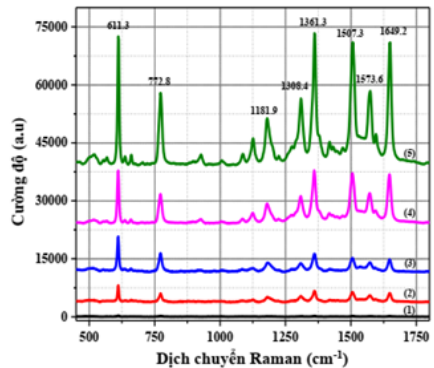
Quy trình chế tạo đề SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano bạc được tổng hợp trực tiếp bằng phương pháp quang hóa có sử dụng nguồn sáng laser phát xạ tại bước sóng 532 nm được trình bày chi tiết trong hình 4.1



Hình 4.1. Sơ đồ chế tạo đề SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano bạc.

Các đề SERS quang sợi dạng phẳng với các cấu trúc nano Ag được tổng hợp theo thời gian chiếu sáng laser được sử dụng đo phổ Raman của chất thử R6G (10^{-5} M), như trình bày trong hình 4.10.

Kết quả phổ Raman thu được cho thấy hiệu ứng tăng cường Raman của các đề SERS quang sợi dạng



Hình 4.10. Quang phổ SERS của R6G (10^{-5} M) trên các đề SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano Ag được chế tạo theo thời gian phơi sáng của laser.

phẳng với các cấu trúc nano bạc khác nhau thì khác nhau rõ rệt. Cường độ tín hiệu Raman đặc trưng thu được của R6G được hấp phụ trên đế SERS sợi quang dạng phẳng với cấu trúc nano AgNDs là cao nhất. Kết quả tính EF được thực hiện và kết quả được trình bày trong bảng 4.2.

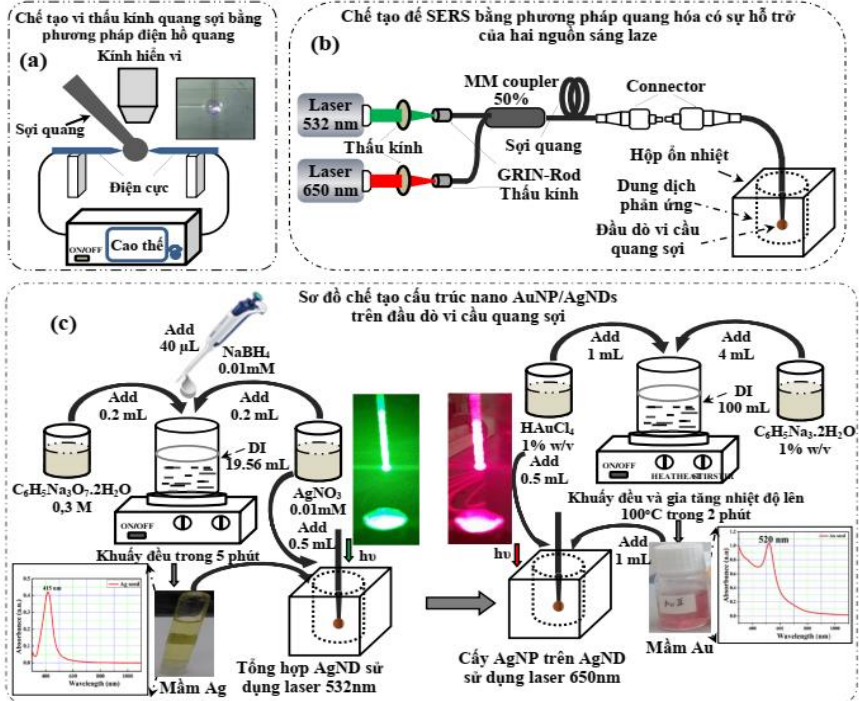
Bảng 4.2. Giá trị hệ số tăng cường tán xạ Raman bề mặt của R6G được chuẩn bị trên các đế SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano bạc khác nhau.

Thời gian chiếu laze (phút)	Dịch chuyển Raman (cm^{-1})							
	611,3	772,8	1181,9	1308,4	1361,3	1507,3	1573,6	1649,2
2 (2)	$1,42 \times 10^6$	$1,02 \times 10^6$	$9,75 \times 10^6$	$9,61 \times 10^5$	$1,22 \times 10^6$	$1,05 \times 10^6$	$1,02 \times 10^6$	$1,45 \times 10^6$
5 (3)	$2,97 \times 10^6$	$2,16 \times 10^6$	$1,8 \times 10^6$	$1,37 \times 10^6$	$1,98 \times 10^6$	$1,44 \times 10^6$	$1,41 \times 10^6$	$1,99 \times 10^6$
7 (4)	$4,45 \times 10^6$	$3,4 \times 10^6$	$3,89 \times 10^6$	$4,38 \times 10^6$	$5,77 \times 10^6$	$5,25 \times 10^6$	$4,56 \times 10^6$	$7,78 \times 10^6$
9 (5)	$1,08 \times 10^7$	$8,31 \times 10^6$	$9,1 \times 10^6$	$1,07 \times 10^7$	$1,43 \times 10^7$	$1,28 \times 10^6$	$1,1 \times 10^7$	$1,93 \times 10^7$

4.2. Chế tạo đế SERS sợi quang dạng vi cầu với cấu trúc nano Au/Ag dạng cành lá

Quy trình chế tạo đế SERS trên đỉnh vi cầu sợi quang với các cấu trúc nano kim loại AuNPs/AgNDs dạng cành lá được tổng hợp trực tiếp bằng phương pháp quang hóa có sử dụng đồng thời hai nguồn sáng laze, được trình bày chi tiết trong hình 4.14. Hình 4.18 (a, b và c) trình bày hình ảnh quang học và ảnh SEM của đầu dò vi cầu sợi quang sau khi được tổng hợp các hạt nano kim loại Au trên bề mặt cấu trúc nano kim loại Ag dạng cành lá. Chúng ta có thể quan sát dễ dàng các hạt nano kim loại Au được phân bố đều trên bề mặt cấu trúc nano dạng cành lá bạc được gắn trên đỉnh của đầu vi cầu. Bên cạnh đó, thông tin từ phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) được trình bày trong hình 4.18 (d) cũng đã minh chứng trên mẫu đầu dò sợi quang rất sạch chỉ tồn tại các đỉnh phổ đặc trưng của nguyên tố Au và Ag là

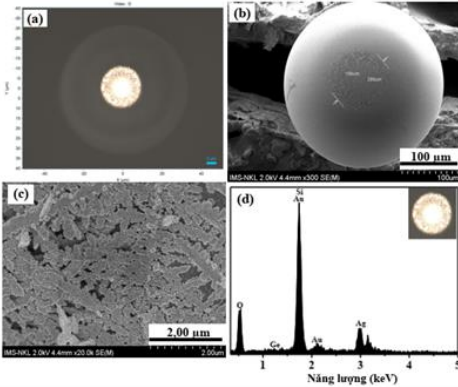
do các hạt nano kim loại Au và Ag được tổng hợp bám trên bề mặt của đầu dò vi cầu sợi quang và các nguyên tố Ge, Si, O là thành phần của nguyên tố cấu thành sợi quang.



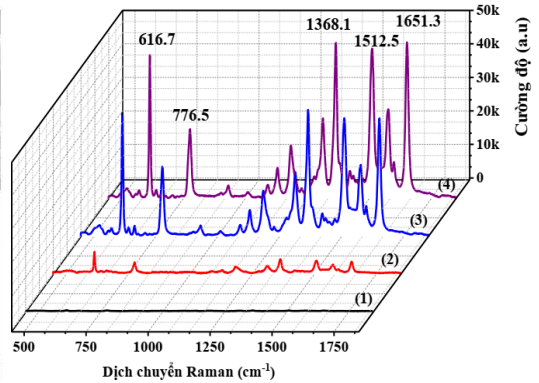
Hình 4.14. Sơ đồ quy trình chế tạo đầu dò vi cầu trên sợi quang có phủ cấu trúc nano AuNP/AgND.

Phổ Raman của cùng một chất thử R6G (10^{-5} M) trên các loại đế SERS có cấu trúc nano kim loại khác nhau trên nền vi cầu sợi quang, và kết quả phổ Raman được ghi lại như được trình bày trong hình 4.20. Các phổ Raman này cũng cho thấy rõ ràng rằng hiệu ứng tăng cường SERS của đế SERS vi cầu sợi quang với cấu trúc nano AgNDs trước và sau khi cấy AuNPs vượt trội hơn so với đế SERS vi cầu sợi quang với cấu trúc nano AuNPs. Đặc biệt, cường độ tín hiệu

Raman đặc trưng thu được của R6G được hấp phụ từ đế SERS vi cầu quang sợi với cấu trúc nano AuNPs/AgNDs là cao nhất. EF được tính cho các loại đế SERS vi cầu quang sợi với cấu trúc nano khác nhau, và được chỉ ra trong bảng 4.3.



Hình 4.18. Hình ảnh hiển vi quang học và ảnh SEM của đầu dò vi cầu sợi quang sau khi được tổng hợp các hạt nano vàng lên cấu trúc cành lá bạc.



Hình 4.20. Phổ Raman của chất thử R6G (10⁻⁵ M) trên đế vi cầu không phủ nano kim loại (đường phổ 1), và trên các loại đế SERS vi cầu có phủ nano AuNPs (đường phổ 2), cấu trúc nano AgNDs (đường phổ 3) và cấu trúc nano AuNPs/AgNDs (đường phổ 4).

Bảng 4.3. Giá trị hệ số tăng cường tán xạ Raman của R6G (10⁻⁵ M) được chuẩn bị trên đế SERS vi cầu quang sợi với các cấu trúc nano kim loại.

Đế SERS vi cầu quang sợi với các loại cấu trúc nano kim loại	Dịch chuyển Raman (cm ⁻¹)	
	616,7	1368,1
AuNPs	$2,09 \times 10^6$	$2,28 \times 10^6$
AgNDs	$1,2 \times 10^7$	$2,07 \times 10^7$
AuNPs/AgNDs	$1,4 \times 10^7$	$2,54 \times 10^7$

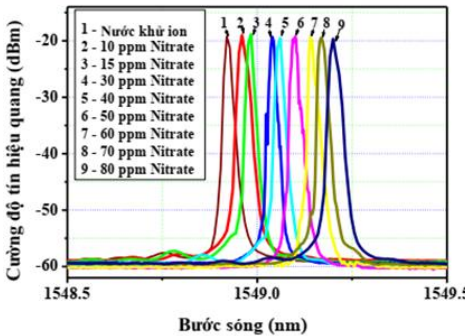
CHƯƠNG 5:

ỨNG DỤNG CẢM BIẾN QUANG HÓA DỰA TRÊN NỀN SỢI QUANG ĐỂ PHÁT HIỆN MỘT SỐ HÓA CHẤT ĐỘC HẠI TRONG MÔI TRƯỜNG

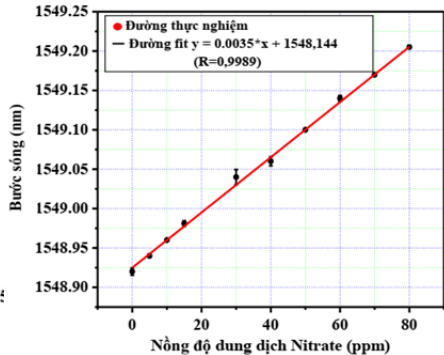
5.1. Ứng dụng cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên FBG để phân tích nitrate và một số dung môi hữu cơ trong môi trường lỏng

5.1.1. Ứng dụng cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên e-FBG tích hợp trong cấu hình laser sợi có cấu trúc gương vòng để phân tích nitrate trong môi trường lỏng

Kết quả thực hiện đo với các mẫu dung dịch nitrate có nồng độ thay đổi từ 10 ppm đến 80 ppm được ghi lại thông qua thiết bị OSA, và được trình bày trong Hình 5.1.



Hình 5.1. Phổ tín hiệu quang của cảm biến e-FBG khi thực hiện đo với các dung dịch nitrate có nồng độ thay đổi từ 10 ppm đến 80 ppm.



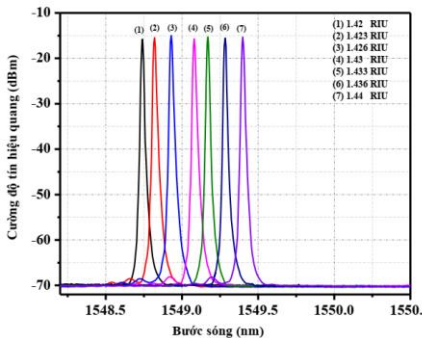
Hình 5.2. Đường đặc trưng sự dịch chuyển bước sóng tín hiệu cảm biến e-FBG theo nồng độ của dung dịch Nitrate

Từ kết quả nhận được trong Hình 5.2 cho thấy bước sóng tín hiệu của cảm biến e-FBG và nồng độ của dung dịch nitrate có mối quan hệ tuyến tính và được làm khớp theo hàm tuyến tính có phương trình $y =$

1548,144 + 0,0035x (nm) với độ lệch R = 0,9989. Hệ số góc (độ dốc) của các đường đặc trưng tuyến tính này 0,0035 nm/ppm, và giới hạn phân tích LOD của cảm biến có thể được tính là LOD = 3 ppm.

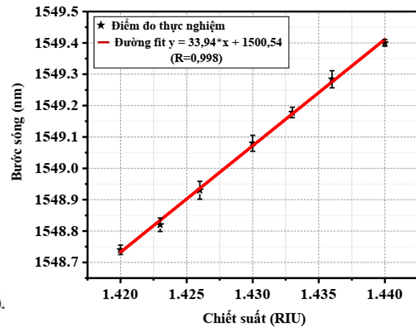
5.1.2. Ứng dụng cảm biến quang hóa dựa trên D-FBG tích hợp trong cấu hình laser sợi có cấu trúc gương vòng để phân tích một số dung môi hữu cơ

Từ kết quả trình bày trong Hình 5.3 cho thấy rằng phổ tín hiệu cảm biến là dạng phổ laze nên có độ rộng phổ hẹp 0,01 nm và cường độ tín hiệu rất lớn khoảng 50 dB và tương đối đồng đều, và cũng thấy rằng sự dịch đỉnh phổ tín hiệu cảm biến rõ ràng về bước sóng dài khi thực hiện đo mẫu phân tích có chiết suất tăng.



Hình 5.3. Phổ tín hiệu của cảm biến khi thực hiện đo với các mẫu phân tích có chiết suất trong vùng 1,42 RIU – 1,44 RIU.

Từ các điểm đo thực nghiệm nhận được trong Hình 5.4, chúng ta thấy rằng bước sóng tín hiệu của cảm biến D-FBG với cấu hình đo đề xuất và chỉ số chiết suất của mẫu phân tích có mối quan hệ tương đối tuyến tính và cũng đã được làm khớp theo hàm tuyến tính có phương trình: $y = 15500,54 + 33,94 \cdot x$ (nm) với độ khớp $R^2 = 0,998$. Hệ số



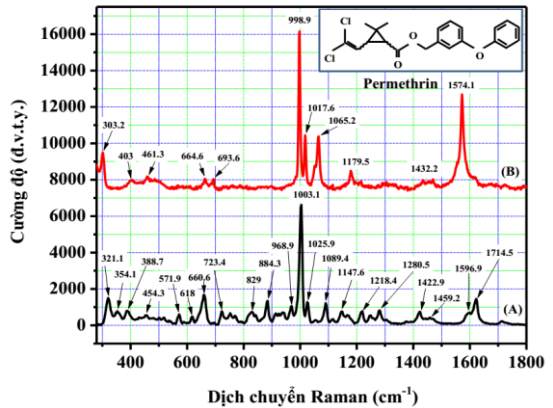
Hình 5.4. Đường đặc trưng sự phụ thuộc giữa sự dịch chuyển bước sóng tín hiệu cảm biến D-FBG và chỉ số chiết suất thay đổi trong vùng 1,42 – 1,44

góc (độ dốc) của các đường đặc trưng tuyến tính này 33,94 nm / RIU có thể được xem như là độ nhạy của cảm biến thường được định nghĩa là $S = \partial\lambda/\partial C$, với độ phân giải của thiết bị đo Res = 0,01 nm thì giới hạn phân tích của cảm biến LOD được xác định là $2,95 \times 10^{-4}$ RIU.

5.2. Ứng dụng để SERS sợi quang với các cấu trúc nano AgNDs và AuNPs/AgNDs để phân tích một số chất bảo vệ thực vật.

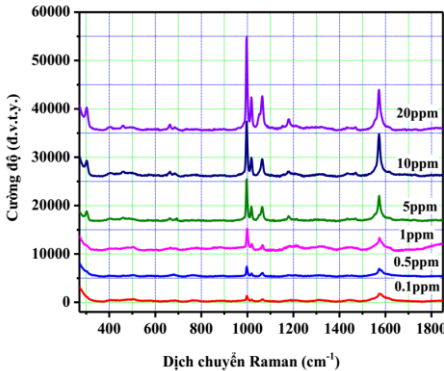
5.2.1. Ứng dụng để SERS sợi quang phẳng với cấu trúc AgNDs để phân tích chất BVTV Permethrin.

Kết quả đo quang phổ Raman của chất Permethrin tinh khiết trên nền quang sợi dạng phẳng và phổ Raman của chất Permethrin nồng độ 10 ppm trên đế SERS quang sợi dạng phẳng có cấu trúc AgNDs được trình bày trong Hình 5.5, và chỉ rõ ràng các đỉnh phổ đặc trưng tương ứng với các một dao động. Hình 5.6 trình bày phổ Raman của Permethrin, và đã minh chứng khả năng phân tích có thể đạt được ở loại đế SERS này đối với chất phân tích Permethrin tại nồng độ rất thấp cỡ 0.1 ppm. Hình 5.7 thể hiện mối quan hệ tuyến tính tốt giữa cường độ tín hiệu SERS và nồng độ của chất Permethrin, với phương trình hồi quy được xây dựng là: $y = 2386.66$

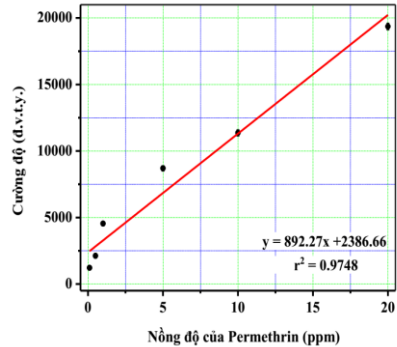


Hình 5.5. Phổ Raman của chất Permethrin tinh khiết trên nền sợi quang dạng phẳng (A) và Permethrin (10 ppm) trên đế SERS sợi quang dạng phẳng có cấu trúc AgNDs (B).

+ 892.27*x (đ.v.t.y) với độ lệch R = 0,9748, và giới hạn phân tích của phép đo có thể tính được là LOD = 0.0035 ppm.



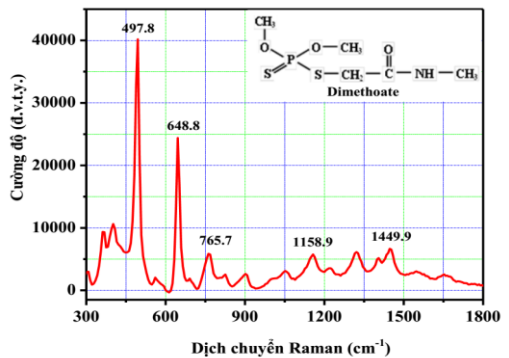
Hình 5.6. Quang phổ Raman của chất Permethrin với các nồng độ 0,1 ppm, 0,5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm và 20 ppm trên đế SERS sợi quang dạng phẳng có cấu trúc AgNDs.



Hình 5.7. Đường đặc trưng sự phụ thuộc tín hiệu Raman của Permethrin tại đỉnh phổ đặc trưng 998.9 cm^{-1} theo nồng độ của chất Permethrin.

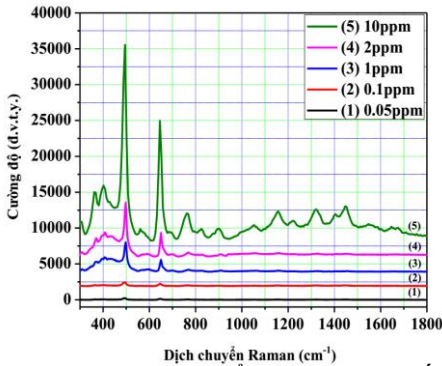
5.2.2. Ứng dụng để SERS sợi quang vi cầu với cấu trúc nano AgNDs để phân tích chất BVTV Dimethoate.

Kết quả đo quang phổ Raman của chất Dimethoate nồng độ 20ppm trên đế SERS vi cầu sợi quang có cấu trúc AgNDs được trình bày trong hình 5.8. Phổ Raman thể hiện rõ ràng các đỉnh phổ đặc trưng tương ứng với các một dao động của phân tử Dimethoate.

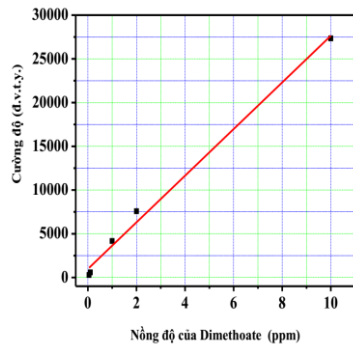


Hình 5.8. Quang phổ Raman của chất Dimethoate nồng độ 20 ppm trên đế SERS vi cầu sợi quang có cấu trúc AgNDs.

Hình 5.9 trình bày kết quả thực hiện đo phổ Raman của Dimethoate được chuẩn bị với các nồng độ khác nhau 0,05 ppm (1), 0,1 ppm (2), 1 ppm (3), 2 ppm (4) và 10 ppm (5) trên đế SERS vi cầu sợi quang có cấu trúc AgNDs. Kết quả cho thấy cường độ tín hiệu phổ Raman của Dimethoate với dải đo tại nồng độ thấp được tăng cường rất mạnh và phân tách đỉnh phổ rất rõ ràng, đỉnh phổ tín hiệu bị suy giảm khi nồng độ của chất phân tích Dimethoate giảm.



Hình 5.9. Quang phổ Raman của chất Dimethoate với các nồng độ khác nhau trên đế SERS vi cầu có cấu trúc AgNDs.

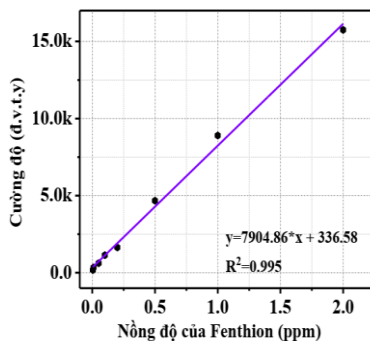
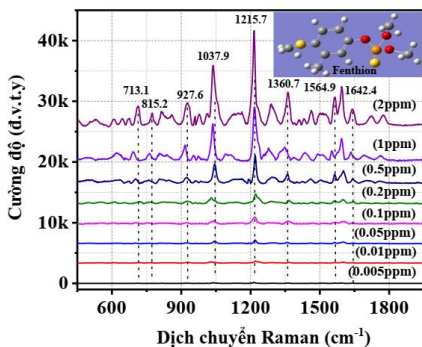


Hình 5.10. Đường đặc trưng sự phụ thuộc tín hiệu Raman của Dimethoate tại đỉnh phổ đặc trưng 497.8 cm^{-1} theo nồng độ.

Từ các kết quả thực nghiệm, chúng tôi đã xây dựng đường hồi quy tuyến tính biểu diễn sự phụ thuộc giữa cường độ đỉnh phổ tín hiệu SERS đặc trưng mạnh nhất của Dimethoate tại $497,8 \text{ cm}^{-1}$ và nồng độ Dimethoate, và được trình bày trong Hình 5.10. Kết quả cho thấy mối quan hệ tuyến tính tốt giữa cường độ tín hiệu SERS và nồng độ của chất Dimethoate, với phương trình hồi quy được xây dựng là: $y = 975,66 + 2667,12 \cdot x$ (đ.v.t.y) với độ lệch $R = 0,992$, và giới hạn phân tích của phép đo có thể tính được là $\text{LOD} = 0,001 \text{ ppm}$.

5.2.3. Ứng dụng để SERS sợi quang vi cầu với cấu trúc nano AuNPs/AgNDs để phân tích chất BVTV Fenthion và Cypermethrin.

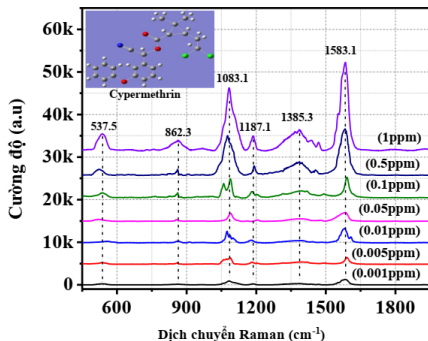
Phổ Raman của các mẫu dung dịch phân tích chuẩn Fenthion với các nồng độ 0,005 ppm; 0,01 ppm; 0,05 ppm; 0,1 ppm; 0,2 ppm; 0,5 ppm; 1ppm và 2 ppm được trình bày trong hình 5.11.



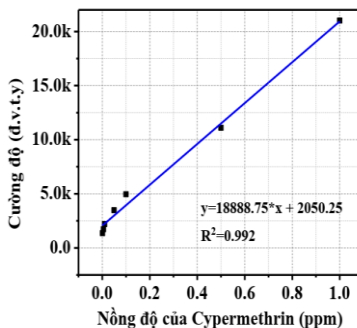
Hình 5.11. Quang phổ Raman của chất Fenthion với các nồng độ khác nhau trên để SERS vi cầu có cấu trúc AuNPs/AgNDs. **Hình 5.12.** Đường đặc trưng sự phụ thuộc tín hiệu Raman của Fenthion tại đỉnh phổ đặc trưng 1215,7 cm^{-1} theo nồng độ.

Phổ SERS của Fenthion trên để SERS vi cầu quang sợi có cấu trúc AuNPs/AgNDs phức tạp với nhiều đỉnh phổ phân bố trong vùng 450 cm^{-1} – 1800 cm^{-1} . Hình 5.12 thể hiện mối quan hệ tuyến tính giữa cường độ tín hiệu SERS và nồng độ của Fenthion, với phương trình hồi quy được xây dựng là: $y = 7904,86 * x + 336,58$ (đ.v.t.y) với độ lệch $R^2 = 0,995$ và giới hạn phân tích của phép đo tính được là $\text{LOD} = 1,7 \times 10^{-4}$ ppm.

Phổ Raman của các mẫu dung dịch chuẩn Cypermethrin với các nồng độ 0,001 ppm; 0,005 ppm; 0,01 ppm; 0,05 ppm; 0,1 ppm; 0,5 ppm và 1ppm được chuẩn bị trên để SERS vi cầu với cấu trúc nano AuNPs/AgNDs, và được trình bày trong Hình 5.13.



Hình 5.13. Quang phổ Raman của chất Cypermethrin với các nồng độ khác nhau trên đế SERS vi cầu có cấu trúc AuNPs/AgNDs.



Hình 5.14. Đường đặc trưng sự phụ thuộc tín hiệu Raman của Cypermethrin tại đỉnh phổ đặc trưng $1583,1 \text{ cm}^{-1}$ theo nồng độ.

Phổ SERS của Cypermethrin trên đế SERS vi cầu quang sợi có cấu trúc AuNPs/AgNDs với các đỉnh phổ phân bố trong vùng $500 \text{ cm}^{-1} - 1700 \text{ cm}^{-1}$. Hình 5.14 có thể thấy rằng mối quan hệ tuyến tính tốt giữa cường độ tín hiệu SERS và nồng độ của chất Cypermethrin, với phương trình hồi quy được xây dựng là: $y = 18888,75 * x + 2050,25$ (đ.v.t.y) với độ lệch $R^2 = 0,992$ và giới hạn phân tích của phép đo có thể tính được là $\text{LOD} = 2,87 \times 10^{-4} \text{ ppm}$.

KẾT LUẬN

Luận án đã tập trung nghiên cứu, chế tạo cảm biến quang-hóa quang sợi dựa trên phân tử FBG và cảm biến quang-hóa dựa vào hiệu ứng SERS trên cơ sở quang sợi với các cấu trúc nano vàng/bạc. Luận án có thể kết luận với một số điểm chính như sau:

1. Luận án đã chế tạo thành công đầu dò cảm biến quang hóa dựa trên cách tử trong sợi quang đơn một bằng phương pháp ăn mòn hóa học (e-FBG) và phương pháp mài mòn cơ học có độ chính xác cao. Đặc biệt, xây dựng thành công cấu hình đo của cảm biến bằng cách tích hợp đầu dò cảm biến D - FBG vào trong cấu hình laser sợi quang có cấu trúc gương vòng có sự cải thiện lớn các thông số của loại cảm biến này. Tỷ số tín hiệu trên nhiễu của tín hiệu quang phổ cũng được gia tăng rất lớn từ 3 dB lên tới 40 dB và độ rộng phổ tín hiệu quang của cảm biến D - FBG cũng được suy giảm rất lớn từ 0,62 nm giảm tới 0,01 nm. Ngoài ra, cảm biến D - FBG tích hợp trong laser sợi quang với cấu trúc gương vòng có thể sử dụng kỹ thuật bơm bão hòa để đạt được ở cường độ của tín hiệu quang phổ có công suất lớn và ổn định, và khi đó cảm biến được giải điều chế chỉ theo thông số dịch bước sóng sẽ có được độ chính xác cao và có thể thực hiện tốt khả năng ghép kênh quang để truyền tải dữ liệu trong khoảng cách xa.
2. Thiết bị cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên e-FBG tích hợp trong cấu hình laser sợi có cấu trúc gương vòng được phân tích thử nghiệm dung dịch nitrate với các nồng độ: 10 ppm, 15 ppm, 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm, 60 ppm, 70 ppm và 80 ppm. Kết quả đạt được của cảm biến với độ nhạy cao là S

= 0,0035 nm/ppm và giới hạn phân tích LOD = 3 ppm. Trong đó, tiêu chuẩn an toàn của tổ chức y tế thế giới WHO hàm lượng Nitotrat trong nước sạch là 50 ppm.

3. Thiết bị cảm biến D - FBG tích hợp trong laser sợi quang với cấu trúc gương vòng đã được chứng minh tính khả thi thông qua việc phân tích các chất dung môi hữu cơ có chiết suất trong vùng 1,42 RIU – 1,44 RIU, và đã đạt độ nhạy cao 33,94 nm/RIU và giới hạn phân tích của cảm biến LOD = $2,95 \times 10^{-4}$ RIU.
4. Luận án đã chế tạo thành công đế SERS quang sợi dạng phẳng có cấu trúc AgNDs bằng phương pháp quang hóa có sự trợ giúp của laze bán dẫn có bước sóng phát xạ 532 nm, và đế SERS vi cầu quang sợi có cấu trúc AgNDs và AuNPs/AgNDs bằng phương pháp quang hóa có sự trợ giúp của hai nguồn laze bán dẫn có bước sóng phát xạ 532 nm và 650 nm. Các đế SERS đã chế tạo thành công được đánh giá bằng phương pháp quang phổ Raman thông qua chất thử R6G, kết quả đều đạt được với hệ số tăng cường tán xạ Raman bề mặt cao cỡ 10^7 , có tính ổn định và đồng đều cao.
5. Dựa trên các đế SERS quang sợi chế tạo được, chúng tôi đã sử dụng để phân tích một số mẫu chất thuộc danh mục thuốc BVTV. Trong đó, sử dụng Đế SERS quang sợi dạng phẳng với cấu trúc AgNDs để phân tích chất Permethrin và đạt được độ nhạy cao với giới hạn phân tích đạt được 0,0035 ppm. Đế SERS vi cầu quang sợi với cấu trúc AgNDs phân tích chất Dimethoate cũng đạt độ nhạy cao và có thể phân tích được chất Dimethoate với nồng độ thấp cỡ 0,05 ppm và giới hạn phân tích đạt được 0,001 ppm. Đế SERS vi cầu

quang sợi với cấu trúc AuNPs/AgNDs được sử dụng để phân tích mẫu chất Fenthion và Cypermethrin tại vùng nông độ rất thấp cỡ ppm và đạt được độ nhạy tín hiệu SERS cao và giới hạn phân tích đạt được $1,7 \times 10^{-4}$ ppm và $2,87 \times 10^{-4}$ ppm tương ứng cho các chất Fenthion và Cypermethrin.

Các kết quả nghiên cứu đạt được trong luận án đã chứng minh tiềm năng rất lớn để phát triển cảm biến quang hóa trên cơ sở quang sợi chất lượng cao, giá rẻ trong lĩnh vực kiểm tra an toàn vệ sinh thực phẩm cũng như kiểm soát các chất độc hại tồn tại trong môi trường.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH NGHIÊN CỨU

1. **Thanh Binh Pham**, Thi Hong Cam Hoang, Van Chuc Nguyen, Duc Chinh Vu, Huy Bui, Van Hoi Pham, “*Improved versatile SERS spheroid end-facet optical fiber substrate based on silver nano-dendrites directly planted with gold nanoparticles using dual-laser assisted for pesticides detection*”, Optical Materials, Vol. 126, pp. 112196, 2022.
2. Huy Bui, Thuy Van Nguyen, Thanh Son Pham, Van Hoi Pham, and **Thanh Binh Pham**, “*High enhancement factor of SERS probe based on Silver nano-structures deposited on the silica microsphere by laser-assisted photochemical method*”, Measurement Science and Technology, Vol. 32, pp. 025109, 2021.
3. **Thanh Binh Pham**, Huy Bui, Van Hoi Pham, Thuy Chi Do, “*Surface-enhanced Raman spectroscopy based on Silver nano-dendrites on microsphere end-shape optical fibre for pesticide residue detection*”, Optik, Vol. 219, pp. 165172, 2020.
4. **Thanh Binh Pham**, Van Chuc Nguyen, Van Hai Pham, Huy Bui, Roberto Coisson, Van Hoi Pham, and Duc Chinh Vu, “*Fabrication of Silver Nano-Dendrites on Optical Fibre Core by Laser-Induced Method for Surface-Enhanced Raman Scattering Applications*”, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 20, no. 3, pp. 1928-1935, 2020.
5. **Thanh Binh Pham**, Thuy Van Nguyen, Thi Hong Cam Hoang, Huy Bui, Thanh Son Pham, Van Phu Nguyen, and Van Hoi Pham, “*Synthesis and deposition of Silver nanostructures on the silica microsphere by a laser-assisted photochemical method for SERS applications*”, Photonics letters of Poland, Vol. 12 (4), pp. 97-99, 2020.
6. **Thanh Binh Pham**, Thi Hong Cam Hoang, Van Hai Pham, Van Chuc Nguyen, Thuy Van Nguyen, Duc Chinh Vu, Van Hoi Pham & Huy Bui, “*Detection of permethrin pesticide using silver nano-dendrites SERS on optical fibre fabricated by laser-assisted photochemical method*”, Scientific Reports, Vol. 9, pp. 12590, 2019.

7. **Phạm Thanh Bình**, Nguyen Thuy Van, Pham Van Hoi, Bui Huy, Hoang Thi Hong Cam, Do Thuy Chi, Nguyen Anh Tuan, “*Highly-Sensitivity Refractometer Based on a D-shaped Fiber Bragg Grating Integrated into a Loop-mirror Optical Fiber Laser*”, Communications in Physics, Vol. 32, No. 1, pp. 11-20, 2022.
8. Phạm Văn Hội, Bùi Huy, **Phạm Thanh Bình**, Nguyễn Thúy Vân, “*Đầu dò cảm biến sử dụng cách tử Bragg trong sợi quang ăn mòn một phần (e-FBG) có phủ lớp chức năng để nâng cao độ chọn lọc tác nhân đo và sử dụng được nhiều lần*”, Bằng sáng chế Việt Nam số: 1-0028193, 2021.
9. Phạm Văn Hội, **Phạm Thanh Bình**, Bùi Huy, Hoàng Thị Hồng Cẩm, Nguyễn Thúy Vân, Phạm Thanh Sơn, “*Cảm biến quang tử tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS) sử dụng vi cấu trúc tinh silica phủ lớp nano bạc cấu trúc cành lá chế tạo bằng phương pháp quang hóa trợ giúp bằng laze*”, Bằng sáng chế Việt Nam số: 1-0032301, 2022.
10. **Phạm Thanh Bình**, Nguyễn Văn Ân, Nguyễn Thúy Vân, Hoàng Thị Hồng Cẩm, Dương Thị Hương, Phạm Nam Thăng, Vũ Đức Chính, Đỗ Thùy Chi, Bùi Huy và Phạm Văn Hội, “*Chế tạo để SERS vi thấu kính quang sợi với nano Au/Ag dạng cành lá để phân tích chất bảo vệ thực vật*”, Tuyển tập báo cáo của Hội nghị vật lý chất rắn và khoa học vật liệu toàn quốc lần thứ 12 (SPMS 2021), pp. 713-718, 2022.
11. **T. B. Pham**, H. T. Le, H. Bui, and V. H. Pham, “*Characteristics of the fiber laser sensor system based on etched-Bragg grating sensing probe for determination of the low nitrate concentration in water*”, Sensors, Vol. 17(1), pp. 7, 2017.
12. **Phạm Thanh Bình**, Phạm Văn Hội, Bùi Huy, Lê Hữu Thắng, Nguyễn Đức Bình, Phạm Văn Đại, “*Đầu dò cảm biến cách tử Bragg trong sợi quang (E-FBG) và phương pháp chế tạo*”, Bằng sáng chế Việt Nam số: 20409, 2019.