

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**

LUẬN ÁN TIẾN SỸ KHOA HỌC VẬT LIỆU

HÀ NỘI – 2023

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

LUẬN ÁN TIẾN SỸ KHOA HỌC VẬT LIỆU

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

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

Hà Nội – 2023

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn tới các thầy hướng dẫn khoa học là PGS.TS. Phạm Văn Hội và PGS.TS. Bùi Huy, các thầy đã tận tình chỉ bảo, tạo thuận lợi và định hướng cho em trong tư duy khoa học cũng như trong quá trình thực hiện luận án.

Em xin gửi lời cảm ơn chân thành tới các thầy Lãnh đạo Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi và giúp đỡ em hoàn thành luận án này.

Tôi xin cảm ơn các cán bộ Bộ phận đào tạo sau đại học, Lãnh đạo Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện cho tôi thực hiện tốt đề tài nghiên cứu này.

Tôi xin cảm ơn các cô chú, anh chị em đồng nghiệp trong Phòng Vật liệu và Ứng dụng Quang sợi đã luôn luôn hỗ trợ, khích lệ, động viên tôi trong công việc và trong cuộc sống.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành tới PGS. TS. Vũ Đức Chính, TS. Nguyễn Văn Chúc, TS. Nguyễn Thúy Vân và TS. Hoàng Thị Hồng Cẩm, PGS.TS. Phạm Văn Hải, TS. Đỗ Thùy Chi đã giúp đỡ, động viên tôi thực hiện tốt đề tài nghiên cứu của mình.

Cuối cùng tôi xin được chân thành cảm ơn tới gia đình, bạn bè, và những người thân của tôi đã luôn động viên, chia sẻ và giúp đỡ tôi trong suốt quá trình học tập và công tác.

Tác giả luận án

NCS. Phạm Thanh Bình

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của tôi thực hiện dưới sự hướng dẫn của hai thầy giáo PGS. TS. Phạm Văn Hội và PGS. TS. Bùi Huy cùng sự hợp tác với các đồng nghiệp. Các số liệu và kết quả trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong luận án khác.

Tác giả luận án

NCS. Phạm Thanh Bình

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AgNPs	Ag nanoparticles	Các hạt nano bạc
AgNDs	Ag nano-dendrites	Các cành lá nano bạc
ASE	Amplified Spontaneous Emission	Phát xạ tự phát được khuếch đại
AuNPs	Au nanoparticles	Các hạt nano vàng
AuNPs/AgNDs	Au nanoparticles/ Ag nano-dendrites	Các hạt nano vàng phủ trên các cành lá nano bạc
BVTV		Bảo vệ thực vật
CM	Chemical enhancement mechanism	Cơ chế tăng cường hóa học
đ.v.t.y		Đơn vị tùy ý
EF	Enhancement factor	Hệ số tăng cường
EM	Electromagnetic enhancement mechanism	Cơ chế tăng cường điện từ
EDX	Energy dispersive X-ray spectrometer	Phổ tán xạ năng lượng tia X
FBG	Fiber Bragg grating	Cách tử Bragg trong sợi quang
FE-SEM	Field emission scanning electron microscope	Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường
FOM	figure of merit	Hệ số phẩm chất
FOS	Fiber-optic sensor	Cảm biến quang sợi
LOD	Limit of detection	Giới hạn phát hiện
LSPR	Localized surface Plasmon resonance	Cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ
LPG	Long Period Grating	Cách tử có chu kỳ dài
NA	Numerical Aperture	Khẩu độ số

OSA	Optical Spectrum Analyzer	Thiết bị phân tích phổ quang
PCF	Photonic Crystal Fiber	Sợi quang tinh thể quang tử
R6G	Rhodamine 6G	Chất màu Rhodamine 6G
RI	Refractive index	Chỉ số chiết suất
RIU	Refractive index unit	Đơn vị chỉ số chiết suất
SEM	Scanning electron microscope	Kính hiển vi điện tử quét
SERS	Surface enhanced Raman scattering	Tán xạ Raman Tăng cường bề mặt
SMS	Singlemode fiber-Multimode fiber-Singlemode fiber	Cấu trúc sợi đơn mode-đa mode-đơn mode
SPR	Surface Plasmon resonance	Cộng hưởng plasmon bề mặt
TEM	Transmission Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử truyền qua
TE	Transverse Electric	Điện trường ngang
TFBG	Tilted Fiber Bragg Grating	Cách tử Bragg sợi quang có chu kỳ nghiêng
TM	Transverse Magnetic	Từ trường ngang
TIR	Total Internal Reflection	Phản xạ nội toàn phần

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN	i
LỜI CAM ĐOAN	ii
DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT	iii
MỤC LỤC	v
DANH MỤC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ.....	ix
DANH MỤC CÁC BẢNG	xiii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ CẢM BIẾN SỢI QUANG	5
1.1. Khái niệm về sợi quang	5
1.1.1. Cấu trúc sợi quang	5
1.1.2. Nguyên lý truyền ánh sáng trong sợi quang	6
1.1.3. Một số thông số cơ bản của sợi quang	7
1.2. Cảm biến sợi quang (Fiber-optic sensor: FOS)	8
1.2.1. Phân loại cảm biến sợi quang	10
1.2.2. Những thông số đánh giá chất lượng của cảm biến.....	14
1.3. Sợi quang trong ứng dụng cảm biến quang-hóa	17
1.3.1. Cảm biến quang sợi dựa trên kỹ thuật sóng trường gần.....	17
1.3.2. Một số loại cảm biến quang-hóa sợi quang dựa trên kỹ thuật sóng trường gần.....	22
KẾT LUẬN CHƯƠNG 1.....	25
CHƯƠNG 2. LÝ THUYẾT CẢM BIẾN QUANG-HÓA SỢI QUANG DỰA TRÊN FBG VÀ HIỆU ỨNG CỘNG HƯỞNG PLASMON.....	26
2.1. Cảm biến quang-hóa dựa trên FBG	26
2.1.1. Tổng quan về FBG	27
2.1.2. Ứng dụng cách tử Bragg sợi quang trong lĩnh vực cảm biến.....	33
2.1.3. Cảm biến quang hóa dựa trên FBG.....	38
2.2. Cảm biến quang hóa dựa vào hiệu ứng cộng hưởng Plasmon của các cấu trúc nano kim loại định xứ trên bề mặt sợi quang	40
2.2.1. Hiệu ứng plasmon	40

2.2.2. Cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên hiệu ứng cộng hưởng plasmon	42
2.2.3. Cảm biến quang hóa dựa trên hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường bề mặt	44
2.2.4. Các dạng đế SERS.....	47
2.2.5. Đế SERS trên nền quang sợi	49
2.2.6. Các thông số đánh giá chất lượng của đế SERS.....	52
2.2.7. Tình hình nghiên cứu cảm biến SERS tại Việt Nam.....	53
KẾT LUẬN CHƯƠNG 2.....	56
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	57
3.1. Chế tạo cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên FBG	57
3.1.1. Phương pháp ăn mòn hóa học	57
3.1.2. Khảo sát đặc tính của cảm biến e – FBG:	62
3.1.3. Phương pháp mài mòn cơ học.....	64
3.1.4. Khảo sát đặc tính của cảm biến D – FBG.....	66
3.2. Phát triển cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên cảm biến D - FBG tích hợp trong cấu hình laser sợi có cấu trúc gương vòng.....	68
3.2.1. Cấu trúc của cảm biến	68
3.2.2. Nguyên lý hoạt động của cảm biến	69
3.2.3. Khảo sát đặc tính của cảm biến quang hóa dựa vào cảm biến D-FBG tích hợp trong cấu hình laser sợi có cấu trúc gương vòng (loop-mirror)	70
KẾT LUẬN CHƯƠNG 3	75
CHƯƠNG 4. CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT CÁC ĐẶC TÍNH ĐỂ 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.....	76
4.1. Chế tạo đế SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano-Ag	76
4.1.1. Chuẩn bị thiết bị, dụng cụ và hóa chất:	76
4.1.2. Quy trình chế tạo đế SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano-Ag bằng phương pháp quang-hóa với sự hỗ trợ của chùm laser 532 nm.....	77

4.1.3. Khảo sát hình thái học để SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano-Ag	79
4.1.4. Khảo sát tính chất để SERS sợi quang phẳng với các cấu trúc nano Ag.	84
4.2. Chế tạo để SERS sợi quang dạng vi cầu với cấu trúc nano Au/Ag dạng cành lá.....	91
4.2.1. Chuẩn bị dụng cụ, thiết bị và hóa chất:	91
4.2.2. Quy trình chế tạo để SERS sợi quang dạng vi cầu với cấu trúc nano Au/Ag dạng cành lá bằng phương pháp quang-hóa có sự hỗ trợ của hai laser 532 nm và 650 nm	92
4.2.3. Khảo sát hình thái học của để SERS sợi quang dạng vi cầu với cấu trúc nano Au/Ag dạng cành lá.....	94
4.2.4. Khảo sát tính chất để SERS với cấu trúc nano Au/Ag dạng cành lá trên đầu vi cầu	98
KẾT LUẬN CHƯƠNG 4.....	105
CHƯƠNG 5. ỨNG DỤNG CẢM BIẾN QUANG HÓA DỰA TRÊN NỀN ...	106
SỢI QUANG ĐỂ PHÁT HIỆN MỘT SỐ HÓA CHẤT ĐỘC HẠI.....	106
TRONG MÔI TRƯỜNG.....	106
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	106
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.....	106
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	108
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.....	110
5.2.1. Ứng dụng để SERS sợi quang phẳng với cấu trúc AgNDs để phân tích chất BVTV Permethrin	110
5.2.2. Ứng dụng để SERS sợi quang vi cầu với cấu trúc nano AgNDs để phân tích chất BVTV Dimethoate.....	115
5.2.3. Ứng dụng để SERS sợi quang vi cầu với cấu trúc nano AuNPs/AgNDs để phân tích chất BVTV Fention và Cypermethrin.....	117

KẾT LUẬN CHƯƠNG 5.....	123
KẾT LUẬN CHUNG.....	124
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH NGHIÊN CỨU	126
CÁC CÔNG TRÌNH ĐƯỢC SỬ DỤNG CHO NỘI DUNG LUẬN ÁN	126
CÁC CÔNG TRÌNH LIÊN QUAN ĐẾN NỘI DUNG LUẬN ÁN.....	128
TÀI LIỆU THAM KHẢO	130

DANH MỤC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

		Trang
Hình 1.1.	Cấu trúc của sợi quang.	5
Hình 1.2.	Sự truyền dẫn của tia sáng trong sợi quang	7
Hình 1.3.	Hệ thiết bị cảm biến sợi quang	9
Hình 1.4.	Một số ứng dụng của cảm biến sợi quang	10
Hình 1.5.	Một số cấu trúc và nguyên lý của đầu dò cảm biến sợi quang trong phân tích các tác nhân gây hại trong môi trường.	11
Hình 1.6.	Cấu trúc và nguyên lý của đầu dò cảm biến sợi quang ăn mòn lớp vỏ.	19
Hình 1.7.	Cấu trúc và nguyên lý của đầu dò cảm biến sợi quang dạng chữ D.	20
Hình 2.1.	Sơ đồ cấu trúc và nguyên lý hoạt động của FBG	28
Hình 2.2.	Phổ phản xạ của FBG theo sự suy giảm độ dày của lớp vỏ.	40
Hình 2.3.	(a) Plasmon khối; (b) Plasmon bề mặt; (c) Plasmon bề mặt định xứ.	41
Hình 2.4.	Hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ.	42
Hình 2.5.	Cấu trúc cảm biến SPR sợi quang	43
Hình 2.6.	Một số đế SERS dạng rắn	49
Hình 2.7.	Một số đế SERS linh hoạt trên nền polyme	49
Hình 2.8.	Một số đế SERS linh hoạt trên nền sợi quang	50
Hình 2.9.	Cấu trúc cảm biến SERS trên cơ sở sợi quang đã được nghiên cứu.	51
Hình 2.10	Đế SERS với cấu trúc nano vàng hoặc bạc trên khuôn anot hóa oxit nhôm của tập thể nghiên cứu của GS.TS. Nguyễn Quang Liêm	54
Hình 2.11	Đế SERS cấu trúc các dạng nano bạc hoặc vàng trên nền silic hoặc trong dung dịch ethanol/nước của tập thể nghiên cứu của GS.TS. Đào Trần Cao	54
Hình 3.1.	Cấu trúc của đầu dò cảm biến sợi quang (a) e – FBG và (b) D-FBG	58
Hình 3.2.	Sơ đồ khối hệ thiết bị chế tạo cảm biến quang hóa e-FBG bằng phương pháp ăn mòn hóa học.	59
Hình 3.3.	Đường đặc trưng sự dịch chuyển bước sóng phản xạ của e-FBG theo thời gian ăn mòn.	60
Hình 3.4.	Ảnh SEM của cảm biến e-FBG sau khi ăn mòn thô (a) và ăn mòn tinh (b).	63
Hình 3.5.	Tín hiệu quang phổ phản xạ của cảm biến FBG trước và sau ăn	64

	mòn.	
Hình 3.6.	Sơ đồ hệ thiết bị mài mòn cơ học để chế tạo đầu dò D - FBG.	64
Hình 3.7.	Ảnh SEM của cảm biến D - FBG sau khi mài mòn.	66
Hình 3.8.	Tín hiệu quang phổ phản xạ của FBG trước và sau được mài mòn.	67
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	68
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 RIU.	71
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.	73
Hình 4.1.	Sơ đồ chế tạo đế SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano bạc.	77
Hình 4.2.	Hình ảnh các đế SERS sợi quang được chế tạo.	79
Hình 4.3.	Thiết bị hiển vi điện tử quét phân giải cao FE-SEM (S-4800 Hitachi)	79
Hình 4.4.	Hình ảnh đầu dò sợi quang dạng phẳng được kiểm tra bằng máy hàn sợi quang chuyên dụng và ảnh SEM.	80
Hình 4.5.	Ảnh SEM, và phổ hấp thụ của dung dịch mầm nano bạc.	81
Hình 4.6.	Ảnh quang học (a và b), ảnh SEM (c và d) của đế SERS sợi quang dạng phẳng với đường kính 105/125 μm và 62,5/125 μm tương ứng, và phổ EDX (e).	81
Hình 4.7.	Ảnh SEM của bề mặt đế SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano Ag được chế tạo trong thời gian chiếu sáng của chùm laser 532 nm khác nhau 2 phút (a và a'), 5 phút (b và b'), 7 phút (c và c') và 9 phút (d và d') tương ứng.	83
Hình 4.8.	Thiết bị phân tích quang phổ Micro-Raman LabRAM HR Evolution	85
Hình 4.9.	Chuẩn bị mẫu phân tích trên đế SERS quang sợi dạng phẳng.	86
Hình 4.10.	Quang phổ SERS của R6G (10^{-5} M) trên các đế SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano Ag được chế tạo theo thời gian phơi sáng của laser.	86
Hình 4.11.	Quang phổ SERS của R6G (10^{-8} M) trên đế SERS sợi quang dạng phẳng (S1) với cấu trúc nano AgNDs	89
Hình 4.12.	Quang phổ SERS của R6G (10^{-7} M) trên đế SERS sợi quang dạng phẳng (S2) với cấu trúc nano AgNDs.	89

Hình 4.13.	(a) Phổ SERS và (b) biểu đồ so sánh cường độ SERS của R6G (10^{-5} M) trên đế sợi quang có cấu trúc nano AgNDs trước khi xử lý (1), sau khi xử lý (2) và được lưu trữ trong 700 giờ (3) và 1000 giờ (4).	90
Hình 4.14.	Sơ đồ quy trình chế tạo đầu dò vi cầu trên sợi quang có phủ cấu trúc nano AuNP/AgND	92
Hình 4.15.	Hình ảnh vi cầu quang sợi được kiểm tra bằng máy hàn sợi quang chuyên dụng và ảnh SEM.	95
Hình 4.16.	Hình ảnh hiển vi quang học và ảnh SEM của đầu dò vi cầu sợi quang sau khi được tổng hợp các cấu trúc cành lá bạc.	95
Hình 4.17.	Hình ảnh SEM, ảnh quang học và phổ hấp thụ của dung dịch mầm nano vàng sau khi được tổng hợp.	97
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.	97
Hình 4.19.	Chuẩn bị mẫu phân tích trên đế SERS vi cầu sợi quang.	98
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).	99
Hình 4.21.	Phổ Raman của chất thử R6G (10^{-5} M) trên đế SERS vi cầu với cấu trúc nano AuNPs/AgNDs tại bảy khu vực khác nhau trên bề mặt.	101
Hình 4.22.	Biểu đồ so sánh cường độ quang phổ Raman tại đỉnh $616,7\text{ cm}^{-1}$ và $1368,1\text{ cm}^{-1}$ của chất thử R6G (10^{-5} M) trên đế SERS vi cầu sợi quang với cấu trúc nano AuNPs/AgNDs được đo tại bảy khu vực khác nhau.	102
Hình 4.23.	Phổ Raman của R6G (10^{-5} M) trên đế SERS vi cầu với cấu trúc AuNPs/AgNDs (đường phổ A, B, C) và AgNDs (đường phổ A', B', C').	103
Hình 4.24.	Biểu đồ cường độ phổ Raman tại các đỉnh $616,7\text{ cm}^{-1}$ và $1368,1\text{ cm}^{-1}$ của R6G (10^{-5} M) trên đế SERS vi cầu với cấu trúc AuNPs/AgNDs và AgNDs theo thời gian lưu giữ mẫu khác nhau.	103
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.	107
Hình 5.2	Đường đặc trưng sự dịch chuyển bước sóng tín hiệu cảm biến e-FBG theo nồng độ của dung dịch Nitrate	108
Hình 5.3	Phổ tín hiệu của cảm biến khi thực hiện đo với các mẫu phân tích có chiết suất trong vùng $1,42\text{ RIU} - 1,44\text{ RIU}$.	109

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 RIU.	110
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).	112
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.	113
Hình 5.7.	Đường đặc trưng sự phụ thuộc tín hiệu Raman của Permethrin tại đỉnh phổ đặc trưng $998,9\text{cm}^{-1}$ theo nồng độ của chất Permethrin.	114
Hình 5.8.	Quang phổ Raman của chất Dimethoate nồng độ 20 ppm trên đế SERS vi cầu sợi quang có cấu trúc AgNDs.	115
Hình 5.9.	Quang phổ Raman của chất Dimethoate với các nồng độ khác nhau trên đế SERS vi cầu có cấu trúc AgNDs.	116
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.	117
Hình 5.11.	Quang phổ Raman của chất Fenthion với các nồng độ khác nhau trên đế SERS vi cầu có cấu trúc AuNPs/AgNDs.	118
Hình 5.12.	Đường đặc trưng sự phụ thuộc tín hiệu Raman của Fenthion tại đỉnh phổ đặc trưng $1215,7\text{ cm}^{-1}$ theo nồng độ	119
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.	120
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	121

DANH MỤC CÁC BẢNG		Trang
Bảng 3.1.	Danh mục các hóa chất sử dụng trong quy trình chế tạo đầu dò e – FBG bằng phương pháp ăn mòn hóa học.	58
Bảng 4.1.	Các đỉnh phổ Raman đặc trưng của chất R6G và các một dao động.	87
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.	88
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 với các cấu trúc nano kim loại khác nhau.	100
Bảng 5.1.	Các đỉnh phổ đặc trưng trong phổ Raman của chất phân tích Permethrin tương ứng với các một dao động	113
Bảng 5.2.	Các đỉnh phổ đặc trưng trong phổ Raman của chất phân tích Dimethoate tương ứng với các một dao động	116
Bảng 5.3.	Các đỉnh phổ Raman đặc trưng của chất Fenthion với các một dao động.	119
Bảng 5.4.	Các đỉnh phổ đặc trưng trong phổ Raman của chất phân tích Cypermethrin tương ứng với các một dao động.	121

MỞ ĐẦU

Ngày nay, môi trường sống của con người (bao gồm: thực phẩm, không khí, nguồn nước, các dược phẩm và tiền dược phẩm...) ngày càng 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 nhằm phát hiện và kiểm soát các tác nhân độc hại trong môi trường sống hiện là sự quan tâm hàng đầu trong các cơ sở nghiên cứu và triển khai công nghệ trên thế giới. Cảm biến thích hợp cho kiểm soát ô nhiễm môi trường sống 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, công kênh nên thường được đặt cố định tại phòng thí nghiệm hoặc tại các trung tâm phân tích 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 kiểm soát các thông số lý-hóa cũng như 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 đặc tính nổi trội. 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 những tính chất ưu việt của nó. Thiết bị cảm biến quang tử đã được nghiên cứu và 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 hiện trường, 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 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 nguy hại như có độ ăn mòn hóa học cao hoặc điện-từ trường mạnh) 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 sợi quang để ứng dụng phát hiện một số hóa chất độc hại trong môi trường”***.

Mục đích của luận án

- 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.

- 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 laser có bước sóng khác nhau (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.

Đối tượng nghiên cứu

- Cảm biến quang-hóa quang sợi dựa trên phân tử cách tử trong sợi quang FBG và cảm biến dựa vào hiệu ứng tăng cường bề mặt Raman trên cơ sở quang sợi với các cấu trúc nano vàng/bạc.

- Các dung môi hữu cơ, nitrate và một số thuốc bảo vệ thực vật (Permethrin, dimethoate, fenthion, cypermethrin).

Phương pháp nghiên cứu

Luận án được tiến hành bằng phương pháp nghiên cứu thực nghiệm và kết hợp tính toán lý thuyết cảm biến quang-hóa sợi quang dựa trên FBG. Cảm biến D-FBG được chế tạo bằng phương pháp mài mòn cơ học và e-FBG được chế tạo bằng phương pháp ăn mòn hóa học. Xây dựng cấu trúc laser sợi được tích hợp đầu dò cảm biến FBG dạng chữ D để ứng dụng xác định nồng độ các dung môi hữu cơ thông qua thiết bị phân tích phổ chuyên dụng cho sợi quang có độ phân giải cao 10 pm (OSA Advantest Q8384). Trong luận án, chúng tôi sử dụng phương pháp nóng chảy điện hồ quang để chế tạo các đầu dò cảm biến quang sợi dạng vi cầu và phương pháp quang hóa với sự hỗ trợ của các chùm sáng laser bán dẫn để tổng hợp các cấu trúc nano kim loại quý Au/Ag trên cơ sở sợi quang. Cấu trúc các đầu dò cảm biến quang sợi và nano kim loại quý Au/Ag được đánh giá và khảo sát hình thái học bề mặt bằng các thiết bị phân tích hiện đại: hiển vi điện tử quét (FE-SEM), kính hiển vi quang học có độ phóng đại cao và hiển vi lực nguyên tử (AFM), và nghiên cứu tính chất quang của vật liệu thông qua phương pháp đo phổ hấp thụ bằng thiết bị phân tích phổ UV-VIS-NIR (Varian Carry 5000). Đánh giá và ứng dụng để SERS trên cơ sở quang sợi để phát hiện dư lượng một số loại thuốc BVTV

bằng phương pháp quang phổ tán xạ Raman thông qua thiết bị phân tích hiện đại Micro-Raman.

Bố cục và nội dung của luận án

Ngoài phần mở đầu trình bày ý nghĩa và lý do chọn vấn đề nghiên cứu và phân kết luận chung là những kết quả chính đã đạt được, nội dung của luận án gồm 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 đế 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, sau phần danh sách những công trình đã công bố được sử dụng trong luận án và các công trình đã được công bố liên quan tới luận án là danh mục các tài liệu tham khảo của luận án. Phần phụ lục được đính kèm theo luận án nhằm tạo điều kiện thuận lợi cho việc đọc và tìm hiểu luận án.

Luận án được thực hiện chủ yếu tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

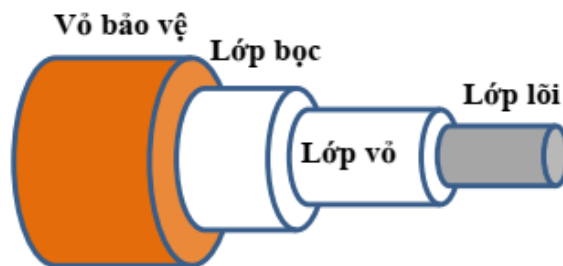
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ CẢM BIẾN SỢI QUANG

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.

1.1. Khái niệm về sợi quang

1.1.1. Cấu trúc sợi quang

Sợi quang đã được biết đến với vai trò quan trọng trong các lĩnh vực truyền thông, nội soi và cảm biến. Sợi quang có thể được hiểu là một ống dẫn sóng quang học mà ánh sáng có thể truyền dẫn trong đó theo nguyên lý phản xạ toàn phần bên trong (TIR: Total Internal Reflection). Về mặt hình học, sợi quang có cấu trúc hình trụ bằng vật liệu trong suốt như thủy tinh hay polyme và được cấu tạo bởi 2 lớp, lớp vỏ có chiết suất n_2 và lớp lõi với chiết suất n_1 lớn hơn một chút so với chiết suất của lớp vỏ. Hai lớp có cấu trúc như hai hình trụ đồng tâm khác nhau chỉ số chiết suất (RI: Refractive Index). Ngoài ra, sợi quang còn được bao phủ thêm một lớp polyme để bảo vệ sợi khỏi tác động của môi trường. Cấu trúc của một sợi quang được thể hiện trong Hình 1.1.



Hình 1.1. Cấu trúc của sợi quang.

Với $n_1 > n_2$ và chỉ số chiết suất của sợi quang được thể hiện [16]:

$$n = \left. \begin{array}{l} n_1 \quad 0 < r < a \\ n_2 \quad r > a \end{array} \right\} \quad (1.1)$$

trong đó r là vectơ hướng tâm và a là bán kính của lõi sợi quang.

Tuy nhiên cũng có nhiều cấu trúc khác nhau của các loại sợi quang với lớp lõi và lớp vỏ có kích thước khác nhau và thường được xác định thông qua một tham số Δ , được gọi là phân số sự thay đổi chiết suất, được cho là:

$$\Delta \approx \frac{n_1 - n_2}{n_1} \quad (1.2)$$

Tham số Δ xác định sự khác biệt giữa chỉ số chiết suất của lớp lõi và lớp vỏ, và được gọi là chiết suất tỷ đối của sợi quang. Thông thường giá trị chiết suất tỷ đối lớn thì việc ghép ánh sáng vào sợi quang tốt hơn do góc nhận lớn tuy nhiên sẽ gây ra tán sắc mode dẫn lớn và điều này không có lợi trong truyền thông tin.

1.1.2. Nguyên lý truyền ánh sáng trong sợi quang

Hiện tượng ánh sáng được truyền dẫn trong sợi quang có thể được giải thích theo nguyên lý phản xạ toàn phần nội (TIR). Khi đó một chùm ánh sáng được truyền trong sợi quang và tới mặt phân cách giữa lớp lõi và lớp vỏ có chỉ số chiết suất tương ứng là n_1 và n_2 ($n_1 > n_2$), và chùm sáng tới với một góc tới θ_i thì chùm sáng tới được phân chia thành hai phần; một phần được phản xạ lại trong môi trường dẫn sáng chính với một góc được gọi là góc phản xạ và có cùng độ lớn với góc tới θ_i . Phần còn lại được khúc xạ với một góc θ_r tuân theo định luật Snell:

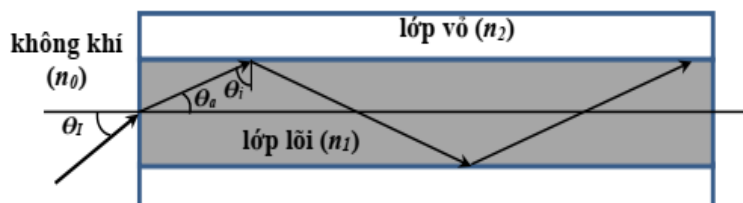
$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_r \quad (1.3)$$

Hiện tượng phản xạ toàn phần nội xảy ra khi $\theta_r = 90^\circ$, và góc tới θ_i tiến tới một góc tới hạn:

$$\theta_i = \theta_c = \sin^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad (1.4)$$

Khi đó chùm sáng truyền tới với một góc nằm giữa góc tới hạn (θ_c) và 90° ($\theta_c < \theta_i < 90^\circ$) thì tất cả chùm sáng đều được phản xạ trở lại môi trường dẫn sáng chính (lõi sợi quang). Nguyên lý phản xạ toàn phần này cho phép ánh sáng được giam giữ và truyền trong sợi quang, và không bị mất mát do khúc xạ ra môi trường ngoài. Tuy nhiên, cũng có tồn tại một số tổn thất trong truyền dẫn ánh sáng xuất hiện do sự uốn cong (nếu có) của sợi quang, sự phân tán của vật liệu, phân tán xung, tán xạ, v.v. Hình 1.2 minh họa sự truyền dẫn ánh sáng trong sợi quang, trong đó một tia sáng đi vào sợi quang dưới một góc θ_i và được truyền dẫn hướng dọc theo sợi

quang với góc tới θ_i tại giao diện giữa lớp lõi và lớp vỏ theo nguyên lý TIR bên trong sợi quang.



Hình 1.2. Sự truyền dẫn của tia sáng trong sợi quang.

1.1.3. Một số thông số cơ bản của sợi quang

* Khẩu độ số (NA: Numerical Aperture)

Sự truyền dẫn ánh sáng vào sợi quang được biểu diễn trong Hình 1.2, tia sáng đi từ môi trường ngoài được ghép vào sợi quang tại bề mặt cắt của sợi quang với góc tới là θ_i sẽ bị khúc xạ vào trong lõi sợi quang với một góc θ_a , và để đảm bảo tia sáng khúc xạ này đi tới bề mặt tiếp giáp giữa lớp lõi và lớp vỏ có góc tới θ_i đảm bảo điều kiện phản xạ toàn phần ($\theta_c < \theta_i < 90^\circ$). Sự truyền sáng tuân theo định luật Snell:

$$n_0 \sin \theta_i = n_1 \sin \theta_a \quad (n_0=1 \text{ chiết suất của không khí}) \quad (1.5)$$

$$\sin \theta_i = n_1 \sin \theta_a \quad (1.6)$$

$$\sin \theta_i = n_1 \sin \theta_i \quad (1.7)$$

đối với trường hợp $\theta_i = \theta_c$:

$$\sin \theta_i = n_1 \cos \theta_c \quad (1.8)$$

Khẩu độ số của sợi quang được xác định:

$$NA = \sin \theta_i \quad (1.9)$$

$$\sin \theta_i = n_1 \left(1 - \sin^2 \theta_c\right)^{1/2} \quad (1.10)$$

$$\sin \theta_i = n_1 \left[1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2\right]^{1/2} \quad (1.11)$$

$$NA = \left(n_1^2 - n_2^2\right)^{1/2} \quad (1.12)$$

Khẩu độ số (NA) của sợi quang càng lớn thì khả năng ghép ánh sáng của sợi quang càng cao.

*** Mode dẫn trong sợi quang (fiber mode)**

Sự truyền ánh sáng trong sợi quang có thể lan truyền dọc theo lõi sợi quang khi có góc tới nằm trong phạm vi NA. Tuy nhiên, ánh sáng là một dạng của sóng điện từ do vậy sự chồng chập của sóng truyền và sóng phản xạ dẫn đến kết quả phá hủy do giao thoa sóng và chỉ cho phép một số phương thức hoặc mode dẫn có thể truyền dẫn trong sợi quang. Mode dẫn trong sợi quang có thể được định nghĩa là sự phân bố của trường điện từ trong một mặt phẳng ngang truyền trong sợi quang mà không thay đổi biên độ của nó. Mode dẫn trong sợi quang phụ thuộc vào các thông số của sợi quang như là chỉ số chiết suất lõi, vỏ, giá trị chiết suất tỷ đối, bán kính của lõi sợi quang và bước sóng của chùm sáng, và được xác định thông qua tham số dẫn sóng đặc trưng gọi là V -number và có thể được viết là [17]:

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda} (n_1^2 - n_2^2)^{1/2} \quad (1.13)$$

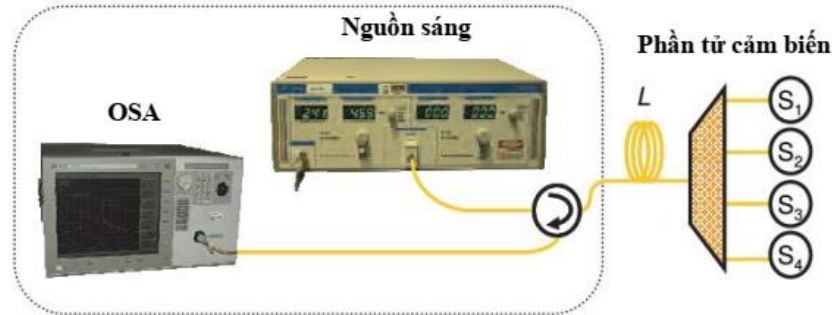
Trong đó số V nhỏ, tức là $V < 2.405$ chỉ có một mode dẫn, trong khi đối với số $V > 2.405$ số mode dẫn cũng tăng lên. Thông thường, sợi quang có tham số $V < 2,405$ được gọi là sợi đơn mode (singlemode) và với $V > 2,405$ được gọi là sợi quang đa mode (multimode). Trong sợi quang đa mode, số mode dẫn (N) có thể được tìm thấy bằng mối quan hệ sau:

$$N \approx \frac{V^2}{2} \quad (1.14)$$

1.2. Cảm biến sợi quang (Fiber-optic sensor: FOS)

Sợi quang làm phương tiện dẫn ánh sáng đã được đề xuất và phát triển từ những năm 1960 và đến những năm 1980, sợi quang có hệ số suy hao thấp dựa trên silica đầu tiên mới được chế tạo thành công và ứng dụng trong hệ thống thông tin quang. Kể từ đó, thông tin quang sợi đã phát triển bùng nổ trong truyền thông và đã trở thành xương sống của “hệ thống thông tin hiện đại”. Các ngành công nghiệp quang điện tử đã được phát triển rất mạnh mẽ do ứng dụng thông tin quang sợi. Song song với những phát triển này, cảm biến sợi quang cũng đã thu hút rất lớn sự quan tâm của các nhà nghiên cứu cơ bản lẫn ứng dụng, bởi vì chúng có thể tương thích và sử dụng chính các công nghệ liên quan đến quang điện tử của ngành truyền thông sợi quang. Do vậy, cảm biến sợi quang đã được đánh giá có khả năng thay thế

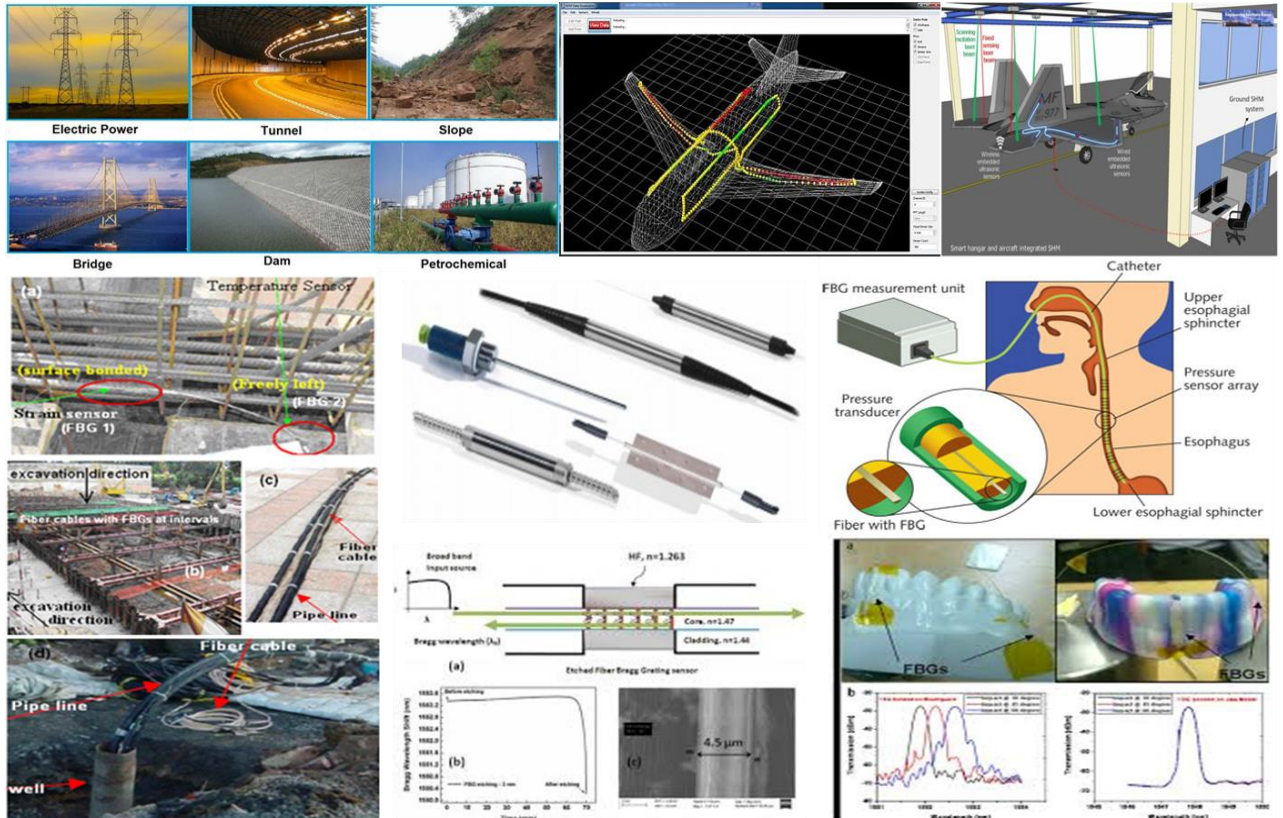
các cảm biến truyền thông cho các ứng dụng cảm biến. Cảm biến quang sợi thường được cấu tạo khá đơn giản gồm ba thành phần chính là bộ điều khiển trung tâm, sợi quang và đầu cảm biến sợi quang. Trong đó, sợi quang được sử dụng để gắn cáp quang với bộ cảm biến từ xa và bộ điều khiển trung tâm, như được mô tả trong Hình 1.3.



Hình 1.3. Hệ thiết bị cảm biến sợi quang

Cảm biến sợi quang đã được nghiên cứu sử dụng trong nhiều các ứng dụng rất đa dạng, từ giám sát các cấu trúc tự nhiên để dự đoán động đất và hoạt động núi lửa đến các hệ thống y tế như theo dõi oxy trong máu. Trong lĩnh vực xây dựng, cảm biến sợi quang được sử dụng để phát hiện biến dạng và phát hiện hư hỏng của cầu, đường, nhà cửa. Các cảm biến này cũng đã được sử dụng để xác định nhiệt độ, áp suất, chuyển động quay, vận tốc, từ trường, gia tốc, độ rung, hóa học và các loại sinh học, mức độ pH, sóng âm, cảm biến môi trường và nhiều thông số vật lý khác. Cảm biến sợi quang có thể được định nghĩa là một thiết bị mà qua đó một đại lượng vật lý, hóa học, sinh học hoặc các đại lượng đo khác tương tác với ánh sáng được dẫn trong sợi quang hoặc được dẫn đến vùng tương tác bằng sợi quang để tạo ra tín hiệu quang liên quan đến tham số quan tâm. So với các cảm biến điện và điện tử thông thường, cảm biến sợi quang có nhiều những tính năng ưu việt mà những cảm biến khác không thể hoặc khó đạt được, chẳng hạn như:

- Không nhạy cảm với nhiễu điện từ trường và không có khả năng dẫn điện;
- Kiểm soát từ xa (remote sensing): có thể sử dụng một đoạn sợi quang làm cảm biến và kết nối với một đoạn sợi dài khác (hoặc cùng một loại sợi quang) truyền thông tin cảm biến đi xa;
- Kích thước nhỏ và trọng lượng nhẹ: về bản chất, sợi quang có kích thước nhỏ, giúp xây dựng một hệ thống đo lường nhỏ gọn và thích hợp để lắp đặt hoặc nhúng vào các cấu trúc vật liệu;



Hình 1.4. Một số ứng dụng của cảm biến sợi quang.

- Có khả năng hoạt động trong các môi trường đặc biệt: cảm biến sợi quang đã được chứng minh là có thể hoạt động trong các điều kiện khắc nghiệt, chẳng hạn như nhiệt độ, áp suất cao, môi trường ăn mòn và độc hại, bức xạ điện từ trường lớn và các môi trường khắc nghiệt khác;

- Độ nhạy cao và băng thông rộng: cảm biến quang sợi nhạy cảm với sự thay đổi nhỏ của thông số cần phân tích;

- Phân tích có hệ thống: vì dựa vào mạng truyền thông cáp quang cho phép người dùng thực hiện các phép đo tại nhiều điểm khác nhau dọc theo đường truyền mà không bị suy hao khi tín hiệu đi qua nó. Điều này cung cấp một phương pháp kiểm soát và phân tích các thông số cần được giám sát một cách có hệ thống trên một khu vực mở rộng.

1.2.1. Phân loại cảm biến sợi quang

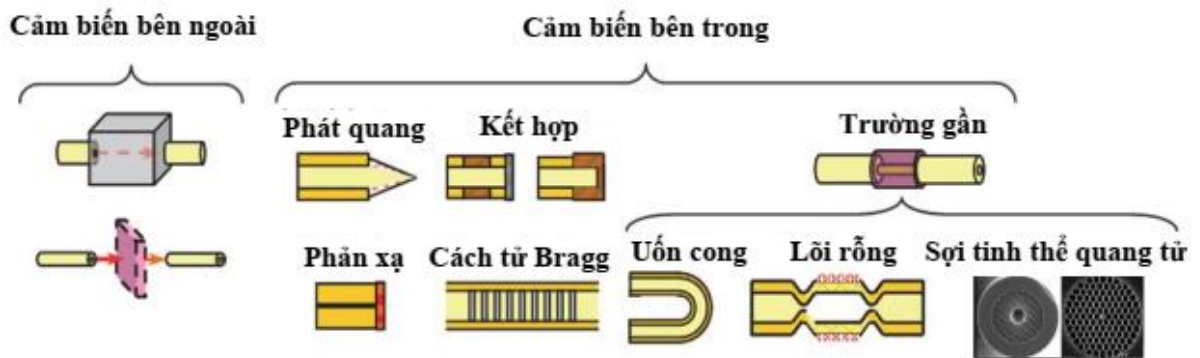
* Phân loại cảm biến:

Theo một nghĩa rộng chúng ta có thể cho rằng cảm biến là một thiết bị tương tác với các đối tượng cần cảm biến và biến đổi thành tín hiệu hữu ích nhằm thu thập các thông tin về đối tượng cảm biến. Do sự đa dạng, phong phú của các đối tượng

cảm biến cũng như cách tạo ra các tín hiệu, hơn nữa các cảm biến mới liên tục xuất hiện cùng với sự phát triển của khoa học, công nghệ và vật liệu nên việc phân loại cảm biến cũng phức tạp vì khó đưa ra đủ các tiêu chí cho một tập hợp vừa đa dạng vừa phát triển như vậy được. Tuy nhiên, đơn giản nhất dựa vào định nghĩa nếu phân loại theo tín hiệu cảm biến và đối tượng cảm biến ta có cảm biến điện hóa, cảm biến quang hóa... Ngoài ra, cũng có cách gọi cảm biến dựa vào vật liệu chế tạo cảm biến như cảm biến silic xốp, cảm biến sợi quang, ... Dưới đây chúng tôi giới thiệu một số cách phân loại cho cảm biến sợi quang.

*** Phân loại cảm biến sợi quang dựa trên cách thức hoạt động**

Nói chung, cảm biến sợi quang có thể dựa vào cách thức hoạt động của chúng để phân loại và được phân làm hai loại cảm biến sợi quang:



Hình 1.5. Một số cấu trúc và nguyên lý của đầu dò cảm biến sợi quang trong phân tích các tác nhân gây hại trong môi trường.

+ *Cảm biến sợi quang bên trong (Intrinsic)*: Các cảm biến sợi quang được thiết kế trên cấu trúc sợi quang và bản thân sợi quang đóng một vai trò tích cực trong chức năng của cảm biến, tức là tạo ra sự điều biến ánh sáng diễn ra bên trong sợi quang để đo một thông số cụ thể. Các cảm biến sợi quang bên trong như là cảm biến sợi quang dựa trên cách tử Bragg quang sợi, hoặc cách tử quang sợi có chu kỳ dài, cảm biến vi sinh và cảm biến quang sợi được phủ lớp chức năng hoặc pha tạp trong sợi quang. Các cảm biến bên trong đã được thu hút nhiều nhà nghiên cứu quan tâm chủ yếu do khả năng của chúng có thể nhúng vào các cấu trúc vật liệu.

+ *Cảm biến sợi quang bên ngoài (Extrinsic)*: Các cảm biến sợi quang bên ngoài được phân biệt bởi đặc điểm là cảm biến diễn ra ở một vùng bên ngoài sợi quang. Sợi quang chỉ được sử dụng làm phương tiện phân phối và thu thập ánh

sáng. Cảm biến quang sợi bên ngoài cũng có thể được phân tích và thu thập bởi một sợi khác hoặc cùng một sợi.

*** Phân loại cảm biến quang sợi dựa trên kỹ thuật điều chế**

Cảm biến sợi quang hoạt động như bộ chuyển đổi và chuyển đổi các đại lượng đo như nhiệt độ, biến dạng, và áp suất..., thành sự thay đổi tương ứng trong bức xạ quang học. Tín hiệu ánh sáng truyền theo sợi quang có thể được đặc trưng theo bốn yếu tố, đó là cường độ (biên độ), pha, bước sóng (tần số), và trạng thái phân cực. Khi đối tượng cần phân tích trong môi trường xung quanh có sự thay đổi thì ít nhất một trong bốn yếu tố cũng có sự ảnh hưởng. Bằng cách đo sự thay đổi tín hiệu ánh sáng, có thể thu được thông tin hữu ích về sự thay đổi của đối tượng cần đo trong môi trường xung quanh. Do đó, hiệu quả của cảm biến sợi quang phụ thuộc vào khả năng chuyển đổi các đại lượng đo thành các yếu tố của tín hiệu ánh sáng một cách đáng tin cậy và chính xác. Dựa trên kỹ thuật điều chế thì cảm biến quang sợi có thể được phân làm 4 loại như sau:

+ *Cảm biến quang sợi theo kỹ thuật điều chế pha*: Cảm biến quang sợi sử dụng kỹ thuật điều chế pha là cảm biến sử dụng những thay đổi pha của tín hiệu ánh sáng để phân tích. Cảm biến điều chế pha thường sử dụng giao thoa kế và phân tích tín hiệu đầu ra bằng cách so sánh pha của tín hiệu nhận được với tín hiệu tham chiếu. Nói chung, cảm biến loại này sử dụng nguồn sáng kết hợp như chùm ánh sáng laser với hệ giao thoa sử dụng sợi quang. Ưu điểm của cảm biến dựa trên kỹ thuật điều chế pha quang là có độ nhạy cao và có độ phân giải rất cao. Điều chế pha thường được quan sát thông qua hiện tượng giao thoa ánh sáng xảy ra bởi sự kết hợp của ánh sáng trong sợi quang có chứa phần tử cảm biến với ánh sáng trong sợi quang tham chiếu. Trong giao thoa kế, ánh sáng bị tách thành hai chùm, trong đó một chùm tiếp xúc với hoạt động của đại lượng đo và trải qua sự thay đổi pha và chùm còn lại bị cô lập khỏi môi trường cảm biến và được sử dụng làm tham chiếu. Khi các chùm được kết hợp lại thì sẽ xảy ra hiện tượng giao thoa ánh sáng. Các cảm biến sử dụng hệ giao thoa này có ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực khoa học và kỹ thuật và các nguyên lý giao thoa thường được sử dụng như giao thoa Sagnac, giao thoa Mach-Zehnder, giao thoa Michelson và Fabry-Perot, hay sự phân cực và giao thoa kế dựa trên cách tử. Cảm biến sử dụng giao thoa Mach-Zehnder là cảm biến điều chế pha được sử dụng phổ biến nhất, các cảm biến này điều chế theo pha tùy

thuộc vào sự thay đổi chiều dài của một nhánh giao thoa hoặc sự thay đổi chiết suất trong một nhánh giao thoa, hoặc cả hai.

+ *Cảm biến quang sợi theo kỹ thuật điều chế phân cực*: Cảm biến quang sợi dựa trên kỹ thuật điều biến phân cực được thực hiện bằng cách giám sát sự thay đổi trong trạng thái phân cực đầu ra để có thể xác nhận được đại lượng cần đo biến đổi trong môi trường. Các hiện tượng vật lý ảnh hưởng đến trạng thái phân cực của ánh sáng, như là quay Faraday, hiệu ứng điện tích, hiệu ứng điện quang và hiệu ứng quang đàn hồi. Các loại cảm biến quang sợi dựa trên kỹ thuật điều biến phân cực có thể được sử dụng như cảm biến từ trường, điện trường, nhiệt độ và các chất hóa học dựa trên hiệu ứng phân cực.

+ *Cảm biến quang sợi theo kỹ thuật điều chế bước sóng*: Cảm biến quang sợi sử dụng kỹ thuật điều biến theo bước sóng sử dụng sự dịch chuyển của bước sóng tín hiệu quang đầu ra để phân tích thông số đại lượng cần đo. Cảm biến quang sợi điều biến theo bước sóng có cấu trúc đơn giản và thường được sử dụng ánh sáng từ nguồn có băng tần rộng được phát vào từ một cửa sợi quang và sự biến đổi của đại lượng cần đo được giám sát theo sự thay đổi bước sóng của phổ phản xạ hoặc truyền qua. Một trong những cảm biến điều biến theo bước sóng được quan tâm nhiều nhất là những cảm biến quang sợi dựa trên FBG, và sẽ được bàn luận trong phần tiếp theo của nghiên cứu này.

+ *Cảm biến quang sợi theo kỹ thuật điều chế cường độ*: Trong FOS được điều biến cường độ, đại lượng đo điều chỉnh cường độ của ánh sáng truyền qua sợi quang và những biến thể này trong ánh sáng đầu ra được đo bằng cách sử dụng một máy dò thích hợp. Các phép đo công suất quang dễ dàng hơn các phép đo các tính chất quang học phức tạp như dịch chuyển bước sóng, phân cực giao thoa trạng thái hoặc pha. Các cơ chế khác nhau như truyền dẫn, phản xạ, vi uốn cong, hoặc các hiện tượng khác như hấp thụ, tán xạ hoặc huỳnh quang có thể liên quan đến hiện tượng mất ánh sáng. Tùy thuộc vào cơ chế nào thay đổi cường độ của tín hiệu, có thể có nhiều loại kiến trúc khác nhau cho các cảm biến này. Cảm biến phản xạ dựa trên cường độ sợi quang đại diện cho một trong những cảm biến ban đầu, đơn giản và có thể là được sử dụng rộng rãi nhất. Cường độ cảm biến dựa trên yêu cầu nhiều ánh sáng hơn và do đó thường sử dụng sợi lõi lớn đa mode. Sự phổ biến của các cảm biến này liên quan đến cấu hình đơn giản, chi phí chế tạo thấp, khả năng được

ghép kênh, độ bền và tính linh hoạt vì không yêu cầu các thành phần hoặc sợi đặc biệt ngoại trừ một nguồn quang ổn định, bộ phận phát hiện và xử lý tín hiệu ảnh hợp lý. Tuy nhiên, bằng cách thêm các thành phần phù hợp vào kiến trúc của các cảm biến này, hiệu suất có thể được nâng cao và khả năng cảm nhận ở nhiều điểm. Cảm biến sợi quang dựa trên cường độ có một loạt các hạn chế do tổn hao thay đổi trong hệ thống không liên quan đến hiệu ứng môi trường cần đo. Các nguồn lỗi tiềm ẩn bao gồm suy hao thay đổi do các đầu nối và mối nối, suy hao do uốn vĩ mô, suy hao do uốn vĩ mô, suy giảm chất lượng của sợi quang và lệch nguồn sáng và đầu dò. Sự thay đổi về cường độ của nguồn sáng cũng có thể dẫn đến kết quả đọc sai, trừ khi một hệ thống tham chiếu được sử dụng. FOS được điều chế cường độ có thể được tìm thấy trong nhiều cấu hình bên trong và bên ngoài.

Các cảm biến cường độ về cơ bản là đơn giản trong việc xây dựng và xử lý, trong khi các cảm biến giao thoa kế thì khá phức tạp trong thiết kế và xử lý nhưng cung cấp độ nhạy và độ phân giải tốt hơn so với cảm biến điều chế cường độ.

1.2.2. Những thông số đánh giá chất lượng của cảm biến

Ưu và nhược điểm, độ tin cậy của bất kỳ cảm biến nào cũng có thể được đánh giá thông qua các thông số của cảm biến được mô tả như sau:

**** Độ nhạy (Sensitivity):***

Độ nhạy của cảm biến được định nghĩa là sự thay đổi của đối tượng phân tích có thể đo lường được trong tín hiệu cảm biến đầu ra. Trong trường hợp cảm biến quang hóa dựa trên nền sợi quang kiểm soát theo bước sóng tín hiệu quang thì độ nhạy được xác định là thay đổi bước sóng cộng hưởng để thay đổi đơn vị chiết suất, hoặc nồng độ của chất phân tích. Độ nhạy cao và tuyến tính trong phạm vi hoạt động của cảm biến luôn được mong đợi. Độ nhạy cũng phụ thuộc vào môi trường và cũng rất quan trọng đối với phương pháp chế tạo. Cảm biến chiết suất sợi quang, độ nhạy có thể được tính như sau:

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n} \frac{nm}{RIU} \quad (1.15)$$

trong đó $\Delta\lambda$ là sự thay đổi bước sóng cộng hưởng đối với sự thay đổi chiết suất Δn của môi trường xung quanh đầu dò, RIU là tên viết tắt của đơn vị chỉ số chiết suất (RIU: refractive index unit).

*** Giới hạn phát hiện (LOD: Limit of detection):**

Giới hạn phát hiện của cảm biến có thể được định nghĩa là đơn vị tối thiểu để phát hiện được của chất phân tích bởi cảm biến.

$$\text{LOD} = \frac{3s_D}{m} \quad (1.16)$$

trong đó m là hệ số góc hay là độ dốc của đường chuẩn của cảm biến, s_D là độ lệch chuẩn của cảm biến và được xác định theo công thức sau:

$$s_D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1.17)$$

ở đây x_i là sai số của mẫu đo thứ i , \bar{x} là giá trị sai số trung bình của cảm biến.

*** Độ chính xác (Accuracy):**

Độ chính xác của cảm biến cho biết khả năng có thể phát hiện chất phân tích với nồng độ chính xác ở một mức nào đó. Đó cũng là sự sai khác về nồng độ của chất phân tích được phát hiện so với các kỹ thuật được công nhận chuẩn.

*** Độ lặp lại (Repeatability):**

Độ lặp lại của cảm biến là khi đo nhiều lần trên một cảm biến có thể cho kết quả tương tự với cùng một chất phân tích hoặc môi trường. Tất cả các cảm biến đều mong muốn có độ lặp lại tốt và tuổi thọ cao.

*** Độ tái lập (Reproducibility):**

Các cảm biến được chế tạo cùng một phương pháp thực hiện phân tích cho một chất phân tích cụ thể có kết quả giống nhau thì được gọi là khả năng tái tạo. Các đầu dò cảm biến khác nhau của cùng một cảm biến phải cung cấp khả năng tái tạo tốt. Hơn nữa, các cảm biến cho kết quả giống nhau cho dù các thử nghiệm có được thực hiện sau một khoảng thời gian dài hoặc tại các địa điểm đo khác nhau và được thực hiện bởi người đo khác nhau. Độ lặp lại khác độ tái lập; độ lặp lại thuộc về quá trình thực hiện các phép đo của một cảm biến cho chất phân tích trong một khoảng thời gian ngắn và có kết quả tương tự.

*** Thời gian đáp ứng (Response time):**

Thời gian đáp ứng của cảm biến được định nghĩa là thời gian thực hiện phân tích của cảm biến để tạo ra tín hiệu đầu ra ổn định có thể đo được. Cảm biến dựa

trên sợi quang được thực hiện đo rất nhanh (thời gian đáp ứng thấp) và do đó có thể được sử dụng để theo dõi theo thời gian thực.

*** Độ tuyến tính (Linearity):**

Một cảm biến tốt phải có đường chuẩn là tuyến tính. Độ tuyến tính của cảm biến là tỉ lệ hiệu đầu ra tỷ lệ thuận với nồng độ chất phân tích trong toàn bộ dải đo của cảm biến, tức là, độ dốc đường cong của tín hiệu đầu ra so với thông số chất phân tích đầu vào là một hằng số.

*** Dải đo (Range):**

Dải đo của cảm biến là phạm vi giữa giới hạn phát hiện cho đến nồng độ tối đa có thể được đo bằng cảm biến. Nó là một đặc tính của một đầu dò cảm biến, tuy nhiên, dải đo của cảm biến phụ thuộc vào thiết bị phân tích được sử dụng để đo tín hiệu cảm biến đầu ra. Vì vậy, trong một số trường hợp, dải đo của cảm biến bị giới hạn bởi phạm vi hoạt động của thiết bị phân tích. Về cơ bản, các cảm biến không thể hoạt động ngoài phạm vi hoạt động của chúng.

*** Độ phân giải (Resolution):**

Độ phân giải của cảm biến được định nghĩa là khả năng cảm biến có thể quan sát được sự thay đổi nhỏ nhất của đối tượng đo (chất phân tích). Độ phân giải thường không phụ thuộc đặc tính của đầu dò cảm biến nhưng phụ thuộc rất lớn vào thiết bị phân tích. Độ phân giải của thiết bị phân tích càng lớn thì độ phân giải của cảm biến càng cao. Trong trường hợp cảm biến quang phổ, độ phân giải của cảm biến thường được xác định bởi độ phân giải của thiết bị quang phổ kế và do đó độ phân giải của cảm biến bị giới hạn bởi độ phân giải của thiết bị phân tích.

*** Nhiễu (Noise):**

Nhiễu của cảm biến được định nghĩa là một tín hiệu ngẫu nhiên trong tín hiệu đầu ra của cảm biến mà không mang thông tin. Tín hiệu nhiễu có thể xảy ra trong tín hiệu đầu ra mà không có bất kỳ tín hiệu đầu vào, nguyên nhân có thể do điều kiện môi trường nào đó gây ra và không có sự lặp lại. Để có các phép đo tốt, tín hiệu nhiễu thường luôn phải ở mức tối thiểu vì nó có thể làm sai lệch kết quả tín hiệu đầu ra.

*** Hệ số phẩm chất (FOM: figure of merit):**

Hệ số phẩm chất của một cảm biến được định nghĩa là tỷ lệ giữa độ nhạy của cảm biến và độ bán rộng quang phổ (FWHM) của tín hiệu cảm biến. Cảm biến lý tưởng là có độ bán rộng phổ ở mức tối thiểu và độ nhạy cao.

*** Tính chọn lọc hoặc tính đặc hiệu (Selectivity/specificity):**

Tính chọn lọc/đặc hiệu của cảm biến là khả năng xác định có chọn lọc nồng độ chất phân tích trong môi trường phức tạp. Ví dụ, trong trường hợp của cảm biến glucose có thể chỉ phản hồi tín hiệu với phân tử glucose mà không bị can thiệp từ các phân tử khác trong máu, như là huyết tương, cholesterol, triglyceride, v.v. Hơn nữa, cảm biến có thể phản hồi cho một nhóm chất phân tích có độ đặc trưng riêng. Ví dụ, một cảm biến hợp chất phenolic có thể phát hiện nồng độ của các hợp chất phenolic mặc dù độ nhạy không thể giống nhau đối với tất cả các hợp chất phenolic.

1.3. Sợi quang trong ứng dụng cảm biến quang-hóa

Sợi quang được coi là một trong những phát minh quan trọng nhất của thế kỷ XX, theo đề xuất của nhóm nhà khoa học Kao và Hockham, sau đó rất nhanh sợi quang đã trở thành phương tiện truyền dẫn quan trọng nhất để phân phối sóng ánh sáng, và đã cách mạng hóa trong lĩnh vực truyền thông hiện đại. Giải Nobel Vật lý năm 2009 đã được trao cho nhóm nhà khoa học Kao về việc đề xuất sử dụng sợi quang học để truyền dữ liệu. Bên cạnh đó, ứng dụng của truyền sáng trong quang sợi trong lĩnh vực nội soi cũng đã đem lại nhiều thành tựu to lớn cho y học. Gần đây, cảm biến sợi quang cũng đang được nghiên cứu phát triển bởi chúng được thừa hưởng nhiều những công nghệ đã phát triển vượt bậc mà ngành quang điện tử và truyền thông sợi quang đạt được, và cũng đạt được nhiều thành tựu có tác động tốt trong xã hội như là cảm biến đo nhiệt độ trong môi trường đặc biệt, hay kiểm soát an toàn trong các công trình xây dựng, hàng không vũ trụ, ô tô, các công trình giao thông, cơ khí, điện, hạt nhân, y sinh và hóa học [18-21].

1.3.1. Cảm biến quang sợi dựa trên kỹ thuật sóng trường gần

Cảm biến quang hóa quang sợi thường được cấu tạo từ sợi quang. Do sợi quang thường có cấu trúc lõi-vỏ nên ánh sáng truyền trong sợi quang không tương tác với môi trường ngoài. Khi mode dẫn sáng chính trong sợi quang tương tác trực tiếp với môi trường ngoài thì sinh ra sự tương tác của chất phân tích với hiệu ứng trường gần của ánh sáng truyền trong sợi quang, hiệu ứng trường gần này có độ sâu

thâm nhập vào chất phân tích từ mười đến vài trăm nanomet [22-29]. Cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên hiệu ứng sóng trường gần hiện đang rất được quan tâm và phát triển mạnh mẽ vì tiềm năng và những lợi thế của chúng. Tuy nhiên chúng cũng phải đối mặt với những thách thức liên quan đến độ nhạy, độ chọn lọc, thời gian phục hồi và giới hạn phát hiện. Các đặc tính này gần đây cũng được khắc phục bởi sự kết hợp chặt chẽ của vùng dẫn sáng chính sợi quang (lõi sợi) và lớp phủ màng nhạy chức năng, để nâng cao độ nhạy và tính chọn lọc và hạ thấp LOD của cảm biến sợi quang [30-32].

Trong cảm biến quang hóa sợi quang, sợi quang vừa có chức năng truyền dẫn tín hiệu ánh sáng vừa có chức năng cảm biến. Ở những vùng cảm biến, mode dẫn chính trong sợi quang tương tác trực tiếp với môi trường phân tích và xảy ra sự phản xạ. Tại mỗi điểm phản xạ có một sóng trường gần được tạo ra tại giao diện bề mặt sợi quang-môi trường phân tích. Nguyên tắc hoạt động của các cảm biến này dựa trên sự tương tác giữa sóng trường gần và chất phân tích hoặc vật liệu màng nhạy chức năng. Do vậy, các loại cấu trúc sợi quang vùng cảm biến (đầu dò cảm biến) cũng ảnh hưởng lớn đến kết quả hoạt động của cảm biến và tùy theo mục đích sử dụng đã có nhiều loại cấu trúc đầu dò được quan tâm như là cấu trúc sợi quang không lớp vỏ hay bị ăn mòn lớp vỏ, cấu trúc sợi quang được mài lớp vỏ dạng hình chữ D, cấu trúc hình chữ U, cấu trúc vuốt nhọn...trong đó, cấu trúc bị ăn mòn lớp vỏ và cấu trúc sợi quang được mài lớp vỏ dạng hình chữ D đặc biệt được quan tâm bởi có hiệu quả trong việc sử dụng.

*** Cảm biến quang hóa sợi quang bị ăn mòn lớp vỏ:**

Cảm biến quang hóa có thể sử dụng đoạn sợi quang bị ăn mòn lớp vỏ làm vùng cảm biến. Khi đó, vùng cảm biến sinh ra sự biến đổi của sóng trường gần tại bề mặt sợi quang và môi trường phân tích. Sự tương tác giữa sóng trường gần và hóa chất cần phân tích dẫn đến sóng trường gần bị hấp thụ bởi các hóa chất, như chỉ trong hình 1.4. Điều này dẫn đến sự thay đổi của cường độ của tín hiệu quang đầu ra như là một hàm các tính chất quang học của môi trường hấp thụ. Định luật Lambert-Beer có thể mô tả sự truyền ánh sáng thông qua môi trường hấp thụ [32]:

$$I_{out} = I_{in} e^{-\xi(n)L} \quad (1.18)$$

$$\xi(n) = \frac{n\tau\lambda}{2r\pi(n_r^2 - n^2)} \cos\theta_i \cot\theta_i \quad (1.19)$$

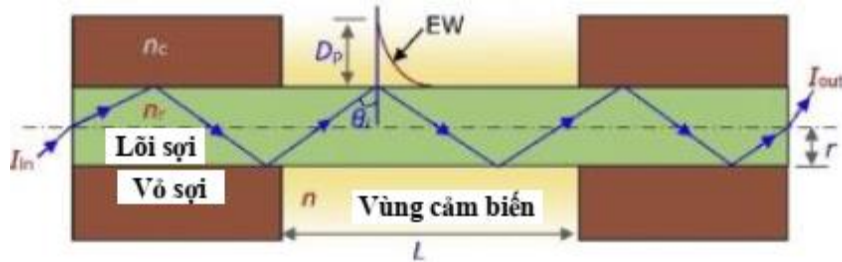
trong đó: I_{in} là cường độ của ánh sáng tới, I_{out} là cường độ của ánh sáng đầu ra, L là chiều dài của vùng sợi quang bị ăn mòn lớp vỏ, $\xi(n)$ là hệ số phân rã của sóng trường gần vào trong môi trường, n là chiết suất của môi trường xung quanh, τ là hệ số phân rã khối của chất phân tích, λ là bước sóng của ánh sáng bên ngoài ghép vào sợi quang, r là bán kính của sợi quang trong vùng bị ăn mòn lớp vỏ, n_r là chiết suất của lõi sợi quang có bán kính r và θ_i là góc tới của tia sáng tại mặt giao diện lõi sợi quang và môi trường.

Đối với vùng sợi quang bị ăn mòn lớp vỏ có bề mặt nhẵn, nếu góc tới θ_i lớn hơn so với góc tới hạn thì cho phản xạ toàn phần tại mặt giao diện lõi sợi quang và môi trường θ_c , độ sâu thâm nhập hiệu dụng (D_p) và chiều dài quang học (chiều dài) tại mặt giao diện lõi sợi quang và môi trường phân rã theo cấp số nhân, và có thể được biểu thị qua phương trình toán học [32]:

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi(n_r^2 \sin^2 \theta_i - n^2)^{1/2}} \quad (1.20)$$

$$L_{ew} = N \frac{2D_p}{\tan \theta_L} = \frac{L\lambda}{2\pi r \tan \theta_i [n_r^2 \sin^2 \theta_i - n^2]^{1/2} \tan \left[\arcsin \left(\frac{n}{n_r} \sin \theta_i \right) \right]} \quad (1.21)$$

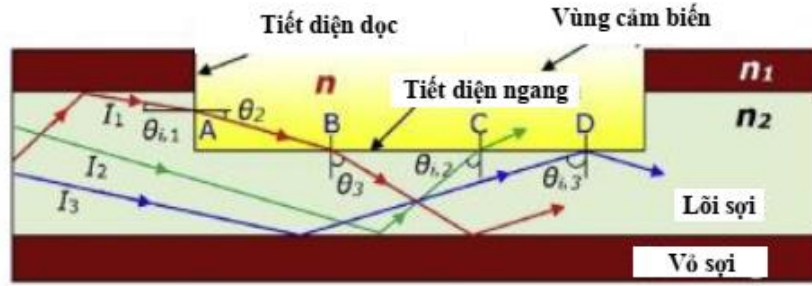
Phương trình (1.19) - (1.21) cho thấy độ nhạy của sự hấp thụ của cảm biến quang hóa dựa trên cơ sở sợi quang bị ăn mòn lớp vỏ bị ảnh hưởng bởi các thông số thiết kế vùng cảm biến như: L , r , θ_i , n_r và λ .



Hình 1.6. Cấu trúc và nguyên lý của đầu dò cảm biến sợi quang ăn mòn lớp vỏ.

*** Cảm biến quang hóa sợi quang được mài mòn lớp vỏ dạng chữ D:**

Cảm biến quang hóa dựa trên sợi dạng hình chữ D có vùng cảm biến hình chữ D được tạo ra bởi việc mài mòn để loại bỏ một phần của lớp vỏ và thậm chí cả lõi sợi ở một bên của sợi quang, như thể hiện trong hình 1.5.



Hình 1.7. Cấu trúc và nguyên lý của đầu dò cảm biến sợi quang dạng chữ D.

Nguyên lý truyền ánh sáng trong vùng cảm biến hình chữ D có thể được chia thành ba loại như sau:

(1) Tia sáng tới I_1 truyền đến bề mặt của mặt cắt ngang tại điểm A.

(2) Tia sáng tới I_2 truyền đến mặt giao diện giữa môi trường phân tích và lõi sợi quang và sau đó đi vào môi trường phân tích tại điểm C thông qua hiện tượng khúc xạ ánh sáng, vì loại tia sáng này tại mặt phân cách không đủ điều kiện để xảy ra phản xạ toàn phần, tức là $\theta_{i,2} < \theta_c$.

(3) Tia sáng tới I_3 truyền đến mặt giao diện giữa môi trường phân tích và lõi sợi quang và sau đó đi vào lõi sợi quang thông qua hiện tượng phản xạ toàn phần tại điểm D vì nó thỏa mãn điều kiện $\theta_{i,3} \geq \theta_c$.

Đối với tia sáng I_1 , bằng phương pháp áp dụng định luật khúc xạ Snell's thì góc tới tại giao diện môi trường phân tích với lõi sợi quang được biểu thị là hàm của góc tia sáng ($U_{i,0}$) ở đầu vào của sợi quang. Do đó, góc $\theta_{i,1}$ được biểu thị bằng:

$$\theta_{i,1} = \arcsin\left(\frac{n_0}{n_2} \sin U_{i,0}\right) \quad (1.22)$$

trong đó, n_0 là chiết suất của không khí và n_2 là chiết suất của lõi sợi quang.

Như vậy, θ_3 tại mặt giao diện giữa môi trường phân tích và lõi sợi quang có thể được biểu thị như [17]:

$$\theta_3 = \arcsin\left\{\frac{n}{n_2} \cos\left[\arcsin\left(\frac{n_0}{n} \sin U_{i,0}\right)\right]\right\} \quad (1.23)$$

Hơn nữa đối với sợi quang hình chữ D, số mode dẫn trong sợi quang tỷ lệ với bình phương của tần số chuẩn hóa của sợi quang được thể hiện qua tham số V. Tham số V của sợi quang hình chữ D có thể được viết là:

$$V = \frac{\pi r_1}{\lambda} \sqrt{n_2^2 - n^2} \quad (1.24)$$

trong đó, r_1 là đường kính của sợi quang vùng hình chữ D.

Từ phương trình (1.23) và (1.24) chỉ ra rằng độ nhạy của cảm biến quang hóa dựa trên sợi dạng hình chữ D có thể được điều khiển bởi ba yếu tố sau: Một là các chùm sáng được ghép nối từ bề mặt của mặt cắt ngang như là tia I_1 . Sự suy giảm của sóng trường gần và suy giảm số mode truyền dẫn từ tia sáng I_2 và I_3 , trong sợi quang. Đặc biệt, đối với một môi trường phân tích đã cho, sự suy giảm của sóng trường gần được xác định bởi độ sâu thâm nhập và số phản xạ toàn phần trên bề mặt của vùng cảm biến. Đối với phương trình (1.23), bằng phương pháp áp dụng phương trình đạo hàm riêng thì mối quan hệ giữa sự thay đổi nhỏ của chiết suất n và sự thay đổi của góc θ_3 có thể được biểu thị như sau [22]:

$$\Delta\theta_3 = \frac{\cos\left[\arcsin\left(\frac{n_0}{n}\sin U_{i,0}\right)\right] + \frac{n_0^2}{n^2\sqrt{1-\left(\frac{n_0}{n}\sin U_{i,0}\right)^2}}\sin^2 U_{i,0}}{\sqrt{n_2^2 - \left\{n\cos\left[\arcsin\left(\frac{n_0}{n}\sin U_{i,0}\right)\right]\right\}^2}}\Delta n \quad (1.25)$$

Phương trình (1.25) chỉ ra rằng θ_3 tăng theo n , có nghĩa là nhiều tia sáng loại I_1 sẽ được ghép vào sợi quang và liên tục truyền dọc theo sợi quang và sẽ làm tăng cường độ ánh sáng đầu ra của sợi quang.

Trong Hình 1.5, độ sâu thâm nhập D_P của sóng trường gần từ tia sáng I_3 với $\theta_{i,3} > \theta_c$ được biểu thị:

$$D_P = \lambda(2\pi)^{-1} \left\{ n_2^2 \cos^2 \left[\arcsin \left(\frac{n_0}{n_2} \sin U_{i,3} \right) \right] - n^2 \right\}^{-1/2} \quad (1.26)$$

trong đó, $U_{i,3}$ là góc của tia sáng I_3 tại đầu vào của sợi quang và nằm trong khoảng từ 0 đến U_{max} . Do đó, đối với phản ánh sáng trong sợi quang, một sự thay đổi nhỏ của chiết suất n có thể gây ra sự thay đổi tương ứng của D_P như sau:

$$\Delta D_P = \lambda(\pi)^{-1} \left\{ n_2^2 \cos^2 \left[\arcsin \left(\frac{n_0}{n_2} \sin U_{i,3} \right) \right] - n^2 \right\}^{-3/2} \Delta n \quad (1.27)$$

Phương trình (1.27) cho thấy rằng độ sâu thâm nhập của sóng trường gần tăng lên theo chiết suất n , nghĩa là cường độ ánh sáng đầu ra của cảm biến, bắt nguồn từ tia sáng I_3 , giảm với sự gia tăng của chiết suất n .

Trong hình 1.5, số phản xạ N của tia sáng I_3 vào trong vùng cảm biến có thể được biểu thị:

$$N = \frac{L}{l} = \frac{L}{2r_1 \cos \arcsin \left(\frac{n_0}{n_2} \sin U_{i,3} \right)} \quad (1.28)$$

Mặc dù số phản xạ toàn phần là không thay đổi theo chiết suất n , nhưng sự suy giảm của sóng trường gần tăng theo N .

Từ phương trình (1.24), mối quan hệ giữa một sự thay đổi nhỏ của chiết suất n và sự thay đổi của tham số V có thể là được thể hiện:

$$\Delta V = -\pi r_1 n (\lambda)^{-1} (n_2^2 - n^2)^{-1/2} \Delta n \quad (1.29)$$

Phương trình (1.29) cho thấy rằng tham số V giảm với sự gia tăng của chiết suất n , tức là, số mode truyền dẫn trong sợi quang giảm với sự gia tăng của chiết suất n . Điều này có nghĩa cường độ của ánh sáng đầu ra bắt nguồn từ tia sáng I_2 và I_3 giảm khi gia tăng chiết suất n . Từ phương trình (1.25) - (1.29) và như minh họa trong Hình 1.5 thì các tia sáng I_2 và I_3 cung cấp có đóng góp tích cực cho cảm biến, trong khi tia sáng I_1 lại tạo ra đóng góp tiêu cực.

1.3.2. Một số loại cảm biến quang-hóa sợi quang dựa trên kỹ thuật sóng trường gần

Cảm biến quang hóa quang sợi dựa trên kỹ thuật sóng trường gần được nghiên cứu phát triển với nhiều phương thức tiếp cận đa dạng. Trong đó, các cảm biến quang hóa quang sợi hoạt động thông qua sự thay đổi chiết suất được phát triển rất rộng rãi với nhiều cấu trúc khác nhau như là cấu trúc cảm biến SMS [33], cảm biến quang sợi với các cấu trúc giao thoa như cấu trúc giao thoa Mach-Zehnder [34], cảm biến quang sợi có phủ các lớp chức năng kim loại dựa trên hiệu ứng cộng hưởng plasmonic bề mặt (SPR: surface plasmonic resonance) [35-42], và các cảm biến quang sợi dựa trên phần tử quang sợi đặc biệt như là cách tử Bragg trong sợi quang (FBG: fiber Bragg grating) [43-45], cách tử có chu kỳ dài (LPG: long period grating) [46], cách tử Bragg nghiêng (TFBG: tilted fiber Bragg grating), sợi quang có cấu trúc hai lõi dẫn sáng (twin-core fiber) [47], sợi quang có cấu trúc tinh thể quang tử (PCF: photonic crystal fiber) [48-51].... Trong đó, cảm biến quang sợi dựa trên phần tử FBG đang được đánh giá rất cao bởi tính chính xác và tính lặp lại của nó. Phần tử này được “ghi” trong lõi sợi nhạy quang đơn mode bằng phương pháp giao thoa chùm laser UV và hoạt động dựa trên nguyên lý phản xạ Bragg:

$$\Lambda = \frac{\lambda_B}{2n_{eff} \sin \theta} \quad (1.30)$$

trong đó: Λ là chu kỳ cách tử, n_{eff} là chiết suất hiệu dụng của sợi quang trong vùng cách tử, λ_B là bước sóng phản xạ Bragg và θ là góc của chùm tia tới cách tử.

Thông thường cách tử FBG không chịu tác động bởi sự thay đổi chiết suất của môi trường bên ngoài do lớp lõi có cấu trúc cách tử được ngăn cách với môi trường bằng lớp vỏ thủy tinh silica. Do vậy, để cách tử FBG chịu tác động bởi sự thay đổi chiết suất của môi trường bên ngoài, thì vùng lớp vỏ thủy tinh silica của sợi quang có cấu trúc cách tử Bragg phải được loại bỏ để vùng lõi sợi quang có cấu trúc cách tử Bragg sẽ tiếp xúc trực tiếp với môi trường. Khi đó mode dẫn sáng chính trong lõi sợi quang sẽ tương tác với môi trường ngoài bởi hiệu ứng trường gần (evanescent) và tính vật lý của hiện tượng này được giải thích bằng áp dụng các phương trình Maxwell khi ánh sáng truyền tới mặt tiếp xúc giữa hai lớp điện môi, và được tính bằng công thức [52-57]:

$$d_p = \frac{\lambda_0}{2\pi\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta_i - n_2^2}} \quad (1.31)$$

trong đó: d_p là độ thâm xuyên của trường evanescent vào môi trường ngoài, λ_0 bước sóng của ánh sáng truyền trong sợi quang, θ_i là góc tới của chùm sáng đến bề mặt tiếp giáp giữa lõi sợi quang và môi trường ngoài, n_1 và n_2 là chỉ số chiết suất của lõi sợi quang và môi trường ngoài.

Đặc trưng phổ phản xạ của FBG sẽ bị biến đổi do tác động của chiết suất môi trường ngoài gây ra sự thay đổi chiết suất hiệu dụng của cách tử FBG và được tính bằng công thức:

$$n_{eff}^2 = n_1^2 - \left\{ \frac{1 + \sqrt{2}}{1 + \left[4 + 4k_0^4 r^4 (n_1^2 - n_2^2)^2 \right]^{\frac{1}{4}}} \right\}^2 (n_1^2 - n_2^2) \quad (1.32)$$

trong đó: r được ký hiệu là đường kính của sợi sau khi ăn mòn, k_0 là số mode truyền dẫn, n_1 và n_2 là ký hiệu chiết suất của lõi sợi quang và môi trường ngoài.

Các loại cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên thông số chiết suất này có nguyên lý hoạt động đơn giản, độ tin cậy cao nhưng tính chọn lọc cũng đang cần

nghiên cứu phát triển. Có nhiều công trình nghiên cứu để giải quyết vấn đề này bằng các kỹ thuật chức năng hóa bề mặt (gọi chung là các chất “đánh dấu”) các đầu dò cảm biến để tăng cường tính chọn lọc của cảm biến. Thông thường người ta sử dụng kỹ thuật phủ lên vùng tích cực của cảm biến một màng nhạy có khả năng hấp thụ hoặc liên kết một cách có chọn lọc với phân tử của chất cần phân tích [58-65].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất việc nghiên cứu chế tạo cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên FBG và tích hợp đầu dò cảm biến D-FBG vào laser quang sợi có cấu trúc gương vòng để cải thiện độ nhạy của cảm biến chiết suất.

KẾT LUẬN CHƯƠNG 1

1. Trong chương này, tôi đã đi tìm hiểu về khái niệm sợi quang là cấu trúc hình trụ gồm hai lớp thủy tinh lõi/vỏ với chiết suất lõi lớn hơn vỏ của sợi quang. Sợi quang có vai trò truyền dẫn ánh sáng dựa vào hiệu ứng phản xạ toàn phần nội theo định luật Snell xảy trên biên phân cách lõi vỏ làm cho ánh sáng bị giam giữ hoàn toàn và do đó truyền đi trong sợi quang với tổn hao rất thấp.

2. Tôi đã tìm hiểu về khái niệm cảm biến quang sợi là một phương tiện mà qua đó một đại lượng vật lý, hóa học, sinh học hoặc các đại lượng đo khác tương tác với ánh sáng được dẫn trong sợi quang hoặc được dẫn đến vùng tương tác bằng sợi quang để tạo ra tín hiệu liên quan đến tham số cần quan tâm. Cảm biến quang sợi được phát triển trong nhiều ứng dụng khác nhau do có nhiều tính năng ưu việt như kích thước nhỏ, không nhạy cảm với nhiễu điện từ trường, có độ nhạy cao, băng thông rộng, có khả năng phân tích hệ thống, kiểm soát từ xa, và có khả năng hoạt động trong các môi trường đặc biệt.

3. Tôi đã tìm hiểu về cảm biến quang hóa sợi quang sử dụng kỹ thuật hiệu ứng trường gần dựa trên FBG sau khi loại bỏ lớp vỏ thủy tinh có thể sử dụng làm cảm biến quang hóa. Khi đó mode dẫn sáng chính trong lõi sợi quang sẽ tương tác với môi trường phân tích thông qua hiệu ứng trường gần. Sự tương tác này làm thay đổi chiết suất hiệu dụng dẫn đến sự thay đổi các đặc trưng phổ của FBG như cường độ, bước sóng. Đỉnh phổ phản xạ của FBG có cường độ lớn, độ bán rộng hẹp do vậy tín hiệu của cảm biến quang hóa dựa trên FBG có độ tin cậy cao, truyền đi xa và có khả năng ghép được nhiều kênh.

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.

2.1. Cảm biến quang-hóa dựa trên FBG

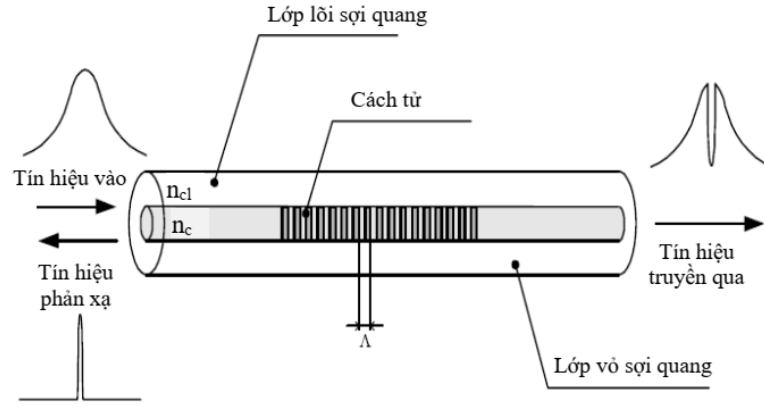
Cảm biến quang học dựa trên FBG đã thu hút sự chú ý ngay từ khi cách tử được chế tạo thành công. FBG không chỉ là một phần tử quan trọng trong hệ thống thông tin quang sợi mà còn được nghiên cứu trong lĩnh vực cảm biến quang do các đặc tính ưu việt của chúng như là: FBG được ghi trực tiếp vào sợi quang nên có trọng lượng và kích thước nhỏ gọn và tương thích với nhiều trường hợp mà các đầu dò có đường kính nhỏ, và có thể được sản xuất hàng loạt với chi phí thấp, tiêu thụ điện năng thấp, chống nhiễu điện từ, và đặc biệt có khả năng ghép kênh phân chia theo bước sóng (WDM), ghép kênh phân chia theo không gian (SDM), ghép kênh phân chia theo thời gian (TDM), cảm biến FBG được thiết kế đơn điểm hoặc thành một dãy điểm với chi phí rẻ. FBG được sử dụng làm cảm biến có khả năng đo được các thông số như sức căng, nhiệt độ, áp suất, hóa học hay sinh học và nhiều thông số khác [66-69]. Với sự thay đổi bước sóng và cường độ của tín hiệu phản xạ FBG theo các thông số cần phân tích và được giải điều chế bằng nhiều kỹ thuật khác nhau hoặc thông dụng là sử dụng thiết bị phân tích phổ chuyên dụng cho sợi quang (Optical Spectrum Analyser: OSA). Gần đây, cảm biến FBG trở thành một thiết bị lý tưởng được áp dụng cho nhiều các ứng dụng cảm biến khác nhau trong nhiều lĩnh vực công nghiệp.

2.1.1. Tổng quan về FBG

Khám phá quan trọng về tính nhạy sáng trong sợi quang đã dẫn đến phát triển một lĩnh vực mới của các linh kiện trong sợi được gọi là cách tử quang sợi. Độ nhạy sáng được đề cập đến gây ra sự thay đổi của chiết suất trong lõi sợi quang khi được chiếu sáng bởi ánh sáng có bước sóng và cường độ đặc trưng tùy thuộc vào lõi vật liệu. Cách tử Bragg trong quang sợi (FBG) được hình thành bởi sự thay đổi tuần hoàn của chiết suất trong lõi sợi quang theo một chu kỳ xác định. Sự thay đổi chiết suất này thường được tạo ra bằng cách phơi sáng lõi sợi quang dưới ánh sáng UV ở chế độ giao thoa với cường độ năng lượng lớn. Sự chế tạo các cấu trúc cách tử trong sợi quang lần đầu tiên được Hill và các đồng nghiệp chứng minh vào năm 1978 tại Trung tâm Nghiên cứu truyền thông (CRC) ở Ottawa, Ontario, Canada [70]. Trong công việc đột phá, họ đã phóng laser Argon-ion cường độ cao (488 nm) vào sợi quang pha tạp germani và quan sát thấy sau một khoảng thời gian phơi sáng, các phép đo quang phổ được thực hiện và xác nhận rằng một bộ lọc cách tử Bragg băng hẹp đã được tạo ra trong khu vực phơi sáng. Đây là sự khởi đầu của một cuộc cách mạng về truyền thông và công nghệ cảm biến sử dụng linh kiện FBG. Cách tử Bragg được đặt theo tên của William Lawrence Bragg, người đã xây dựng các điều kiện để gây nhiễu xạ tia X (Định luật Bragg) và cách tử trong sợi quang ban đầu được gọi là "Hill gratings", thực sự là kết quả của nghiên cứu về các đặc tính phi tuyến của sợi silica pha tạp germani. Gần một thập kỷ sau, vào năm 1989, Meltz và các đồng nghiệp chứng minh có thể khắc cách tử từ bên ngoài sợi quang bằng cách sử dụng chùm sáng kết hợp tại bước sóng 244 nm [71]. Điều này được chứng minh là một thành tựu quan trọng vì phát minh ra phương pháp chế tạo cách tử Bragg trong sợi quang với chi phí thấp. Ngay sau đó, phương pháp này đã được quan tâm rất lớn của nhiều nhóm nghiên cứu và đưa ra nhiều các kỹ thuật mới, đã loại bỏ sự phức tạp trong quá trình chế tạo FBG, làm cho chúng có thể sản xuất với chi phí thấp hơn. Ngày nay, kỹ thuật mặt nạ pha đã trở nên phổ biến nhất và cũng là một trong các phương pháp hiệu quả nhất để chế tạo FBG. Các sản phẩm thương mại của cách tử Bragg trong sợi quang đã xuất hiện từ đầu năm 1995 và đã thúc đẩy mạnh mẽ trong nghiên cứu phát triển thiết bị dựa trên linh kiện FBG, đặc biệt là trong lĩnh vực thông tin quang sợi và các hệ thống cảm biến sợi quang.

*** Khái niệm cơ bản về FBG**

FBG là sự biến đổi tuần hoàn của chiết suất trong lõi của sợi quang đơn mode. Sơ đồ cấu trúc và hoạt động của FBG được minh họa trong Hình 2.1.



Hình 2.1. Sơ đồ cấu trúc và nguyên lý hoạt động của FBG

Hình 2.1 chỉ ra nguyên lý hoạt động của FBG dựa trên nguyên tắc phản xạ Bragg. Khi ánh sáng từ một nguồn sáng có băng thông rộng được phát ra từ một đầu của sợi quang, sóng ánh sáng được truyền trong sợi quang và khi đó chỉ có một bước sóng thỏa mãn điều kiện Bragg sẽ được phản xạ ngược trở lại trong khi phần còn lại được truyền đi mà không bị mất mát. Bước sóng của ánh sáng tới bị phản xạ với hiệu suất cực đại được gọi là bước sóng Bragg. Trong cách tử sợi quang, điều kiện phù hợp pha được đưa ra bởi [72]:

$$\beta_1 - \beta_2 = \Delta\beta = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.1)$$

trong đó β_1 và β_2 là hằng số truyền của các mode ghép nối và Λ là chu kỳ của cách tử. Trong trường hợp của FBG, mode lõi lan truyền tiếp với mode lõi lan truyền ngược có các hằng số truyền giống nhau nhưng có dấu âm.

$$\beta_2 = -\beta_1 = \beta \quad (2.2)$$

Do đó, điều kiện khớp pha trở thành

$$\beta - (-\beta) = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.3)$$

$$2\beta = \Delta\beta = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.4)$$

Vì $\Delta\beta$ lớn trong trường hợp này nên chu kỳ cách tử sẽ nhỏ, thường là nhỏ hơn $1\mu\text{m}$.

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} n_{eff} \quad (2.5)$$

ở đây n_{eff} là chiết suất hiệu dụng của lõi sợi quang. Phương trình (4) trở thành

$$2\left(\frac{2\pi}{\lambda} n_{\text{eff}}\right) = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.6)$$

Do đó, bước sóng Bragg có thể được viết là:

$$\lambda_B = 2n_{\text{eff}}\Lambda \quad (2.7)$$

Vì vậy, bất kỳ sự thay đổi nào của chiết suất hiệu dụng hoặc chu kỳ cách tử đều sẽ gây ra sự dịch chuyển bước sóng phản xạ Bragg.

*** Điều kiện phản xạ Bragg**

Điều kiện phản xạ cách tử Bragg là yêu cầu để thỏa mãn bảo toàn năng lượng và động lượng. Trong đó, bảo toàn năng lượng yêu cầu tần số của bức xạ phản xạ phải giống như tần số của bức xạ sự cố. Sự bảo toàn động lượng yêu cầu tổng vector sóng ngẫu nhiên (k_i) và vector sóng cách tử (\vec{K}) phải bằng vector sóng của bức xạ tán xạ (\vec{k}_f). Điều này có thể được biểu thị bằng:

$$\vec{k}_i + \vec{K} = \vec{k}_f \quad (2.8)$$

trong đó vector sóng cách tử \vec{K} , có phương vuông góc tuyến đối với mặt phẳng cách tử với độ lớn $2\pi / \Lambda$. Véc tơ sóng nhiễu xạ có độ lớn bằng và ngược hướng đối với vector sóng sự cố và do đó điều kiện bảo toàn động lượng được biểu diễn như:

$$2\left(\frac{2\pi n_{\text{eff}}}{\lambda_B}\right) = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.9)$$

Điều này đơn giản hóa và đưa ra điều kiện phản xạ Bragg:

$$\lambda_B = 2n_{\text{eff}}\Lambda \quad (2.10)$$

Trong khi đó, nếu điều kiện Bragg không được thỏa mãn, ánh sáng phản xạ từ mỗi mặt phẳng tiếp theo trong cách tử trở nên lệch pha dần dần và dần dần bị dập tắt. Ngoài ra, ánh sáng phản xạ không trùng với bước sóng Bragg bị suy giảm và tín hiệu phản xạ rất nhỏ.

*** Sự thay đổi chiết suất hiệu dụng**

Cấu trúc cách tử Bragg đồng nhất trong sợi quang là cấu trúc đơn giản nhất với sự thay đổi tuần hoàn chiết suất của lõi dọc theo sợi quang trên toàn bộ chiều dài của cách tử với cấu hình chỉ số chiết suất được đưa ra bởi:

$$n_{eff}(z) = n_0 + \Delta n \cos\left(\frac{2\pi z}{\Lambda}\right) \quad (2.11)$$

trong đó Δn là biên độ biến đổi của chiết suất hiệu dụng, n_0 là chiết suất trung bình của lõi sợi, z là khoảng cách dọc theo trục của sợi quang. Giá trị Δn thay đổi trong khoảng 10^{-5} đến 10^{-2} với lõi sợi có pha tạp germani cao (15 ÷ 30 mol%).

*** Mô hình hóa FBG bằng lý thuyết ghép mode dẫn (coupling mode)**

Phân tích lý thuyết chi tiết về FBG và đặc trưng phổ của FBG được biểu diễn và mô hình hóa bằng nhiều cách tiếp cận. Trong nhiều công trình công bố người ta đã sử dụng lý thuyết ghép mode dẫn [73] đơn giản và chính xác trong việc mô phỏng hoạt động quang học và đặc tính quang học của FBG. Lý thuyết ghép mode dẫn là một công cụ thích hợp để mô tả sự lan truyền của tín hiệu quang dọc theo chiều dài của ống dẫn sóng và đang được sử dụng rộng rãi. FBG được coi là một cấu trúc ống dẫn sóng kết hợp yếu. Phương trình miêu tả sự phản xạ (truyền qua) của cách tử Bragg trong sợi quang được mô phỏng thông qua việc giải phương trình truyền dẫn sóng quang trong sợi quang bằng lý thuyết ghép mode dẫn (coupled-mode). Lý thuyết này rất phù hợp để mô tả sự truyền dẫn quang trong sợi quang có chiết suất biến đổi dọc theo sợi quang và được biểu diễn theo sự phân bố điện trường trong sợi quang với chiết suất thay đổi, và được mô tả bằng phương trình sau [74, 75]:

$$E(z) = \sum [A_i \exp(-j\beta_i z) + B_i \exp(j\beta_i z)] \quad (2.12)$$

trong đó: A_i là cường độ của mode dẫn phản hồi bậc thứ i , B_i là cường độ của mode dẫn truyền qua bậc thứ i , β_i được gọi là hằng số truyền dẫn của mode dẫn bậc thứ i .

Phương trình ghép mode dẫn (2.12) có thể được đơn giản hóa về hệ hai phương trình vi phân:

$$\begin{aligned} \frac{dA(z)}{dz} &= i\kappa B(z) \exp(-2i\delta\beta z) \\ \frac{dB(z)}{dz} &= -i\kappa^* A(z) \exp(2i\delta\beta z) \end{aligned} \quad (2.13)$$

trong đó: $A(z)$ biểu diễn hàm sóng phản hồi quang, $B(z)$ biểu diễn hàm sóng truyền quang, κ là hệ số ghép nối và κ^* là thành phần liên hiệp phức của hệ số ghép nối.

Giải hệ phương trình vi phân (2.13) với giả thiết FBG là đồng nhất. Hệ phương trình vi phân (2.13) có thể rút gọn thành hệ hai phương trình vi phân bậc hai [76]:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 A(z)}{dz^2} + 2i\delta\beta \frac{dA(z)}{dz} - \kappa\kappa^* A(z) &= 0 \\ \frac{d^2 B(z)}{dz^2} - 2i\delta\beta \frac{dB(z)}{dz} - \kappa\kappa^* B(z) &= 0 \end{aligned} \quad (2.14)$$

Hệ nghiệm nhận được của hệ phương trình vi phân (2.14):

$$\begin{aligned} A(z) &= [A_1 \exp(sz) + A_2 \exp(-sz)] \exp(-i\delta\beta z) \\ B(z) &= [B_1 \exp(sz) + B_2 \exp(-sz)] \exp(i\delta\beta z) \end{aligned} \quad (2.15)$$

trong đó: $s = \sqrt{\kappa\kappa^* - \delta\beta^2}$ và $\kappa = \frac{\pi\eta}{\lambda_B}$ là hệ số ghép nối.

Để giải hệ phương trình (2.15) được đơn giản, các điều kiện biên đơn giản nhất được áp đặt: $A(0) = A_0$; $B(0) = B_0$; $A(L_B) = A_L$; $B(L_B) = B_L$, trong giới hạn $z = 0$ và $z = L_B$. Hệ phương trình (2.15) được viết lại:

$$\begin{aligned} A(z) &= \frac{1}{\exp(sL_B) - \exp(-sL_B)} \left\{ A_0 \left[\exp(s(L_B - z) - i\delta\beta z) - \exp(-s(L_B - z) - i\delta\beta z) \right] \right. \\ &\quad \left. + A_L \left[\exp(sz + i\delta\beta(L_B - z)) - \exp(-sz + i\delta\beta(L_B - z)) \right] \right\} \\ B(z) &= \frac{1}{\exp(sL_B) - \exp(-sL_B)} \left\{ B_0 \left[\exp(s(L_B - z) + i\delta\beta z) - \exp(-s(L_B - z) + i\delta\beta z) \right] \right. \\ &\quad \left. + B_L \left[\exp(sz - i\delta\beta(L_B - z)) - \exp(-sz - i\delta\beta(L_B - z)) \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Sau đó đạo hàm sóng $A(z)$, $B(z)$ từ hệ phương trình (2.16) và thay thế vào hệ phương trình vi phân (2.13), có thể xác định:

$$\begin{aligned} A_0 &= A_L \left[\frac{s \cosh(sL_B) - i\delta\beta \sinh(sL_B)}{s} \exp(i\delta\beta L_B) \right] + B_L \left[\frac{-i\kappa \sinh(sL_B)}{s} \exp(-i\delta\beta L_B) \right] \\ B_0 &= A_L \left[\frac{i\kappa \sinh(sL_B)}{s} \exp(i\delta\beta L_B) \right] + B_L \left[\frac{s \cosh(sL_B) + i\delta\beta \sinh(sL_B)}{s} \exp(i\delta\beta L_B) \right] \end{aligned} \quad (2.17)$$

Hệ phương trình (2.17) có thể biểu diễn dưới dạng ma trận [77]:

$$\begin{bmatrix} a(0) \\ b(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{12}^* & T_{11}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a(L_B) \\ b(L_B) \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

trong đó:

$$\begin{aligned} T_{11} &= \frac{s \cosh(sL_B) - i\delta\beta \sinh(sL_B)}{s} \exp(-i\beta_0 L_B) \\ T_{12} &= \frac{-i\kappa \sinh(sL_B)}{s} \exp(i\beta_0 L_B) \end{aligned} \quad (2.19)$$

T_{11}^* và T_{12}^* là biểu thị các liên hợp phức tạp của T_{11} và T_{12}

Cách tử Bragg trong sợi quang có thể biểu diễn hệ số phản xạ đơn giản:

$$r(\delta\beta) = \frac{b(0)}{a(0)} \quad (2.20)$$

Trong trường hợp đơn giản của cách tử Bragg đồng nhất về mặt không gian, được đặt $A(L_B) = 0$, phương trình (2.20) rút gọn thành:

$$r(\delta\beta) = \frac{T_{12}}{T_{11}^*} \quad (2.21)$$

Phương trình (2.21) mô tả tỷ số giữa điện trường tới và phản xạ từ cách tử. Hệ số phản xạ tỷ lệ công suất là bình phương của hệ số phản xạ tỷ lệ điện trường.

$$R(\delta\beta) = rr^* \quad (2.22)$$

trong đó: r^* biểu thị liên hợp phức của r

Từ việc giải hệ phương trình (2.13) và sử dụng mô hình ma trận truyền qua, cuối cùng rút ra được cường độ phản xạ của cách tử FBG:

$$R(\delta\beta) = \frac{\kappa^2 \sinh^2(sL_B)}{s^2 \cosh^2(sL_B) + \delta\beta \sinh^2(sL_B)} \quad (2.23)$$

trong đó: $\eta = \Delta n F$ là tích phân trên miền phủ giữa mode truyền dẫn và mode phản hồi trong lõi sợi quang ở phần cách tử Bragg, Δn là độ biến đổi của chiết suất hiệu dụng, $F \approx 1 - \frac{1}{V^2}$ là một hàm của tần số chuẩn hóa V của sợi quang đại diện cho

phần công suất mode dẫn trong lõi sợi quang, $V = \frac{2\pi}{\lambda} r_f (n_c^2 - n_{cl}^2)^{1/2}$ là tần số chuẩn

hóa của sợi quang, r_f là bán kính lõi sợi quang, n_c và n_{cl} lần lượt là chiết suất của lõi và lớp vỏ sợi quang, $\delta\beta = 2\pi n_{eff} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_B} \right)$ là tham số biến đổi, L_B là độ dài của cách

tử và $n_{eff} \cong \sqrt{n_{cl}^2 + \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r_f^2} (1,1428V - 0,996)^2}$ là chiết suất hiệu dụng của lõi sợi quang.

Đặc trưng phổ phản xạ của FBG đồng đều tại vùng bước sóng Bragg $\lambda_B = 1550$ nm được mô phỏng theo phương trình (2.23) thông qua phần mềm Matlab, được trình bày chi tiết trong phần phụ lục.

2.1.2. Ứng dụng cách tử Bragg sợi quang trong lĩnh vực cảm biến

FBG được đánh giá là rất lý tưởng trong các ứng dụng nghiên cứu cảm biến. Nguyên tắc hoạt động cơ bản thường được sử dụng trong một hệ thống cảm biến dựa trên FBG là giám sát sự thay đổi của bước sóng Bragg λ_B hoặc thay đổi cường độ đỉnh phổ phản xạ do thay đổi các đại lượng đo. Bước sóng Bragg của cách tử sợi quang là hàm của chu kỳ cách tử (Λ) và chiết suất hiệu dụng (n_{eff}) của lõi sợi và được biểu diễn bằng phương trình (2.10). Do đó, bất kỳ sự thay đổi nào của chiết suất hiệu dụng hoặc chu kỳ cách tử do các đại lượng đo bên ngoài tác động sẽ dẫn đến thay đổi bước sóng Bragg của thiết bị và có thể được phát hiện thông qua phổ phản xạ hoặc truyền qua của FBG. Đã có nhiều công trình nghiên cứu về cảm biến dựa trên FBG để đo nhiệt độ và độ biến dạng và cũng đã và đang đưa ra nhiều sản phẩm thương mại có tác động rất tích cực đến nhiều ứng dụng thực tế trong xã hội. Nguyên lý hoạt động của cảm biến, khi nhiệt độ thay đổi, bước cách tử Λ và chiết suất hiệu dụng n_{eff} sẽ bị thay đổi do sự giãn nở nhiệt và các hiệu ứng nhiệt-quang của vật liệu sợi quang. Trong khi, nếu có một biến dạng dọc được tác động lên FBG, Λ và n_{eff} cũng sẽ bị thay đổi do hiệu ứng đàn hồi và quang đàn hồi của vật liệu sợi quang. Do đó, độ biến dạng (ε) và nhiệt độ (T) là hai tham số cơ bản làm thay đổi trực tiếp bước sóng trung tâm của FBG, tức là bước sóng Bragg là một hàm của cả biến dạng và nhiệt độ, $\lambda_B = \lambda_B(\varepsilon, T)$, và sự thay đổi của bước sóng Bragg được biểu diễn dưới dạng

$$\begin{aligned} d\lambda_B &= \frac{\partial \lambda_B}{\partial \varepsilon} d\varepsilon + \frac{\partial \lambda_B}{\partial T} dT \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial \varepsilon} (2n_{eff} \Lambda) \right] d\varepsilon + \left[\frac{\partial}{\partial T} (2n_{eff} \Lambda) \right] dT \\ &= \left[2n_{eff} \frac{\partial \Lambda}{\partial \varepsilon} + 2 \frac{\partial n_{eff}}{\partial \varepsilon} \Lambda \right] d\varepsilon + \left[2n_{eff} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} + 2 \frac{\partial n_{eff}}{\partial T} \Lambda \right] dT \end{aligned} \quad (2.24)$$

Chia hai vế của phương trình (2.24) cho $\lambda_B = 2 n_{eff} \Lambda$ trở thành,

$$\frac{d\lambda_B}{\lambda_B} = \left[\frac{1}{\Lambda} \frac{\partial \Lambda}{\partial \varepsilon} + \frac{1}{n_{eff}} \frac{\partial n_{eff}}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon + \left[\frac{1}{\Lambda} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} + \frac{1}{n_{eff}} \frac{\partial n_{eff}}{\partial T} \right] dT \quad (2.25)$$

Phương trình này cho thấy bước sóng Bragg bị dịch chuyển bởi biến dạng và nhiệt độ, và số hạng đầu tiên trong phương trình (2.25) đại diện cho hiệu ứng biến dạng và số hạng thứ hai biểu diễn hiệu ứng nhiệt độ đối với cách tử sợi quang.

*** Cảm biến độ biến dạng**

Cảm biến biến dạng FBG đã được minh chứng có thể cung cấp các phép đo biến dạng cực nhạy cho các loại vật liệu và cấu trúc khác nhau. Cảm biến biến dạng được đánh giá rất quan trọng trong hệ thống theo dõi sức khỏe các loại vật liệu trong các công trình trong dân dụng, cơ khí, và các ứng dụng hàng không vũ trụ. Ý tưởng sử dụng FBG để đo biến dạng là lần đầu tiên được giới thiệu bởi Bertholds *et. al.* và cộng sự vào năm 1988, trong đó hệ số biến dạng của sợi quang đã được xác định. Sự thay đổi biến dạng tác động đến hai thông số của FBG là độ giãn dài vật lý của sợi quang tương ứng sự thay đổi trong khoảng cách cách tử và sự thay đổi chiết suất hiệu dụng do hiệu ứng đàn hồi (biến dạng quang) [78]. Sự dịch chuyển bước sóng Bragg do các hiệu ứng biến dạng đã được tính đến, và để đơn giản hóa nghiên cứu thì xét sự thay đổi biến dạng dọc ở nhiệt độ không đổi, bước sóng trung tâm của FBG đồng nhất sẽ thay đổi theo biến dạng được áp dụng ε trong đó thuật ngữ ε là biến dạng dọc trục mà sợi trải qua trong biến dạng vi mô ($\mu\varepsilon$), phương trình (2.10) có thể viết lại với hiệu ứng biến dạng, và được biểu thị dưới dạng phương trình:

$$d\lambda_B = 2(\Lambda dn_{eff} + n_{eff} d\Lambda) \quad (2.26)$$

Sau đó lấy phương trình (2.26) chia cho $\lambda_B = 2 n_{eff} \Lambda$, ta có

$$\frac{d\lambda_B}{\lambda_B} = 2 \left(\frac{dn_{eff}}{n_{eff}} + \frac{d\Lambda}{\Lambda} \right) \quad (2.27)$$

ở đây $\frac{d\Lambda}{\Lambda}$ là độ biến dạng (ε), và những thay đổi do biến dạng gây ra có thể được đưa ra bởi [32]:

$$\frac{dn_{eff}}{n_{eff}} = -\frac{n_{eff}^2}{2} [p_{12} - \nu(p_{11} + p_{12})] \varepsilon \quad (2.28)$$

phương trình có thể được viết dưới dạng:

$$\frac{d\lambda_B}{\lambda_B} = \left\{ 1 - \frac{n_{eff}^2}{2} [p_{12} - \nu(p_{11} + p_{12})] \right\} \varepsilon = (1 - P_e) \varepsilon \quad (2.29)$$

P_e là hệ số quang đàn hồi (hằng số biến dạng quang) của sợi quang được cho bởi:

$$P_e = \left(\frac{n_{eff}^2}{2} \right) [p_{12} - \nu(p_{11} + p_{12})] \quad (2.30)$$

trong đó p_{11} và p_{12} là các thành phần của tensor biến dạng và ν là tỉ lệ Poisson của vật liệu sợi quang. Áp đặt cách tử lên một biến dạng dọc trục ε thì khoảng cách bước cách tử trở thành:

$$\Lambda = \Lambda_0(1 + \varepsilon) \quad (2.31)$$

trong khi đó chiết suất hiệu dụng cũng thay đổi và có thể được biến đổi thành:

$$n_{eff} + \partial n_{eff} = n_{eff} + \left\{ -\frac{n_{eff}^2}{2} [p_{12} - \nu(p_{11} + p_{12})] \varepsilon \right\} \quad (2.32)$$

Có tính đến hai hiệu ứng này, cường độ phản xạ của FBG được biểu diễn ở phương trình (2.23) có thể được viết lại:

$$R(\partial \beta_\varepsilon) = \frac{\sinh^2 \left(\sqrt{\kappa^2 - \delta \beta_\varepsilon^2} L_B \right)}{\cosh^2 \left(\sqrt{\kappa^2 - \delta \beta_\varepsilon^2} L_B \right) - \frac{\delta \beta_\varepsilon^2}{L_B^2}} \quad (2.33)$$

$$\delta \beta_\varepsilon = \frac{2\pi(n_{eff} + \partial n_{eff})}{\lambda} - \frac{\pi}{\Lambda_0(1 + \varepsilon)} = \frac{2\pi(n_{eff} + P_e \varepsilon)}{\lambda} - \frac{\pi}{\Lambda_0(1 + \varepsilon)} \quad (2.34)$$

Sự dịch chuyển của bước sóng phản xạ Bragg theo sự thay đổi của độ biến dạng áp đặt lên đã được mô phỏng thông qua phần mềm Matlab, được trình bày chi tiết trong phần phụ lục.

* **Cảm biến nhiệt độ**

FBG đã được nghiên cứu trong cảm biến nhiệt độ là do dựa trên sự giãn nở nhiệt của sợi quang dẫn đến sự thay đổi trong khoảng cách cách tử và sự thay đổi chiết suất hiệu dụng của sợi quang bởi hiệu ứng quang nhiệt. Do đó, gây ra sự dịch chuyển bước sóng Bragg theo nhiệt độ, và phương trình (2.10) được tính đạo hàm theo nhiệt độ và có thể được thể hiện dưới dạng

$$d\lambda_B = 2 \left(\Lambda \frac{\partial n_{eff}}{\partial T} + n_{eff} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} \right) dT \quad (2.35)$$

lấy phương trình (2.35) chia cho $\lambda_B = 2 n_{eff} \Lambda$, ta có

$$\frac{d\lambda_B}{\lambda_B} = \left(\frac{1}{n_{eff}} \frac{\partial n_{eff}}{\partial T} + \frac{1}{\Lambda} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} \right) dT \quad (2.36)$$

trong đó $\alpha = \left(\frac{1}{\Lambda} \right) \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial T} \right)$ là hệ số giãn nở vì nhiệt, $\xi = \left(\frac{\partial n_{eff}}{\partial T} \right)$ đại diện cho hệ số nhiệt quang của sợi quang và ΔT là sự thay đổi nhiệt độ. Cả hai tham số α và ξ đều là

hàm của nhiệt độ và đã được chứng minh là thành phần phi tuyến tính ở nhiệt độ cao. Hầu hết các vật liệu đều nở ra khi nhiệt độ tăng, và nếu sợi quang nở ra khi nhiệt độ tăng thì khoảng cách cách tử giãn ra và bước sóng Bragg sẽ dịch chuyển về phía bước sóng dài (chuyển dịch màu đỏ). Đối với sợi silica, hiệu ứng quang nhiệt chiếm ưu thế (chiếm khoảng 95%) sự dịch chuyển bước sóng Bragg và sự nở vì nhiệt chỉ chiếm 5%. Phương trình (2.36) có thể được viết lại:

$$\frac{d\lambda_B}{\lambda_B} = \left(\alpha + \frac{1}{n_{eff}} \xi \right) dT \quad (2.37)$$

Nếu không tính đến biến dạng, phương trình (2.37) là biểu diễn cho sự dịch chuyển bước sóng FBG theo nhiệt độ. Khi đó khoảng cách của cách tử trở thành:

$$\Lambda = \Lambda_0 (1 + \alpha \Delta T) \quad (2.38)$$

Trong đó Λ_0 là khoảng cách của cách tử Bragg khi không có sự biến đổi nhiệt độ ($\Delta T=0$). Trong khi đó sự biến thiên của chiết suất hiệu dụng được tính từ hệ số nhiệt quang của sợi quang và có thể biến đổi thành:

$$n_{eff} + \partial n_{eff} = n_{eff} + \xi(\Delta T) \quad (2.39)$$

cường độ phản xạ của FBG với nhiệt độ thay đổi có thể được hiển thị là:

$$R(\delta\beta_T) = \frac{\sinh^2\left(\sqrt{\kappa^2 - \delta\beta_T^2} L_B\right)}{\cosh^2\left(\sqrt{\kappa^2 - \delta\beta_T^2} L_B\right) - \frac{\delta\beta_T^2}{L_B^2}} \quad (2.40)$$

$$\delta\beta_T = \frac{2\pi(n_{eff} + \partial n_{eff})}{\lambda} - \frac{\pi}{\Lambda_0(1 + \alpha \Delta T)} = \frac{2\pi(n_{eff} + \xi(\Delta T))}{\lambda} - \frac{\pi}{\Lambda_0(1 + \alpha \Delta T)} \quad (2.41)$$

Sự dịch chuyển của bước sóng phản xạ Bragg theo nhiệt độ cũng được mô phỏng phổ phản xạ của cách tử Bragg thông qua phần mềm Matlab, được trình bày chi tiết trong phần phụ lục.

* *Cảm biến áp suất*

Cũng tương tự như cảm biến độ biến dạng và nhiệt độ, FBG cũng được nghiên cứu và phát triển làm cảm biến đo áp suất với nguyên lý hoạt động được biểu diễn qua các phương trình toán học sau. Đối với sự thay đổi áp suất của ΔP sự dịch chuyển của bước sóng Bragg tương ứng $\Delta\lambda_B$ được cho bởi [79]:

$$\frac{\Delta\lambda_B}{\lambda_B} = \frac{\Delta(n_{eff}\Lambda)}{n_{eff}\Lambda} = \left(\frac{1}{\Lambda} \frac{\partial\Lambda}{\partial P} + \frac{1}{n_{eff}} \frac{\partial n_{eff}}{\partial P} \right) \Delta P \quad (2.42)$$

Sợi quang do áp suất tác dụng gây ra sự thay đổi chiết suất và chiều dài vật lý. Những thay đổi về chiều dài vật lý và chiết suất được đưa ra bởi:

$$\frac{\Delta L_B}{L_B} = -\frac{(1-2\nu)P}{E} \quad (2.43)$$

$$\frac{\Delta n_{eff}}{n_{eff}} = \frac{n_{eff}^2 P}{2E} (1-2\nu)(2p_{12} + p_{11}) \quad (2.44)$$

trong đó, E là mô đun Young của sợi quang. Do đó, gây ra sự dịch chuyển bước sóng Bragg theo áp suất được đưa ra bởi [80-82]:

$$\Delta\lambda_B = \lambda_B \left[-\frac{(1-2\nu)}{E} + \frac{n_{eff}^2}{2E} (1-2\nu)(2p_{12} + p_{11}) \right] \Delta P \quad (2.45)$$

Trong một nghiên cứu chỉ ra đối với FBG pha tạp Ge ở 1550 nm $\frac{\Delta\lambda_B}{\Delta P}$ được đo là -3×10^{-3} nm MPa⁻¹ trên dải áp suất 70 MPa.

* *Cảm biến chiết suất*

Trong sợi quang đơn mode tiêu chuẩn, mode dẫn chính được che chắn bởi lớp vỏ bằng thủy tinh có chiết suất nhỏ hơn ngăn cản những ảnh hưởng của môi trường xung quanh. Vì vậy chiết suất hiệu dụng không bị ảnh hưởng bởi môi trường bên ngoài, do đó không nhạy cảm với chiết suất môi trường xung quanh. Tuy nhiên, nếu đường kính lớp vỏ bị giảm một phần hoặc hoàn toàn dọc theo vùng cách tử thì chiết suất hiệu dụng sẽ bị ảnh hưởng đáng kể bởi chiết suất môi trường xung quanh [83-85]. Dựa vào hiệu ứng này trong việc nghiên cứu sử dụng FBG trong cảm biến chiết suất, và cũng làm tiền đề trong nghiên cứu phát triển trong ứng dụng làm cảm biến hóa học cũng như trong các ứng dụng cảm biến sinh học [86-90]. FBG lần đầu tiên được đề xuất nghiên cứu đo chiết suất được thực hiện vào năm 1997 bởi Asseh và cộng sự [91], bởi việc ăn mòn hóa học sợi quang ở vùng có cách tử. Trong nghiên cứu thuộc luận án này, chúng tôi cũng đặc biệt quan tâm nghiên cứu và phát triển cảm biến quang hóa dựa vào FBG, và được trình bày chi tiết trong các phần tiếp theo.

2.1.3. Cảm biến quang hóa dựa trên FBG

Trong những năm gần đây, cảm biến FBG là một trong những cảm biến được quan tâm phát triển nhất trong lĩnh vực cảm biến sợi quang, do những ưu điểm nổi trội của chúng. Ưu điểm quan trọng là thông tin về đại lượng đo được mã hóa trong bước sóng phản xạ hoặc truyền qua của FBG. Do đó, hạn chế được các nhiễu không mong muốn liên quan đến dao động công suất, suy hao do uốn cong của sợi và suy hao do phản xạ. Thông thường, FBG không nhạy với chiết suất của môi trường xung quanh. Tuy nhiên, gần đây đã có rất nhiều nghiên cứu chứng minh rằng FBG cũng có thể được sử dụng như một cảm biến chiết suất bằng cách loại bỏ một phần lớp vỏ của sợi quang ở vùng có cách tử và làm cho chiết suất hiệu dụng của cách tử bị ảnh hưởng đáng kể bởi chiết suất môi trường xung quanh, và kết quả là sự thay đổi bước sóng Bragg kết hợp với sự điều biến của biên độ phản xạ khi chiết suất của môi trường xung quanh thay đổi. Sự phụ thuộc đáng kể chiết suất hiệu dụng của FBG bị bóc lớp vỏ vào chiết suất của môi trường xung quanh, đã trở thành tiền đề cho việc nghiên cứu FBG làm cảm biến chiết suất quang sợi có độ nhạy cao. Trong đó, chiết suất (RI) là một tính chất quang học cơ bản của vật liệu và việc đo chính xác chiết suất có ý nghĩa rất lớn trong nhiều ứng dụng. Chiết suất thay đổi theo sự thay đổi nồng độ của dung dịch hóa học - sinh học, và sự thay đổi chiết suất của môi trường ngoài này gây ra sự thay đổi của chiết suất hiệu dụng FBG được bóc lớp vỏ, và có thể làm thay đổi bước sóng Bragg. Sự thay đổi nồng độ dung dịch hóa học - sinh học được tính toán bằng cách phân tích mối quan hệ giữa sự thay đổi của bước sóng Bragg với sự thay đổi nồng độ của mẫu hóa chất hoặc sinh học. Đây là nguyên lý để nghiên cứu, phát triển cảm biến chiết suất dựa trên phân tử FBG để có thể xác định được các chất hóa học thông qua phép đo chiết suất. Trong thời gian gần đây, cảm biến đo chiết suất dựa trên FBG được bóc lớp vỏ đang rất được quan tâm nghiên cứu trong lĩnh vực cảm biến hóa học - sinh học. Một số công trình nghiên cứu cảm biến chiết suất đã được thực hiện bằng cách sử dụng các cấu trúc FBG được bóc lớp vỏ khác nhau để đo nồng độ của một số hóa chất hoặc mẫu sinh học. Một số phương pháp rất đơn giản để loại bỏ lớp vỏ bao phủ phần FBG là ăn mòn hóa học bằng cách sử dụng axit flohydric (HF) hoặc bằng phương pháp mài mòn cơ học. Trong nghiên cứu này chúng tôi cũng đã thực hiện chế tạo FBG được

bóc lớp vỏ và được tích hợp trong cấu hình laser sợi quang để phát triển thiết bị cảm biến quang hóa dựa trên phân tử FBG.

*** Nguyên lý hoạt động của cảm biến chiết suất dựa trên FBG**

Cách tử Bragg trong sợi quang tiêu chuẩn được hình thành bởi sự thay đổi tuần tự của chiết suất trong lõi của sợi quang. Nguyên tắc hoạt động của cảm biến FBG dựa trên sự dịch chuyển của bước sóng Bragg hoặc sự thay đổi cường độ phản xạ của phổ phản xạ Bragg khi bị ảnh hưởng của các đại lượng đo. Với sự ghép nối và giam giữ ánh sáng diễn ra giữa các mode dẫn trong lõi sợi quang bởi lớp vỏ bao phủ bên ngoài nên không chịu ảnh hưởng của chiết suất môi trường xung quanh. Do vậy, FBG thông thường về bản chất là không nhạy với chiết suất môi trường xung quanh. Tuy nhiên, một số cảm biến hóa học dựa trên FBG đã được đề xuất loại bỏ lớp vỏ bao phủ bên ngoài, cho phép mode dẫn trong lõi sợi quang tương tác với chiết suất môi trường xung quanh. Ảnh hưởng của chiết suất môi trường xung quanh lên các đặc trưng của FBG đã loại bỏ lớp vỏ đã được giải thích thông qua các mô hình toán học. FBG có cấu trúc bao gồm lõi sợi với chiết suất của lõi n_c và lớp vỏ với chiết suất n_{cl}^i (i là chỉ số mode dẫn của lớp vỏ) và chu kỳ cách tử Λ . Khi đó bước sóng cộng hưởng của cách tử Bragg có thể được biểu diễn:

$$\lambda_B = (n_c - n_{cl}^i) \Lambda \quad (2.46)$$

Thông thường cách tử Bragg nằm trong lõi sợi quang và bước sóng cộng hưởng không nhạy với sự thay đổi chiết suất của môi trường bên ngoài do lớp vỏ bao phủ. Trong trường hợp vùng sợi quang có cách tử bị ăn mòn thì bước sóng cộng hưởng có sự thay đổi theo sự thay đổi chiết suất của môi trường bên ngoài và mối liên hệ giữa sự thay đổi bước sóng cộng hưởng được biểu diễn:

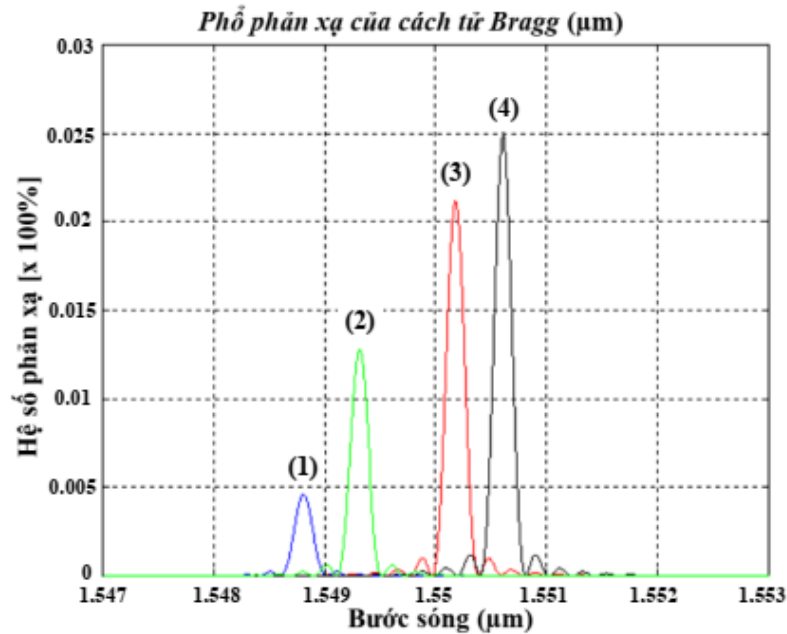
$$\frac{\Delta \lambda_B}{\lambda_B} = \frac{\Delta n_{eff}}{n_{eff}} = \frac{U^2 (n_c^2 - n_{cl}^2)}{2V_{ext}^3 \left(n_c^2 - \left(\frac{U}{V_{ext}} \right)^2 (n_c^2 - n_{ext}^2) \right)} \quad (2.47)$$

trong đó, $V_{ext} = \frac{\pi d}{\lambda} \sqrt{n_c^2 - n_{ext}^2}$ là tần số chuẩn hóa của sợi quang đơn mode đã được ăn

mòn; $n_{eff} = \sqrt{n_c^2 - \left(\frac{U}{V_{ext}} \right)^2 (n_c^2 - n_{cl}^2)}$ là chiết suất hiệu dụng của sợi quang; a và d là đường

kính của sợi quang trước và sau khi ăn mòn; n_c là n_{cl} là chiết suất phân lõi và vỏ sợi quang; n_{ext} là chiết suất của môi trường ngoài; $U = a\sqrt{k_0^2 n_c^2 - \beta^2}$

Phổ phản xạ của cách tử Bragg được mô phỏng theo sự suy giảm độ dày lớp vỏ bao phủ bên ngoài FBG được trình bày trong Hình 2.2.



Hình 2.2. Phổ phản xạ của FBG theo sự suy giảm độ dày của lớp vỏ: đường phổ (1) với độ dày lớp vỏ của FBG 5μm, đường phổ (2) với độ dày lớp vỏ 20μm, đường phổ (3) với độ dày lớp vỏ 50μm và đường phổ (4) của FBG ban đầu.

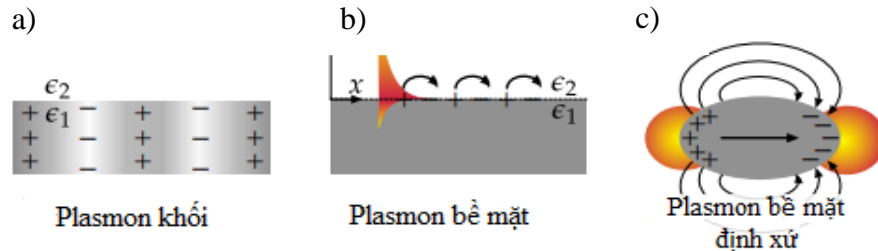
Kết quả mô phỏng cũng đã chỉ ra sự dịch chuyển của bước sóng Bragg về bước sóng ngắn và đồng thời cường độ phổ phản xạ Bragg bị suy giảm theo sự suy giảm của lớp vỏ bọc bên ngoài FBG có thể do tác động của chiết suất môi trường ngoài gây ra sự thay đổi chiết suất hiệu dụng của cách tử và do sự tương tác của hiệu ứng trường gần (evanescent).

2.2. Cảm biến quang hóa dựa vào hiệu ứng cộng hưởng Plasmon của các cấu trúc nano kim loại định xứ trên bề mặt sợi quang

2.2.1. Hiệu ứng plasmon

Hiệu ứng plasmon có thể được hiểu là hiệu ứng xảy ra khi có sự tác động điện trường của sóng điện từ lên các electron tự do của kim loại làm electron tự do di chuyển về một phía và tạo ra sự phân cực. Tuy nhiên, khi đó lại sinh ra lực để chống lại sự di chuyển này và thường biết đến là lực phục hồi Coulombic để kéo

các electron tự do trở lại vị trí ban đầu. Do tính chất sóng, dao động điện trường gây ra sự phân cực dao động và đây là hiện tượng plasmon. Do vậy, Plasmon có thể định nghĩa là hiện tượng các electron tự do dao động tập thể thành một hệ dao động do sự kích thích điện từ. Dao động plasmon được chia làm 3 mode tùy thuộc vào điều kiện biên của chúng, như được trình bày trong Hình 2.3.



Hình 2.3. (a) Plasmon khối; (b) Plasmon bề mặt; (c) Plasmon bề mặt định xứ.

- *Plasmon trong khối vật liệu*: là khi khối vật liệu bị kích thích bởi bức xạ điện từ thì gây ra tập hợp của các electron tự do trong khối kim loại dao động.

- *Plasmon bề mặt vật liệu*: là dao động của các electron tự do trên bề mặt kim loại dưới tác dụng của ánh sáng tới, xảy ra ở bề mặt ngăn cách điện môi-kim loại.

- *Plasmon bề mặt định xứ*: là khi có sự kích thích của bức xạ điện từ thì tập hợp các electron tự do dao động và bị giới hạn trong cấu trúc kích thước cỡ nano của kim loại.

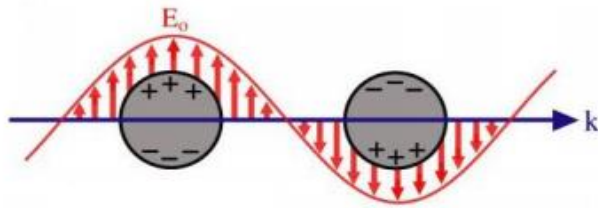
Cộng hưởng plasmon:

Hiện tượng cộng hưởng plasmon là sự dao động cộng hưởng của các electron tự do gây ra khi tần số dao động của các electron tự do của kim loại trùng với tần số của bức xạ điện từ kích thích.

Hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ (Localized Surface Plasmon Resonance: LSPR):

Các kim loại có kích thước ở thang nano thì trên bề mặt tồn tại các electron tự do, và dưới tác dụng của bức xạ điện từ (ánh sáng, ...) thì sẽ gây ra dao động của các electron tự do này. Với các kim loại có kích thước nhỏ hơn quãng đường tự do trung bình của bức xạ điện từ (thang nano) thì các dao động của các electron tự do không bị dập tắt bởi các sai hỏng của mạng tinh thể hay bởi chính các nút mạng tinh thể trong kim loại mà còn dao động cảm ứng với nguồn bức xạ kích thích. Do vậy,

tính chất quang của các cấu trúc nano kim loại là do sự dao động tập thể của các electron tự do sinh ra khi được kích thích bởi bức xạ sóng điện từ. Khi bị kích thích các electron tự do trên bề mặt của các cấu trúc nano kim loại sẽ phân bố lại và làm cho các cấu trúc nano kim loại bị phân cực điện tạo thành lưỡng cực điện, và sẽ sinh ra một tần số cộng hưởng. Tần số này phụ thuộc rất nhiều vào hình dáng và kích thước của các cấu trúc nano kim loại và môi trường xung quanh. ra hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ xảy ra khi tần số của bức xạ điện từ kích thích bằng với tần số riêng của dao động electron tự do. Hiện ứng plasmon bề mặt định xứ là hiện tượng cộng hưởng khi tần số photon kích thích trùng tần số dao động của electron tự do ở bề mặt của kim loại có kích thước cỡ nano nhỏ hơn bước sóng của ánh sáng bức xạ tới.



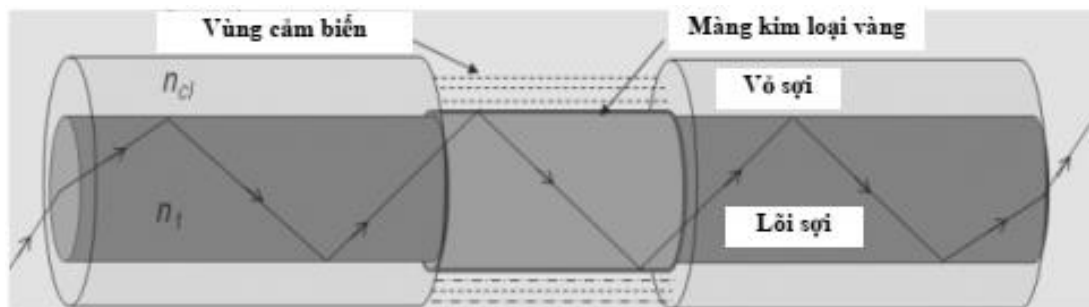
Hình 2.4. Hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ.

Hiện ứng plasmon của các hạt nano kim loại quý, đặc biệt là các cấu trúc nano vàng và bạc là tác nhân chủ đạo trong cơ chế tăng cường tán xạ Raman bề mặt. Trong nghiên cứu này, chúng tôi thực hiện khảo sát tính chất quang của các đế SERS chế tạo được từ việc tổng hợp các cấu trúc nano vàng và bạc, và được lắng đọng trên đầu sợi quang đa một tiêu chuẩn bằng phương pháp quang-hóa với việc sử dụng laser bán dẫn trong vùng khả kiến chất lượng cao. Tính chất quang này được thể hiện thông qua cơ chế cộng hưởng plasmonic định xứ bề mặt và được đánh giá qua phổ hấp thụ quang.

2.2.2. Cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên hiện ứng cộng hưởng plasmon

Sự lan truyền plasmon bề mặt (Surface Plasmon Polaritons: SPP) là những tập hợp dao động của các điện tử tự do ở bề mặt tiếp xúc kim loại – chất điện môi gây ra sóng phân cực TM lan truyền dọc theo bề mặt với cường độ trường đạt tối đa tại bề mặt và giảm dần theo hàm mũ khi đi vào cả hai môi trường. Sự lan truyền

plasmon bề mặt có được kích thích bởi ánh sáng phân cực p và cộng hưởng hoặc đặt năng lượng truyền tới đa từ ánh sáng kích thích đến plasmon bề mặt xảy ra khi vectơ sóng của photon kích thích và sóng plasmon bề mặt bằng nhau. Như vậy, để thỏa mãn điều kiện về vectơ sóng, sóng plasmon bề mặt không thể tạo ra bằng cách kích thích bề mặt kim loại từ môi trường không khí. Thông thường, cấu hình Kretschmann được sử dụng để kích thích sóng plasmon bề mặt. Theo đó, người ta ghép một lăng kính có chỉ số chiết suất cao mà mặt đáy của nó đã được phủ một lớp kim loại mỏng vào một đế là chất điện môi cần nghiên cứu. Khi kích thích plasmon bề mặt, ánh sáng chiếu tới mặt phân cách đế lăng kính - kim loại thông qua một mặt của lăng kính. Khi góc tới lớn hơn góc tới hạn sóng trường gần của toàn bộ ánh sáng phản xạ bên trong kích thích plasmon bề mặt tại giao diện kim loại – chất điện môi. Nguyên lý tương tự có thể được áp dụng khi sợi quang được sử dụng thay cho lăng kính để kích thích plasmon bề mặt và do đó sẽ nhạy với chiết suất của chất điện môi. Trong sợi quang, ánh sáng lan truyền thông qua hiện tượng phản xạ toàn phần bên trong (TIR) và do đó sóng trường gần của tia lan truyền có thể được sử dụng để kích thích plasmon bề mặt, nếu lớp kim loại được phủ trên lõi sợi quang đã được di rời lớp vỏ. Sơ đồ đầu dò cảm biến sợi quang dựa trên lan truyền cộng hưởng plasmon bề mặt được trình bày trong Hình 2.5.



Hình 2.5. Cấu trúc cảm biến SPR sợi quang

Nhìn chung, vùng cảm biến của cảm biến SPR sợi quang bao gồm lõi sợi, một lớp kim loại mỏng và môi trường cảm biến là chất điện môi với chiết suất thấp hơn chiết suất của lõi sợi quang. Cảm biến sợi quang SPR thường được chế tạo bằng sợi quang đa mode và sự phụ thuộc chiết suất (n_1) của sợi quang lõi silica vào bước sóng được cho bởi quan hệ phân tán Sellmeier [92]:

$$n_1(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{a_1 \lambda^2}{\lambda^2 - b_1^2} + \frac{a_2 \lambda^2}{\lambda^2 - b_2^2} + \frac{a_3 \lambda^2}{\lambda^2 - b_3^2}} \quad (2.48)$$

trong đó: a_1 , a_2 , a_3 , b_1 , b_2 và b_3 là các hệ số Sellmeier và λ là bước sóng của ánh sáng truyền trong môi trường.

2.2.3. Cảm biến quang hóa dựa trên hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường bề mặt

Trong những năm gần đây, hướng nghiên cứu phát triển cảm biến quang hóa dựa trên hiệu ứng tăng cường tín hiệu tán xạ Raman bề mặt (SERS: Surface-enhance Raman scattering) đã và đang được cộng đồng khoa học-công nghệ trên thế giới cũng như ở Việt Nam đặc biệt quan tâm bởi tính khả thi và tiềm năng ứng dụng của chúng rất cao và được đánh giá là phương pháp phân tích cho tương lai gần với dải phổ phân tích rộng, đặc biệt với đối tượng hóa học và sinh học [93-105]. Hiệu ứng SERS đã được chứng tỏ bằng thực nghiệm là có thể tăng cường tín hiệu Raman lên đến hàng tỷ lần so với tín hiệu Raman thông thường của phân tử chất phân tích hấp phụ trên bề mặt các cấu trúc nano kim loại. Hệ số tăng cường lớn này được giải thích dựa vào cơ chế tăng cường điện từ trường (EM: electromagnetic enhancement mechanism) và được coi là nguyên nhân chính của hiệu ứng SERS. Sự tăng cường trường điện từ này bắt nguồn từ sự khuếch đại ánh sáng bởi sự kích thích của cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ (LSPR: Localized surface plasmon resonance) tại các điểm tiếp giáp giữa các cấu trúc nano kim loại thích hợp (được gọi là 'điểm nóng'). Ngoài ra, cơ chế tăng cường hóa học (CM: chemical enhancement mechanism) sinh ra do cơ chế truyền điện tích của kim loại chất nền cho chất phân tích [106, 107] cũng đóng góp vào hiệu ứng SERS.

Hiện tượng tán xạ Raman (tán xạ không đàn hồi): là một dạng của bức xạ thứ cấp, tương đối yếu. Hiện tượng này xảy ra khi ánh sáng kích thích tương tác với các phân tử và gây ra sự dao động của các mối liên kết giữa các nguyên tử. Hiện tượng tán xạ Raman, khi vật chất được kích thích thì năng lượng photon được hấp thụ và có tương tác với các phân tử gây ra dao động các mối liên kết giữa các nguyên tử và tạo ra sự dịch chuyển bước sóng của ánh sáng tán xạ. Khi đó, năng lượng của photon tán xạ có thể lớn hoặc nhỏ hơn so với năng lượng của photon tới, phần năng lượng chênh lệch tương ứng với năng lượng tạo ra dao động các mối liên kết giữa các nguyên tử trong mạng tinh thể hoặc dao động của phân tử.

Hiện tượng tán xạ Rayleigh (tán xạ đàn hồi): là hiện tượng ánh sáng tán xạ từ các phân tử không có sự thay đổi năng lượng và bước sóng tán xạ trùng với bước sóng của ánh sáng kích thích và hiện tượng tán xạ này rất lớn. Các hiện tượng tán xạ ánh sáng của các phân tử được giải thích, các electron di chuyển trên bề mặt của một phân tử và sẽ dao động với một tần số riêng (ω). Dao động của các electron này được biểu diễn như một dao động điều hòa một chiều:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.49)$$

trong đó: ω là tần số riêng của các electron, k là hằng số liên kết trung bình của các electron dao động và m là khối lượng hiệu dụng của phân tử.

Hiện tượng ánh sáng kích thích có tần số phù hợp với tần số riêng của phân tử thì sẽ hấp thụ năng lượng và đẩy các electron lên quỹ đạo phân tử cao hơn. Tuy nhiên, nếu ánh sáng kích thích có năng lượng phù hợp với tần số riêng của phân tử, các electron trong quỹ đạo ngoài cùng của phân tử sẽ dao động cùng tần số của ánh sáng kích thích và gây ra momen lưỡng cực. Momen lưỡng cực này sinh ra sóng điện từ được truyền đi (tán xạ) theo hướng ngẫu nhiên. Momen lưỡng cực tỷ lệ tuyến tính với điện trường của phân tử (E), độ phân cực phân tử (α) và được biểu diễn thông qua phương trình:

$$\mu_{ind}(t) = \alpha(t)E(t) \quad (2.50)$$

Các liên kết dao động và quay ảnh hưởng đến độ phân cực phân tử. Nếu các liên kết dao động và quay xảy ra ở tần số ω_{int} , thì độ phân cực phân tử thay đổi giữa α_{max} và α_{min} . Khi đó, momen lưỡng cực được mô tả theo phương trình [108]:

$$\mu_{ind}(t) = 2 \left(\alpha + \frac{1}{2} \Delta\alpha \cdot \cos(\omega_{int} t) \right) E_0 \cos(\omega t) \quad (2.51)$$

trong đó, E_0 là thành phần của điện trường độc lập với thời gian.

$$\mu_{ind}(t) = \underbrace{2\alpha E_0 \cdot \cos(\omega t)}_{\text{Thành phần Rayleigh}} + \underbrace{\frac{1}{2} \Delta\alpha \cdot \cos(\omega + \omega_{int}) t}_{\text{Thành phần Raman Anti - Stokes}} + \underbrace{\frac{1}{2} \Delta\alpha \cdot \cos(\omega - \omega_{int}) t}_{\text{Thành phần Raman Stokes}} \quad (2.52)$$

Phương trình (2.87) biểu diễn momen lưỡng cực theo ba số hạng tương ứng với các loại tán xạ: tán xạ Rayleigh - tán xạ Raman anti-Stokes - tán xạ Raman

Stokes. Tán xạ Raman Anti-Stokes và tán xạ Raman Stokes là thể hiện sự trao đổi năng lượng tạo ra dao động phân tử và phép quay phân tử. Trong đó, tán xạ Raman Anti-Stokes do momen lưỡng cực sinh ra tán xạ có bước sóng ngắn và năng lượng cao hơn ánh sáng kích thích, còn tán xạ Raman Stokes do momen lưỡng cực sinh ra tán xạ có bước sóng dài và năng lượng thấp hơn ánh sáng kích thích. Do vậy, quang phổ Raman cung cấp thông tin về quá trình dao động của phân tử và được coi là vân tay quang học của phân tử. Do đó, tán xạ Raman cũng là một phương pháp được xem xét trong việc phân tích hóa học và sinh học, cũng như cung cấp thông tin trong việc phân tích cấu trúc phân tử. Tuy nhiên, tín hiệu quang phổ tán xạ Raman rất yếu do xác suất xảy ra tán xạ Raman rất thấp (cỡ 10^{-8} , nghĩa là trung bình cứ 10^8 photon tới thì mới có một photon bị tán xạ Raman), khoảng 10^{-8} cường độ ánh sáng kích thích, đây là nhược điểm lớn của phương pháp này. Do vậy, phương pháp tán xạ Raman rất khó trong việc phân tích phát hiện các phân tử ở nồng độ thấp.

Hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS): là hiện tượng khuếch đại tín hiệu tán xạ Raman rất lớn ($\geq 10^6$ lần) khi các phân tử của các chất phân tích hấp phụ trên bề mặt của các cấu trúc nano kim loại [109]. Tính chất quang đặc biệt của để chứa các cấu trúc nano kim loại là nguyên nhân sinh ra hiện tượng tăng cường này và thường được gọi là để SERS. Sau nhiều thập kỉ nghiên cứu và phát triển thì về cơ bản cộng đồng nghiên cứu về hiệu ứng SERS đều tạm thời đồng ý với sự giải thích là do hai cơ chế chính [110]:

- *Cơ chế tăng cường điện từ (EM)*, sinh ra bởi cộng hưởng plasmons bề mặt định xứ bề mặt (LSPR) tại các khe hẹp của các cấu trúc nano kim loại và được gọi là “điểm nóng” và cấu trúc nano kim loại sở hữu mật độ “điểm nóng” càng nhiều thì tín hiệu Raman càng được khuếch đại lớn. Cơ chế tăng cường này được coi là đóng góp chính trong việc khuếch đại tín hiệu Raman trên để SERS. Nhiều công trình nghiên cứu về SERS đã công bố sự khuếch đại tín hiệu SERS phụ thuộc rất lớn vào mật độ “điểm nóng” và điều này được quyết định bởi các đặc trưng bề mặt cấu trúc nano kim loại như là hình dạng, kích thước và khoảng cách [111,112]. Trong đó, thông số khoảng cách, kích thước, hình thái bề mặt của các cấu trúc nano kim loại rất quan trọng trong quá trình khuếch đại tín hiệu Raman trên để SERS. Nhiều công trình công bố đã chứng minh ở khoảng cách giữa các cấu trúc nano rất nhỏ “nano-gap” gây ra sự khuếch đại tín hiệu Raman của các phân tử hấp thụ trên để SERS là

rất lớn [113]. Bên cạnh đó với các đế SERS sở hữu các cấu trúc nano kim loại có hình thái bề mặt nhiều điểm nhọn cũng được chứng minh có sự tăng cường trường EM rất lớn như là các đế SERS có các cấu trúc nano kim loại dạng cành lá, dạng bông hoa hoặc dạng lông nhím, sẽ có được sự tăng cường SERS rất mạnh.

- *Cơ chế tăng cường hóa học (CM)*, sinh ra do cơ chế truyền năng lượng giữa các electron của các phân tử của chất phân tích với các electron của cấu trúc nano kim loại của đế SERS. Tuy nhiên tăng cường này chỉ đóng góp 10 đến 10^2 lần trong sự khuếch đại tín hiệu Raman trên đế SERS [114].

2.2.4. Các dạng đế SERS

Cảm biến quang hóa dựa trên hiệu ứng tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS) được đánh giá là một kỹ thuật phân tích nhanh chóng, hiệu quả, không phá hủy mẫu đo, có độ nhạy phát hiện thấp và tính chọn lọc cao, và được coi là phép đo cung cấp trực tiếp thông tin của các chất phân tích. Kỹ thuật phân tích hiệu quả dựa trên hiệu ứng SERS phụ thuộc chủ yếu vào việc chế tạo đế SERS. Đã có rất nhiều công trình công bố kết quả nghiên cứu và phát triển công nghệ chế tạo các loại đế SERS sử dụng nano kim loại có nhiều “điểm nóng” phân bố đồng đều được thiết kế với nhiều cấu trúc khác nhau. Các đế SERS hiệu năng cao thì cần có khuếch đại tín hiệu Raman mạnh (hệ số khuếch đại $EF \geq 10^6$), có thể chế tạo mẫu có tính lặp lại và ổn định (sự chênh lệch giữa các mẫu $< 20\%$), bề mặt của cấu trúc nano kim loại có độ đồng đều cao (sự chênh lệch giữa các điểm đo trên cùng một mẫu $< 20\%$), phương pháp chế tạo đơn giản, hiệu quả và chi phí thấp và chế tạo được các đế sạch hạn chế các chất tồn dư sau khi chế tạo để giảm nhiễu từ các tín hiệu không mong muốn. Do đó, trong quá trình nghiên cứu về SERS việc lựa chọn phương pháp chế tạo đế SERS cũng như vật liệu làm đế SERS là vấn đề rất quan trọng. Trong các công trình nghiên cứu về SERS thì các đế SERS hiệu suất cao chủ yếu dựa trên các loại kim loại quý như Au và Ag có kích thước nano-mét [115,116]. Đế SERS sử dụng nano kim loại quý Au, Ag phủ trên các đế cấu trúc lỗ; lỗm có phân bố theo chu kỳ tuần hoàn, thí dụ: nano vàng phủ trên đế có cấu trúc các cột nano sắp xếp có chu kỳ, đế SERS tạo từ màng đơn lớp các hạt nano vàng dạng cầu được sắp xếp có trật tự trên bề mặt thủy tinh, hay đế SERS có cấu trúc các kim tự tháp phủ các hạt nano kim loại quý đã được đánh giá có tính ổn định cao và ngưỡng phát hiện thấp

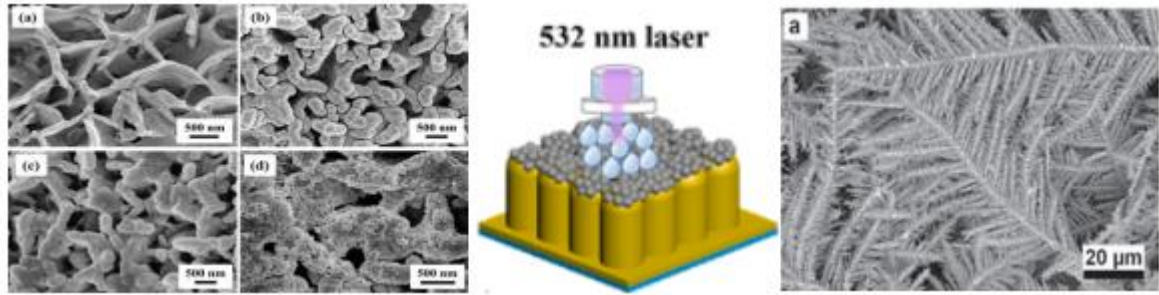
(đến cỡ ppb). Trong đó, kim loại bạc được nghiên cứu rộng rãi nhất do dễ chế tạo và đặc biệt là dễ dàng tạo ra được các dạng cấu trúc nano đa dạng như là hạt nano, dây nano, dạng hoa nano và cấu trúc cành lá nano, và các dạng cấu trúc nano này có thể cung cấp nhiều ‘điểm nóng’ và dẫn đến hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ (LSPR) tăng cường cao [117–121]. Do đó, cấu trúc nano Ag được đánh giá là ứng cử viên cho hiệu ứng SERS tốt hơn so với cấu trúc nano Au vì khả năng biến hình đa dạng của chúng. Tuy nhiên, cấu trúc nano Ag có một nhược điểm chính là dễ bị oxy hóa theo thời gian, điều này làm hạn chế các ứng dụng của chúng trong thực tiễn. Trong khi kim loại quý Au không chỉ sở hữu các đặc tính hóa học ổn định mà còn có khả năng tương thích sinh học tốt. Do vậy, việc nghiên cứu phát triển để SERS với cấu trúc vật liệu nano lưỡng kim Au/Ag hoặc kết hợp giữa hai kim loại này với nhau đáp ứng được cả tính ổn định hóa học của nano Au và tăng cường plasmon mạnh của Ag trên cấu trúc cành lá nano Ag có nhiều dạng nano phân nhánh đa cấp cho phép tạo ra nhiều “điểm nóng” tại giữa các nhánh, cạnh, góc giúp cải thiện đáng kể hoạt động của đế SERS và tăng thời gian hoạt động của cảm biến [122–130]. Bên cạnh đó, việc lựa chọn dạng nền để phát triển đế SERS cũng rất quan trọng và thường phụ thuộc vào mục đích ứng dụng của đế SERS. Việc nghiên cứu chế tạo đế SERS hiệu suất cao cho triển khai ứng dụng thực tế đang rất được coi trọng [131-133].

Trong các nghiên cứu chế tạo về SERS thông thường có hai loại đế SERS chính được quan tâm phát triển phổ biến, đó là:

+ Đế SERS được chế tạo với các cấu trúc nano kim loại trong môi trường chất lỏng ở dạng huyền phù. Dạng đế SERS này rất được quan tâm nghiên cứu bởi việc chế tạo bằng nhiều phương pháp đơn giản dễ dàng với chi phí thấp. Tuy nhiên, đế SERS dạng huyền phù có độ lặp lại không cao và khó ổn định do khoảng cách giữa các cấu trúc nano kim loại bị thay đổi do chúng dễ bị dịch chuyển trong môi trường chất lỏng.

+ *Đế SERS với các cấu trúc nano kim loại trên nền rắn*: Dạng đế SERS này rất được thu hút nghiên cứu và phát triển bởi đạt được nhiều tích chất nổi trội, đặc biệt là có thể chế tạo các cấu trúc nano kim loại bất đẳng hướng với các cấu trúc có hình dạng cành lá, bông hoa, hoặc dạng hình kim các cấu trúc hình dạng này được minh chứng có khả năng tăng cường Raman rất cao bởi hiệu ứng mũi nhọn tại điểm

nhọn và gồ ghề cấp nano. Các dạng đế SERS rắn có thể được tạo ra có, độ đồng đều, tính trật tự và độ lặp lại tốt, và có thể chế tạo bằng nhiều phương pháp.

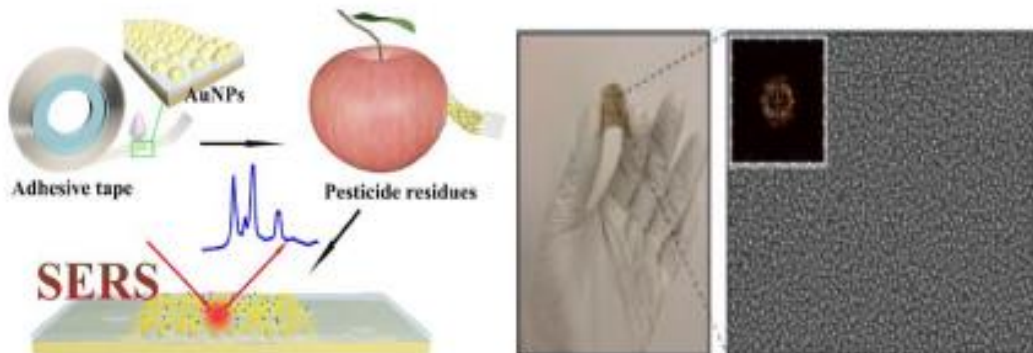


Hình 2.6. Một số đế SERS dạng rắn.

Các đế SERS với các cấu trúc nano kim loại trên nền chất rắn đã được nghiên cứu đều có nhiều những ưu và nhược điểm riêng, và được đánh giá có tính khả thi cao trong ứng dụng thực tế. Tuy nhiên để định hướng tới ứng dụng vào thực tế, chế tạo các dạng đế SERS này vẫn cần phải tập trung nghiên cứu tường minh những đặc tính của đế SERS như là: sự phân bố đồng đều của các cấu trúc nano kim loại có nhiều “điểm nóng” trên bề mặt, hệ số khuếch đại, độ ổn định hoạt động trong thời gian dài, độ lặp lại và đặc biệt là các dạng đế tiện dụng có tính thực tế cao trong việc sử dụng phân tích nhanh tại hiện trường.

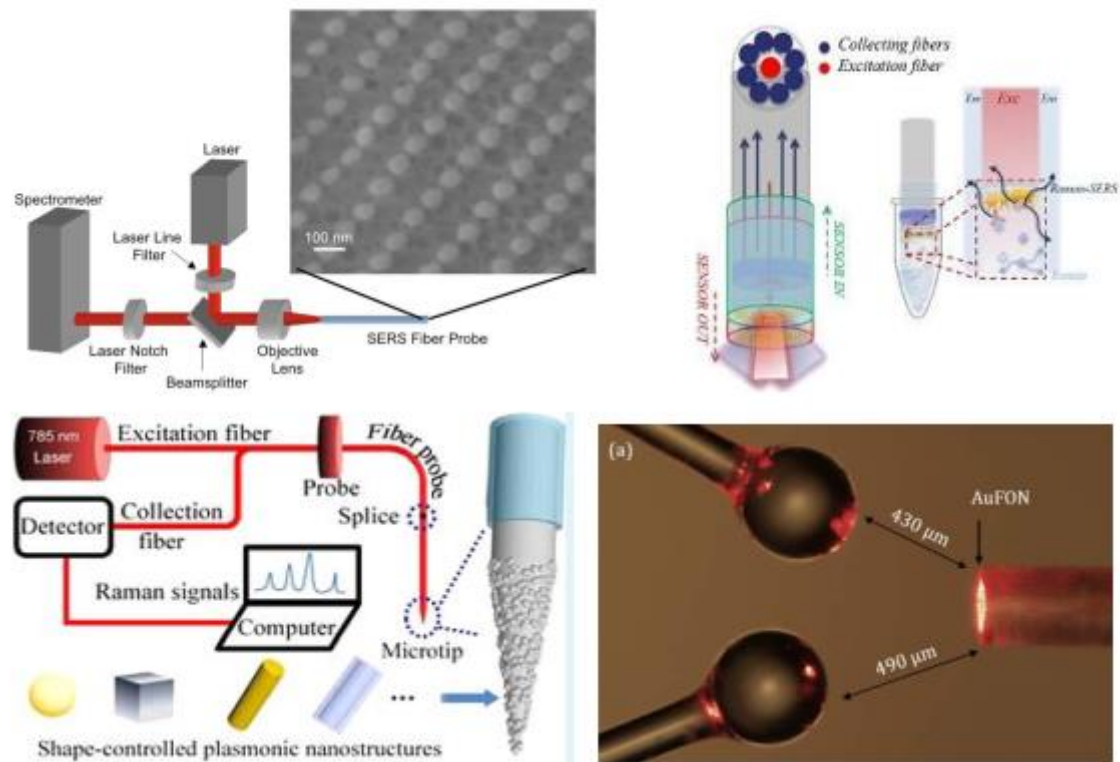
2.2.5. Đế SERS trên nền quang sợi

Đế SERS đã được nghiên cứu phát triển phong phú, và được chứng minh có nhiều hứa hẹn cho kỹ thuật phân tích [134-136]. Tuy nhiên, hiện tại SERS chưa được phát triển thành một kỹ thuật phân tích trong các sản phẩm thương mại. Do đó, việc tập trung phát triển các đế SERS hiệu suất cao với khả năng triển khai thực tế là rất cần thiết để chuyển dịch sang các ứng dụng thực tế [137-139].



Hình 2.7. Một số đế SERS linh hoạt trên nền polyme [140, 141].

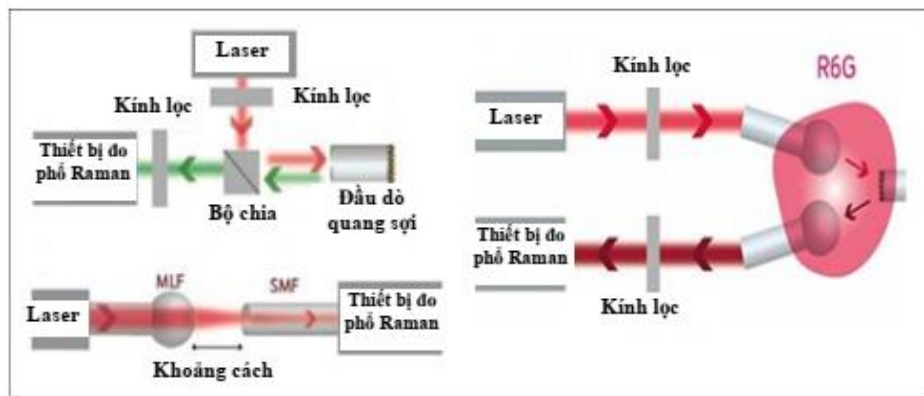
Các đế SERS linh hoạt đang được tập trung nghiên cứu như các đế SERS trên nền polyme, giấy và đặc biệt trên nền sợi quang đã và đang nhận được sự quan tâm lớn vì những ưu điểm của nó như việc sử dụng dễ dàng hoặc bọc trên bề mặt mẫu, và có khả năng phân tích không phá hủy và thậm chí phân tích tại chỗ. Quan trọng hơn, chúng có thể được kết hợp với máy phân tích Raman di động hoặc thậm chí với điện thoại thông minh để cung cấp khả năng phát hiện tại hiện trường, có khả năng trở thành một công cụ phân tích mạnh mẽ trong các ứng dụng thực tế. Thời gian gần đây, việc nghiên cứu chế tạo đế SERS trên nền quang sợi đang rất được chú trọng với nhiều cách tiếp cận khác nhau.



Hình 2.8. Một số đế SERS linh hoạt trên nền polyme [142-146].

Quang sợi đã rất phổ biến trong lĩnh vực truyền thông tin và nội soi trong lĩnh vực y học, thời gian gần đây quang sợi cũng đã và đang được rất nhiều nhóm nghiên cứu khoa học và công nghệ trên thế giới quan tâm nghiên cứu phát triển trong cảm biến bởi chúng có nhiều ưu điểm như: thời gian đo đáp ứng nhanh, kết quả đo lặp lại tốt, độ chính xác phép đo cao, không bị nhiễu loạn trong môi trường có trường điện-từ cao, độ nhạy rất cao, cấu trúc đơn giản, nhỏ gọn, bền và thích hợp với thiết bị kiểm định xách tay hoạt động tốt ngoài hiện trường, thân thiện với môi trường. Các loại đế

SERS dựa trên cơ sở quang sợi được đánh giá rất có tiềm năng vì chúng thể hiện được nhiều ưu điểm đáp ứng được từ thực tiễn như có thể chế tạo được trực tiếp trên sợi quang, phương pháp chế tạo không phức tạp, chi phí chế tạo thấp, và đặc biệt chúng là vật liệu thủy tinh silica nên rất thân thiện với môi trường, bền vững trong lưu giữ; bảo quản. Trong một số nghiên cứu, sợi quang thường được sử dụng để chế tạo để SERS sợi quang là sợi quang đa mode silica tiêu chuẩn, có tính linh hoạt và hiệu suất truyền ánh sáng cao. Chế tạo để SERS trên sợi quang học đã được thực hiện bởi nhiều phương pháp khác nhau như là phương pháp bốc bay hoặc phun xạ các kim loại quý, hoặc phương pháp lắng đọng các hạt nano kim loại quý bởi chùm laser, hay tự gắn kết các hạt nano kim loại quý từ dạng huyền phù... [142-145]. Tuy nhiên, đối với sợi quang với đặc tính đặc biệt là tiết diện cực nhỏ nên nhiều kỹ thuật chế tạo còn có hạn chế. Do đó, cần phát triển một phương pháp đơn giản và đáng tin cậy để tổng hợp được các cấu trúc nano kim loại quý có mật độ cao và đồng đều trên bề mặt đầu dò quang sợi nhằm chế tạo được các để SERS sợi quang chất lượng tốt. Hơn nữa, hình thái học của các đầu sợi quang của cảm biến SERS sợi quang cũng cần được nghiên cứu vì chúng đóng một vai trò quan trọng trong hoạt động của các đầu dò SERS sợi quang. Nhiều loại đầu sợi đã được phát triển, chẳng hạn như sợi phẳng, dạng góc hoặc dạng thon [146]. Trong số đó, sợi quang với đầu cuối dạng cầu có thể làm tăng bề mặt hoạt động của SERS, đồng thời nâng cao khả năng kết nối với nguồn sáng kích thích cũng như tạo hiệu quả trong việc thu góp tín hiệu SERS [147-149] làm tăng cường đáng kể độ nhạy phát hiện của đầu dò SERS sợi quang.



Hình 2.9. Cấu trúc cảm biến SERS trên cơ sở sợi quang đã được nghiên cứu [150].

Để SERS trên nền sợi quang trong đó lớp hoạt tính SERS bằng kim loại quý có cấu trúc nano được chế tạo trực tiếp ở đầu cuối của sợi quang, thể hiện nhiều ưu điểm so với nền SERS phẳng truyền thống, chẳng hạn như kích thước nhỏ gọn, linh hoạt với khả năng miễn nhiễm với nhiễu điện từ, và đặc biệt là có thể tích hợp trực tiếp ánh sáng kích thích đến đầu sợi quang và thu góp tín hiệu ánh sáng cho tín hiệu SERS trên cùng một đầu dò với việc sử dụng thiết bị Raman cầm tay hoặc thậm chí với điện thoại thông minh, do vậy có thể giám sát theo thời gian thực và khả năng cảm biến từ xa để thực hiện phân tích tại hiện trường.

2.2.6. Các thông số đánh giá chất lượng của đế SERS

+ Hệ số tăng cường SERS có thể hiểu là sự khuếch đại của tín hiệu Raman khi thực hiện trên đế SERS và tín hiệu Raman thường (có nghĩa không sử dụng đế SERS) với cùng một chất phân tích và tại các thông số điều kiện đo giống nhau. Thông số này rất quan trọng trong việc đánh giá hiệu ứng tăng cường Raman của đế SERS, và được trình bày thông qua công thức:

$$EF = \frac{I_S N_R}{I_R N_S} \quad (2.53)$$

trong đó, I_S là cường độ tín hiệu Raman đặc trưng của chất phân tích được hấp phụ trên đế có hiệu ứng SERS, I_R là cường độ tín hiệu Raman đặc trưng của chất phân tích được hấp phụ trên đế không có hiệu ứng SERS. $N_R = C_R/V_R$ là số phân tử trung bình của chất phân tích được hấp phụ trên đế không có hiệu ứng SERS trong thể tích tán xạ V_R , và $N_S = C_S/V_S$ là số phân tử trung bình của chất phân tích được hấp phụ trên đế có hiệu ứng SERS trong thể tích tán xạ V_S .

Tuy nhiên việc xác định chính xác số lượng phân tử góp phần vào việc tương tác với nguồn sáng kích thích để tạo ra phổ tán xạ Raman có hiệu ứng SERS là cực kỳ khó khăn vì rất khó xác định được tiết diện tán xạ trên đế SERS, do đó thông thường các nhà nghiên cứu về SERS sẽ tối ưu về điều kiện đo (cùng điều kiện đo, và sử dụng lượng mẫu đo vừa đủ tương ứng với vết sáng của nguồn kích thích trên đế đo). Trong trường hợp này, công thức (2.53) được viết đơn giản phụ thuộc vào nồng độ của chất phân tích, hệ số tăng cường (EF) được hiểu đúng hơn là hệ số tăng cường phân tích (AEF), và được xác định bằng toán học như sau:

$$AEF = \frac{I_S C_R}{I_R C_S} \quad (2.54)$$

trong đó, C_S là nồng độ của chất phân tích được sử dụng đo trên đế có hiệu ứng SERS và C_R là nồng độ của chất phân tích được sử dụng đo trên đế không có hiệu ứng SERS.

+ *Tính đồng đều hay độ lặp lại (repeatability)*: Thông số này rất có ý nghĩa trong việc đánh giá sự hoạt động của đế SERS, và được tính bằng cách thực hiện đo tại nhiều vị trí khác nhau trên bề mặt của cùng một đế SERS, cùng đối tượng đo và ở điều kiện đo, và được tính thông qua khái niệm độ lệch chuẩn (SD) và độ lệch chuẩn tương đối (RSD), và được tính theo các công thức sau:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \quad (2.55)$$

$$RSD\% = \frac{SD}{\bar{I}} \times 100 \quad (2.56)$$

trong đó, n là số vị trí thực hiện đo, I_i : cường độ tín hiệu Raman của lần đo thứ “ i ”, \bar{I} là cường độ tín hiệu Raman trung bình của các lần đo.

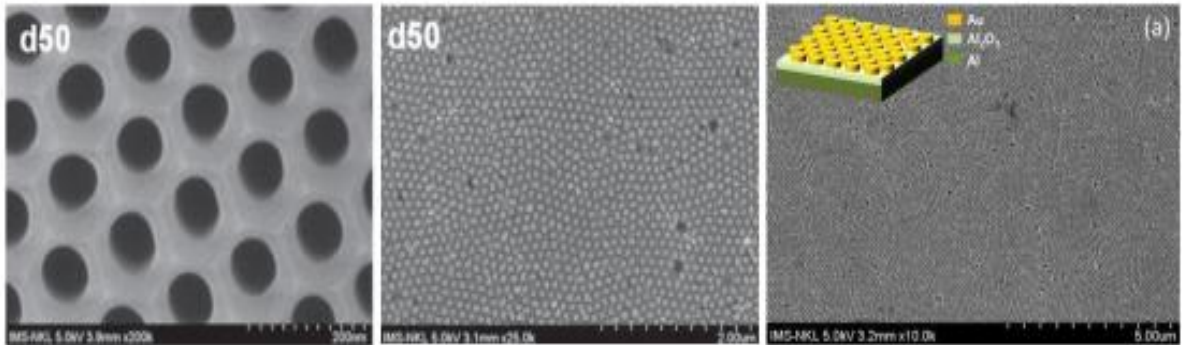
+ *Tính tái lập (reproducibility)*: là thông số đánh giá tính lặp lại của các đế SERS sau khi được chế tạo, cũng tương tự như tính lặp lại, tuy nhiên thông số này được xác định bằng cách thực hiện đo nhiều lần trên nhiều đế SERS được chế tạo trong cùng điều kiện, với cùng đối tượng đo và ở điều kiện đo giống nhau.

+ *Tính ổn định (stability)*: là thông số đánh giá tính ổn định của đế SERS sau khi được chế tạo theo thời gian, và thường được xác định bằng cách thực hiện đo nhiều lần trên một đế SERS theo thời gian lưu trữ đế SERS sau khi chế tạo, với cùng đối tượng đo và ở điều kiện đo giống nhau.

2.2.7. Tình hình nghiên cứu cảm biến SERS tại Việt Nam

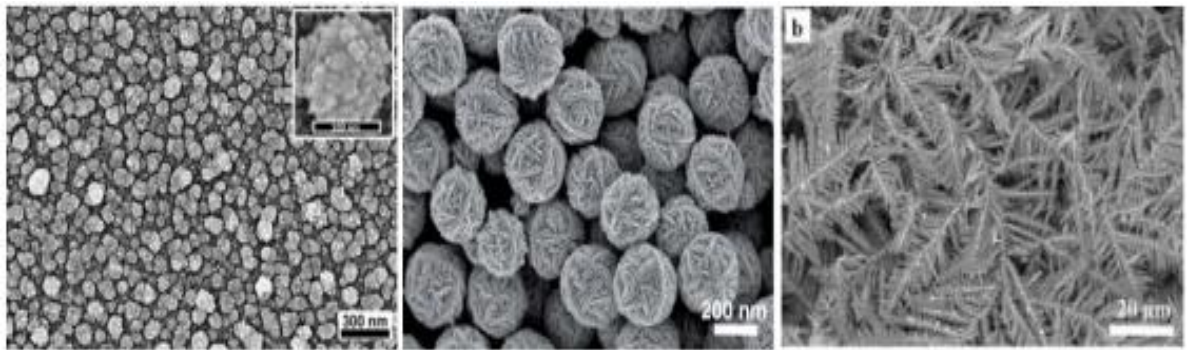
Nghiên cứu cảm biến quang hóa dựa trên hiệu ứng SERS tại Việt Nam cũng rất được nhiều tập thể nghiên cứu quan tâm nghiên cứu chế tạo đế SERS với cấu trúc nano kim loại quý trên các nền khác nhau, và được tiếp cập chế tạo từ nhiều phương pháp khác nhau. Các loại đế SERS chế tạo được cũng được thử nghiệm phân tích nhiều các chất hóa học độc hại cho môi trường. Kết quả nghiên cứu cảm biến SERS của các tập thể nghiên cứu tại Việt Nam cũng đạt được nhiều thành tựu thể hiện qua các công trình công bố trên các tạp chí quốc tế uy tín như là: Tập thể nghiên cứu của GS.TS. Nguyễn Quang Liêm và PGS.TS. Ứng Thị Diệu Thúy

(Viện Khoa học Vật liệu) đã nghiên cứu chế tạo cấu trúc nano vàng hoặc bạc trên khuôn anot hóa oxit nhôm (AAO: anodic aluminum oxide) và ứng dụng phân tích các chất methamidophos hay chất methyl parathion [151-153].



Hình 2.10. Để SERS với cấu trúc nano vàng hoặc bạc trên khuôn anot hóa oxit nhôm của tập thể nghiên cứu của GS.TS. Nguyễn Quang Liêm.

Tập thể nghiên cứu của GS.TS. Đào Trần Cao (Viện Khoa học Vật liệu) đã nghiên cứu chế tạo cấu trúc các dạng nano bạc hoặc vàng trên nền silic hoặc trong dung dịch ethanol/nước và sử dụng phân tích các thuốc bảo vệ thực vật [154-156].



Hình 2.11. Để SERS cấu trúc các dạng nano bạc hoặc vàng trên nền silic hoặc trong dung dịch ethanol/nước của tập thể nghiên cứu của GS.TS. Đào Trần Cao.

Tập thể nghiên cứu của GS.TS. Nguyễn Thế Bình (Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội) đã thực hiện các nghiên cứu chế tạo các hạt nano bạc và vàng ở dạng huyền phù bằng phương pháp bắn phá bằng nguồn laser công suất cao (laser ablation) và sử dụng chúng để phát hiện một số hóa chất độc hại [157, 158]. Ngoài ra, nhiều tập thể nghiên cứu khác cũng đang quan tâm nghiên cứu về SERS và đạt được nhiều công bố tốt [159, 160].

Với các nhận định nêu trên, chúng tôi đề xuất việc nghiên cứu cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên FBG bằng phương pháp ăn mòn hóa học (etching-

FBG: e-FBG) và phương pháp mài mòn cơ học. Nghiên cứu phát triển cảm biến bằng cách tích hợp cảm biến D-FBG vào trong cấu hình laser sợi quang có cấu trúc gương vòng để cải thiện các thông số của đặc trưng quang phổ của cảm biến. Ứng dụng cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên FBG được chế tạo vào phân tích một số hóa chất độc hại trong môi trường. Nghiên cứu chế tạo các loại đế SERS trên nền sợi quang gồm việc tổng hợp trực tiếp các cấu trúc nano kim loại bạc trên đầu sợi quang dạng phẳng, và tổng hợp trực tiếp cấu trúc nano dạng cành lá (AgNDs) trên đỉnh vi cầu quang sợi và đồng thời cấy các hạt nano kim loại vàng (AuNPs) phủ lên cấu trúc AgNDs (AuNPs/AgNDs) trên đỉnh vi cầu quang sợi bằng phương pháp quang-hóa với sự hỗ trợ của hai chùm laser xanh (532 nm) và laser đỏ (650 nm) tương ứng. Các đế SERS trên cơ sở quang sợi được chế tạo được đánh giá độ phẩm chất thông qua chất thử Rhodamine 6G (R6G) ở nồng độ thấp, và đánh giá tính khả thi thông qua việc ứng dụng phân tích một số chất bảo vệ thực vật như là permethrin, dimethoate, cypermethrin và fenthion được phân tích bằng kỹ thuật đo tán xạ Raman.

KẾT LUẬN CHƯƠNG 2

1. Trong chương này, tôi tìm hiểu về tổng quan cách tử Bragg sợi quang (FBG) là đoạn sợi quang có sự biến đổi tuần hoàn của chỉ số chiết suất trong lõi của sợi quang đơn mode, hoạt động dựa trên nguyên tắc phản xạ Bragg. Mô hình hóa cách tử trong sợi quang bằng lý thuyết ghép mode dẫn với việc giải phương trình truyền dẫn sóng quang trong sợi quang. FBG được đánh giá là rất lý tưởng trong ứng dụng cảm biến, và chúng có khả năng ứng dụng nhiều loại cảm biến khác nhau như: cảm biến nhiệt độ, độ biến dạng, áp suất và chiết suất với độ chính xác và độ nhạy rất cao. Nguyên tắc hoạt động cơ bản thường được sử dụng trong một hệ thống cảm biến dựa trên FBG là giám sát sự thay đổi của bước sóng Bragg λ_B hoặc thay đổi cường độ đỉnh phổ phản xạ do thay đổi các đại lượng đo

2. Tôi tìm hiểu về hiệu ứng plasmon xảy ra khi có sự tác động điện trường của sóng điện từ lên các electron tự do của kim loại làm electron tự do di chuyển về một phía và tạo ra sự phân cực. Hiệu ứng cộng hưởng plasmon xảy ra khi tần số dao động của các electron trùng với tần số của một bức xạ điện từ kích thích, sẽ gây ra sự dao động hàng loạt của các electron tự do. Cảm biến cộng hưởng plasmon quang sợi hoạt động dựa vào sự lan truyền plasmon bề mặt là những tập hợp dao động của các điện tử tự do trên giao diện kim loại – chất điện môi gây ra sóng phân cực TM lan truyền dọc theo giao diện với trường điện từ đạt tối đa tại bề mặt sẽ giảm dần theo cấp số nhân khi vào trong cả hai môi trường. Trong sợi quang, ánh sáng lan truyền thông qua hiện tượng phản xạ toàn phần bên trong (TIR) và do đó sóng trường gần của tia lan truyền có thể được sử dụng để kích thích plasmon bề mặt, nếu lớp kim loại được phủ trên lõi sợi quang đã được loại bỏ lớp vỏ.

3. Trong nghiên cứu về cảm biến quang hóa dựa trên kỹ thuật SERS thì việc nghiên cứu phương pháp chế tạo và chọn vật liệu làm đế SERS là quan trọng. Hiện nay, các đế SERS được chế tạo chủ yếu từ các kim loại vàng và bạc, và được chứng minh là các loại kim loại này cho tín hiệu SERS lớn hơn so với các kim loại khác, đồng thời chúng khá bền theo thời gian. Đế SERS phụ thuộc rất lớn vào sự phân bố cũng như hình dạng và kích thước của cấu trúc nano kim loại, và các đế SERS hiệu suất cao thường được đánh giá thông qua các thông số như là hệ số tăng cường SERS ($> 10^6$), độ đồng đều trên bề mặt, tính ổn định và có độ tái lập.

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 QUANG VỚI CẤU TRÚC GƯƠNG VÒNG

Trong chương này, chúng tôi sẽ trình bày các quy trình chế tạo cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên FBG bằng phương pháp ăn mòn hóa học (etching-FBG: e-FBG) và phương pháp mài mòn cơ học có độ chính xác cao thông qua việc kiểm soát trực tiếp bằng thiết bị phân tích phổ có độ phân giải cao OSA (Advantest Q8384). Để phát huy được đặc tính nổi trội nhất của cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên phần tử FBG là rất dễ dàng trong việc ghép nhiều kênh đo đạc và kết nối các cảm biến đơn lẻ thành hệ thống trên phạm vi rộng, việc nâng cao tỷ số tín hiệu trên nhiễu (SNR: Signal-to-noise ratio) cũng như độ nhạy của cảm biến đồng thời được đặt ra. Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu phát triển cảm biến bằng cách tích hợp cảm biến D-FBG (cảm biến quang hóa sợi quang dạng chữ D: D shaped FBG) vào trong cấu hình laser sợi quang có cấu trúc gương vòng, và minh chứng bằng thực nghiệm sự cải thiện đáng kể về các thông số của đặc trưng quang phổ của cảm biến như là thông số SNR và giới hạn phát hiện của cảm biến.

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

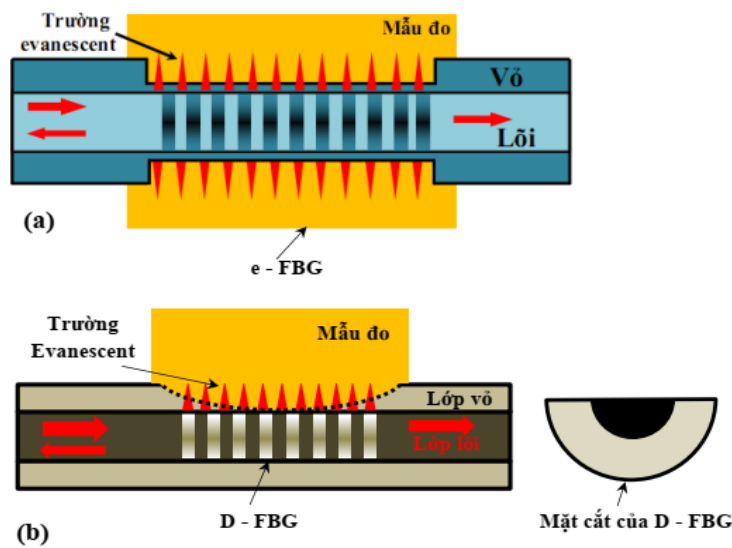
Cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên FBG được hoạt động thông qua sự biến đổi của chỉ số chiết suất. Các FBG như đã được trình bày trong phần 2.1.1 là thường được chế tạo trên đoạn sợi quang có cấu trúc lõi/vỏ với độ dài 8 mm – 10 mm và dọc lõi sợi quang có sự thay đổi tuần hoàn của chiết suất theo một chu kỳ xác định. Vì vậy, để làm cho FBG nhạy với những thay đổi của chiết suất môi trường xung quanh thì lớp vỏ của sợi quang bao phủ xung quanh vùng cách tử thường được loại bỏ bằng cách ăn mòn hóa học ướn trong dung dịch axit flohydric (HF) hoặc mài mòn cơ học. 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].

3.1.1. Phương pháp ăn mòn hóa học

**** Chuẩn bị hóa chất:***

Trong quy trình loại bỏ lớp vỏ của FBG bằng phương pháp ăn mòn hóa học,

các hóa chất sử dụng được liệt kê trong Bảng 3.1:



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

Bảng 3.1. Danh mục các hóa chất sử dụng trong quy trình chế tạo đầu dò e – FBG bằng phương pháp ăn mòn hóa học.

STT	Tên hóa chất	Ký hiệu hóa học	Nồng độ	Xuất xứ
1	Axit flohydric	HF	40%	Merck
2	Ethanol	C_2H_5OH	> 99,7%	Sigma-Aldrich
3	Acetone	C_3H_6O	> 99,7%	Sigma-Aldrich
4	Dầu ăn			Việt Nam
5	Nước khử ion	DI	100%	Việt Nam

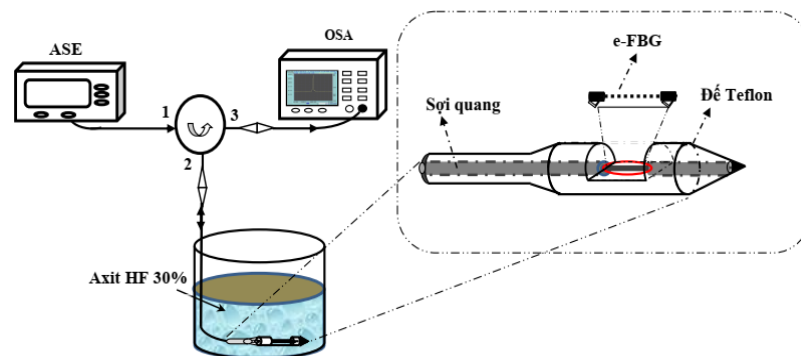
*** Quy trình chế tạo:**

Quy trình chế tạo cảm biến quang hóa dựa trên FBG bằng phương pháp ăn mòn hóa học với sơ đồ khối hệ thiết bị được minh họa ở Hình 3.2.

Quy trình chế tạo được thực hiện theo các bước cụ thể sau:

- **Bước 1:** Chuẩn bị hệ thiết bị chế tạo theo sơ đồ cấu hình được trình bày trong Hình 3.2, được gọi là cấu hình đo phản xạ của FBG, cho phép kiểm soát trực tiếp quy trình ăn mòn thông qua việc quan sát dịch đỉnh phổ phản xạ của cách tử FBG trên thiết bị phân tích phổ có độ phân giải cao OSA. Trong đó, ASE là nguồn phát tín hiệu phát xạ tự phát của thiết bị khuếch đại quang sợi có dải phổ rộng trong vùng 1520 nm - 1580 nm dựa trên môi trường khuếch đại là đoạn sợi quang pha tạp nguyên tố Erbium nồng độ cao (có mã số EDF-HCO-4000) với độ dài 4 m. Circulator là linh kiện quang sợi điều khiển hướng truyền quang với tín hiệu quang

vào cổng (1) và đi ra cổng (2) và tín hiệu quang vào cổng (2) thì ra cổng (3) của linh kiện này. FBG là cách tử Bragg trong sợi quang có hiệu ứng lọc bước sóng trong vùng 1520 nm - 1580 nm với hệ số phản xạ 45% và độ rộng phổ 0,2 nm. Nguyên lý hoạt động của cấu hình đo phản xạ FBG này là chùm tín hiệu nguồn phổ dải rộng ASE được truyền trong sợi quang đến cổng số (1) của linh kiện quang sợi circulator và đi ra cổng (2) của linh kiện này và được truyền đến đầu kết nối với FBG chuẩn bị ăn mòn thông qua điểm kết nối quang (connector). Chùm tín hiệu phổ dải rộng ASE truyền qua FBG và một phần chùm tín hiệu có bước sóng trùng với bước sóng của FBG thì sẽ được phản xạ quay lại vào cổng số (2) của linh kiện circulator. Chùm tín hiệu quang phản xạ lại do FBG lọc được dẫn đến cổng số (3) của linh kiện circulator và sau đó được truyền tới thiết bị phân tích phổ OSA ghi nhận lại tín hiệu phản xạ của FBG.

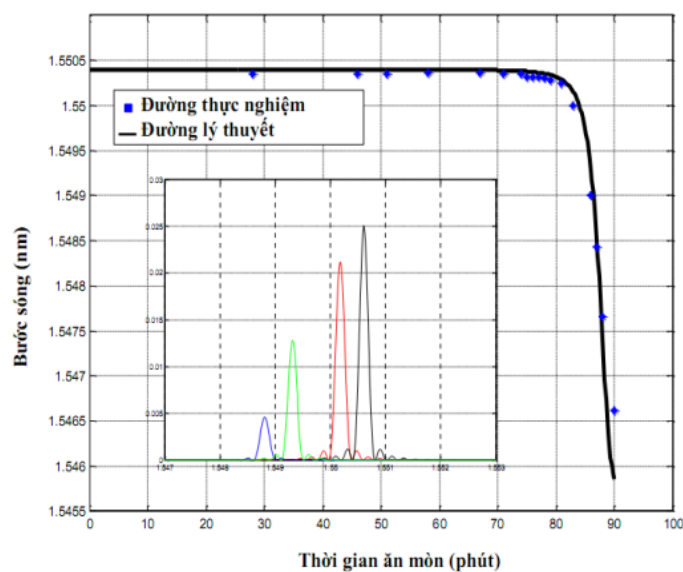


Hình 3.2. Sơ đồ khối hệ thống chế tạo cảm biến quang hóa e-FBG bằng phương pháp ăn mòn hóa học.

- **Bước 2:** Chuẩn bị FBG và hóa chất trước khi ăn mòn: cách tử FBG được chuẩn bị bằng cách bóc tách lớp vỏ bọc bảo vệ polyme phủ bên ngoài sợi quang ở vị trí có chứa FBG với độ dài khoảng 12 mm bằng kìm tuốt chính xác chuyên dụng cho sợi quang và được làm sạch bằng hóa chất Acetone nguyên chất, sau đó được gắn cố định trên đế Teflon hình trụ có cấu trúc V-groove bằng keo epoxy đặc biệt hai thành phần có hệ số giãn nở nhiệt xấp xỉ của vật liệu silica của sợi quang và không bị phá hủy trong môi trường axit mạnh. Vật liệu Teflon là loại nhựa đặc biệt (gọi là Polytetrafluoroethylene) không độc hại với môi trường sống, có thể chịu được nhiệt độ cao, cách điện và đặc biệt độ bền hóa học rất tốt, không bị ăn mòn trong môi trường axit đậm đặc rất phù hợp trong việc sử dụng chế tạo để cho các

loại cảm biến hóa-sinh. Cấu trúc giá đỡ Teflon được thiết kế với hình dạng và kích thước đã được lựa chọn phù hợp để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình ăn mòn và hoạt động của cảm biến như là giảm được rung động về cơ học, tránh gãy vỡ và tăng độ bền cho cảm biến e-FBG khi được ăn mòn xuống đường kính nhỏ cỡ $2 \mu\text{m} \div 10 \mu\text{m}$. Hóa chất ăn mòn là dung dịch HF 30% và 10% được pha chế theo tỷ lệ thể tích trong dung môi là Ethanol và sau đó được chứa trong bể ăn mòn cũng bằng vật liệu Teflon đặc biệt để tránh phản ứng với dung dịch ăn mòn HF.

- **Bước 3:** Quá trình ăn mòn nhanh (ăn mòn thô) được thực hiện bằng việc sử dụng FBG đã chuẩn bị được nhúng vào trong bể ăn mòn bằng vật liệu nhựa Teflon chứa dung dịch axit HF 30% được duy trì ở nhiệt độ phòng là 25°C , và sau đó chút dầu ăn được thêm vào nhằm tạo ra một lớp dầu mỏng trên bề mặt của dung dịch ăn mòn để hạn chế sự bay hơi của dung dịch ăn mòn gây ra giảm nồng độ HF trong dung dịch ăn mòn và đồng thời cũng hạn chế sự ô nhiễm không khí. Trong quá trình ăn mòn, FBG được kết nối với hệ thiết bị quang tử như đã được mô tả trên thông qua sợi quang để kiểm soát từ xa trực tiếp (in-situ) tiến trình ăn mòn chế tạo cảm biến e-FBG. Sự kiểm soát này thông qua việc giám sát sự thay đổi bước sóng Bragg trong quá trình ăn mòn so với bước sóng Bragg ban đầu theo thời gian thực với mốc thời gian $t = 0$ tương ứng với thời gian được xác định là FBG được nhúng vào dung dịch HF. Sự thay đổi bước sóng Bragg được ghi lại theo thời gian ăn mòn được thể hiện qua đường đặc trưng được chỉ rõ trong hình 3.3.



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

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 (tuy nhiên thời gian này phụ thuộc vào mục đích mong muốn về đường kính của cảm biến e-FBG cần đạt được), 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). Đường đặc trưng được ghi lại từ thực nghiệm cho thấy sự thay đổi trong bước sóng Bragg đối với thời gian ăn mòn FBG. Trong đó, khoảng 72 phút đầu tiên, phổ phản xạ của FBG ổn định, không có sự dịch phổ phản xạ có thể giải thích do bước sóng Bragg λ_B có sự dịch chuyển nhỏ đồng thời về vùng bước sóng ngắn do sự suy giảm lớp vỏ khi bị ăn mòn và bước sóng Bragg λ_B bị dịch chuyển về phía bước sóng dài do quá trình sinh nhiệt bởi phản ứng ăn mòn hóa học của HF với thủy tinh silica. Bởi vì sự gia tăng nhiệt độ phản ánh sự chuyển dịch đỏ của quang phổ phản xạ FBG. Tuy nhiên sau thời gian ăn mòn 72 phút, bước sóng Bragg của FBG có hiện tượng sự dịch chuyển về vùng bước sóng ngắn. Hiện tượng này có thể được giải thích do lớp vỏ được ăn mòn gần tới lớp lõi và dẫn tới một dẫn sáng bắt đầu xuyên qua lớp vỏ và tạo ra những thay đổi về quang phổ phản xạ FBG tương ứng. Sự dịch chuyển xanh λ_B cũng có thể được cho là do chiết suất hiệu dụng thay đổi chiếm ưu thế do giảm lớp vỏ bao phủ so với sự tác động của nhiệt độ. Bên cạnh sự dịch chuyển xanh λ_B thì hệ số phản xạ của FBG cũng bị giảm đi đáng kể trong quá trình ăn mòn. Hiện tượng này có thể được giải thích bằng cách xem xét sự thay đổi về khẩu độ số giữa sợi quang và vùng ăn mòn tùy thuộc vào chiết suất của lõi, lớp vỏ và môi trường xung quanh. Trong nghiên cứu này thì FBG được thực hiện ăn mòn trong thời gian 90 phút (thời gian quá trình ăn mòn thường phụ thuộc vào mục đích sử dụng mong muốn về đường kính của cảm biến e-FBG cần đạt được). Khi dừng quá trình ăn mòn thì phải thực hiện giải pháp loại bỏ dung dịch ăn mòn HF và để hạn chế hoạt động ăn mòn bằng cách làm đầy bể ăn mòn Teflon bằng nước khử ion. Sau đó nhúng cảm biến e-FBG vào dung dịch Acetone để tẩy rửa phần tồn dư của dung dịch ăn mòn. Sự dịch chuyển cuối cùng của bước sóng Bragg là 3,8 nm, kết quả thu được từ thực nghiệm và từ lý thuyết khá phù hợp cho thấy kỹ thuật ăn mòn FBG có thể sử dụng trong chế tạo cảm biến e-FBG. Từ kết quả sự dịch đỉnh phổ phản xạ của cảm biến e-FBG theo thời gian ăn mòn thu được chúng ta có thể dễ dàng tính được

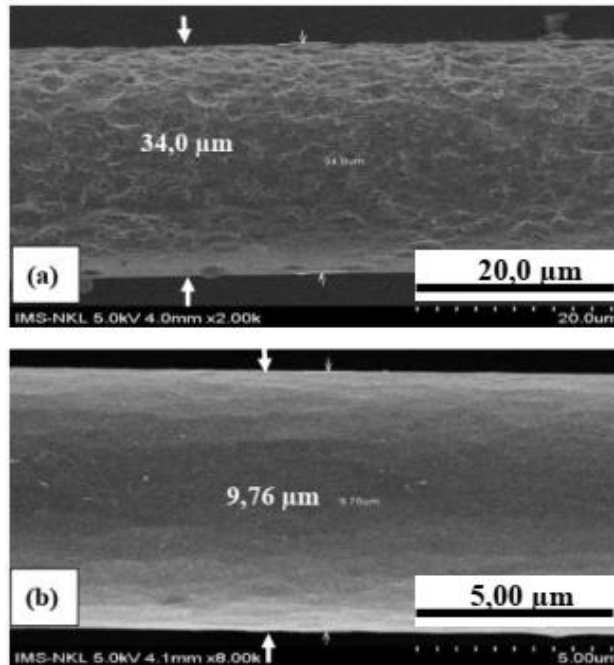
tốc độ ăn mòn cũng như đường kính của cảm biến e-FBG ăn mòn đạt được. Quá trình thực hiện ăn mòn nhanh này rất quan trọng vì thực hiện ăn mòn trong môi trường axit HF nồng độ cao 30% do đó tốc độ ăn mòn khá cao nên nhanh chóng đạt được đường kính của cảm biến e-FBG theo yêu cầu đo chiết suất chất lỏng theo mục đích cũng như đối tượng cần đo để có thể tối ưu hóa về độ nhạy cũng như độ bền của cảm biến. Vì vậy quá trình này rất cần được kiểm soát chắc chắn thời gian ăn mòn. Tuy nhiên, quá trình ăn mòn nhanh cũng có thể xảy ra hiện tượng xốp bề mặt sợi quang của cảm biến e-FBG và có thể sinh ra tín hiệu nhiễu không mong muốn do tán xạ của vùng bề mặt nhám gây ra.

- **Bước 4:** Quá trình ăn mòn chậm (ăn mòn tinh) được thực hiện bằng việc sử dụng cảm biến e - FBG đã được thực hiện ăn mòn sau bước 3 được nhúng vào trong bể ăn mòn bằng vật liệu nhựa Teflon dung dịch axit HF 10% tại nhiệt độ phòng được duy trì ở 25 °C, và sau đó thêm chút dầu ăn phủ trên bề mặt của dung dịch ăn mòn để hạn chế sự bay hơi của dung dịch ăn mòn. Quá trình ăn mòn này được thực hiện trong khoảng thời gian 20 phút với mục tiêu là tẩy nhẵn bề mặt sợi quang của cảm biến e-FBG. Sau khi dừng quá trình ăn mòn thì cũng thực hiện giống như bước 3 loại bỏ dung dịch ăn mòn HF và để hạn chế hoạt động ăn mòn bằng cách làm đầy bể ăn mòn Teflon bằng nước khử ion và sau đó nhúng cảm biến e – FBG vào dung dịch Acetone để tẩy rửa phần tồn dư của dung dịch ăn mòn.

3.1.2. Khảo sát đặc tính của cảm biến e – FBG:

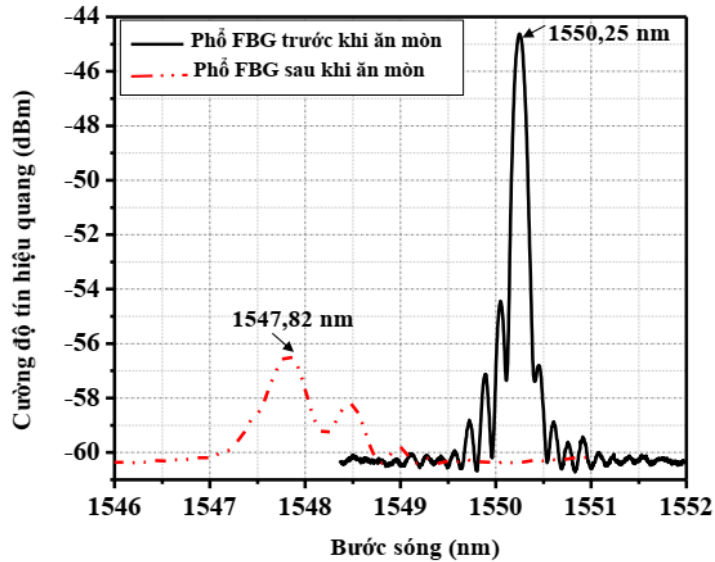
Đặc trưng hình thái học của cảm biến e – FBG sau các bước ăn mòn được đánh giá thông qua ảnh SEM đã được thực hiện trên hệ thiết bị hiển vi điện tử quét FE-SEM S4800 (Hãng Hitachi), và được trình bày trong Hình 3.4. Trong đó, Hình 3.4 (a) ảnh SEM của cảm biến e - FBG sau khi ăn mòn thô, cho thấy đường kính của sợi quang vùng FBG suy giảm đáng kể từ 125 μm xuống còn 34 μm . Ngoài ra, theo như dự đoán, bề mặt xuất hiện nhiều lỗ xốp với độ nhám bề mặt tương đối lớn do quá trình ăn mòn nhanh gây ra. Bởi vì bề mặt FBG được ăn mòn tiếp xúc trực tiếp với môi trường chất lỏng cần đo, sự tương tác của môi trường lên một truyền dẫn của cảm biến e-FBG thông qua trường gần (evanescent) gây ra sự dịch phổ phản xạ của cảm biến e-FBG. Do đó, bề mặt sợi quang của cảm biến e-FBG bị xốp với độ nhám bề mặt lớn sẽ gây ra hiện tượng tán xạ ánh sáng làm suy giảm cường

độ của đỉnh phổ phản xạ cảm biến e-FBG cũng như làm xuất hiện các mốt phụ không mong muốn. Để khắc phục hiện tượng này chúng tôi thực hiện bước ăn mòn chậm. Quá trình này có thể gọi là quá trình ăn mòn tinh, mà mục tiêu của nó là làm nhẵn bề mặt sợi quang của cảm biến e-FBG.



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

Ảnh SEM của e-FBG sau quá trình ăn mòn tinh được trình bày trong Hình 3.4 (b) cũng chỉ ra đường kính của sợi quang vùng FBG được ăn mòn giảm xuống còn 9,76 μm gần như loại bỏ hoàn toàn lớp vỏ (vì theo thông số sợi tiêu chuẩn đường kính lõi là 9 μm), và bề mặt nhẵn gần như loại bỏ được các lỗ xốp do tốc độ ăn mòn trong quá trình này rất chậm. Kết quả của sự ăn mòn tinh là làm giảm được hiện tượng tán xạ ánh sáng gây ra trên bề mặt sợi và làm tăng độ phẩm chất của phổ phản xạ cảm biến e-FBG như đã được thể hiện trong hình 3.5. Sau khi thực hiện ăn mòn FBG theo quy trình 90 phút trong dung dịch HF 30% (ăn mòn thô) và 20 phút trong dung dịch HF 10% (ăn mòn tinh) ta thu được cảm biến e – FBG với đường kính là 9,76 μm và 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 -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 mốt dẫn phụ có thể là các mốt vỏ.

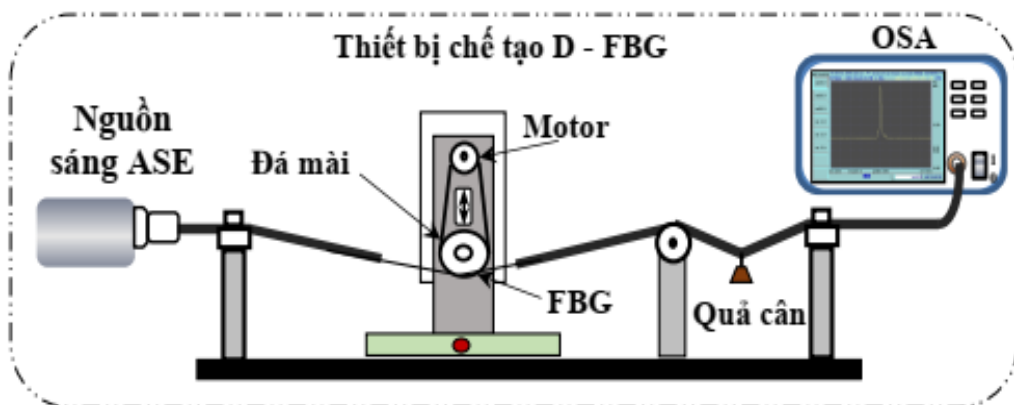


Hình 3.5. Tín hiệu quang phổ phản xạ của cảm biến FBG trước và sau ăn mòn.

Từ các kết quả trên có thể rút ra kết luận sau: quy trình chế tạo cảm biến e-FBG bằng hai bước ăn mòn thô và tinh đã cho phép chủ động chế tạo thành công các cảm biến e-FBG có độ phẩm chất cao đáp ứng việc đo chiết suất chất lỏng với độ nhạy cũng như độ bền của cảm biến phù hợp với mục đích cũng như đối tượng cần đo.

3.1.3. Phương pháp mài mòn cơ học

Quy trình thực hiện chế tạo cảm biến quang hóa FBG có cấu trúc dạng hình chữ D (D – FBG) được chế tạo bằng phương pháp mài mòn cơ học cũng được sự kiểm soát trực tiếp của tín hiệu quang phổ truyền qua FBG thông qua máy phân tích phổ chuyên dụng cho sợi quang OSA. Sơ đồ khối của hệ thiết bị chế tạo cảm biến D-FBG bằng phương pháp mài 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.

Phương pháp này có độ chính xác rất cao và có thể điều khiển được cấu trúc và hình dạng của cảm biến sợi quang với quy trình chế tạo được thực hiện theo các bước cụ thể sau:

- **Bước 1:** Chuẩn bị hệ thiết bị chế tạo theo sơ đồ cấu hình được trình bày trong Hình 3.6 với cấu hình đo tín hiệu truyền qua của FBG. Trong đó, hệ thiết bị này sử dụng nguồn phát phổ dải rộng trong vùng 1520 nm - 1580 nm là thiết bị khuếch đại quang sợi, thiết bị phân tích phổ có độ phân giải cao, các giá đỡ sợi quang, mô tơ điều khiển chuyển động của lô đá mài có kích thước hạt khác nhau và được gắn trên giá đỡ có thể điều khiển sức căng dọc sợi bằng các quả cân (5 gram, 10 gram, 15 gram), và cách tử Bragg trong sợi quang FBG có hiệu ứng lọc bước sóng trong vùng 1520 nm - 1580 nm, có hệ số phản xạ 45% và độ rộng phổ 0,2 nm. Cách tử FBG được bóc lớp vỏ bọc bảo vệ polyme phủ bên ngoài sợi quang ở vị trí có chứa FBG với độ dài khoảng 12 mm bằng kim tuốt chính xác chuyên dụng cho sợi quang và được làm sạch bằng hóa chất Acetone nguyên chất, sau đó được gắn vào hệ thiết bị mài mòn cơ học như đã thiết kế. Nguyên lý hoạt động của cấu hình đo truyền qua FBG này là chùm tín hiệu từ nguồn phổ dải rộng ASE được truyền trong sợi quang đến đầu kết nối với FBG chuẩn bị mài mòn thông qua điểm kết nối quang (connector). Một phần chùm tín hiệu có bước sóng trùng với bước sóng của cách tử thì sẽ bị phản xạ do cách tử FBG còn hầu hết chùm tín hiệu phổ dải rộng ASE sẽ truyền qua FBG được truyền tới thiết bị phân tích phổ OSA ghi nhận tín hiệu truyền qua của FBG.

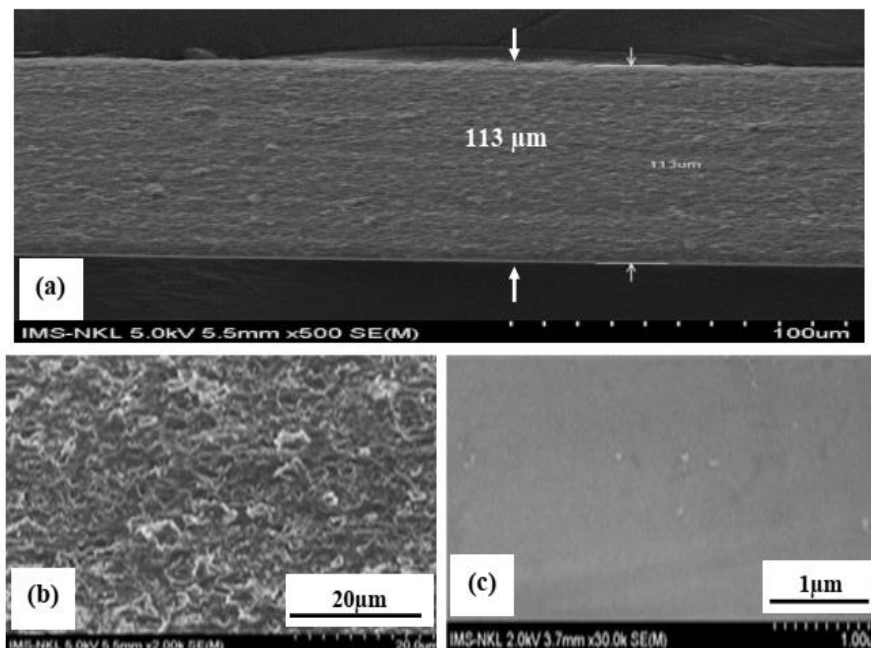
- **Bước 2:** Quá trình mài mòn nhanh (mài mòn thô) được thực hiện bằng việc lắp đặt FBG đã chuẩn bị ở trên vào hệ mài mòn sao cho phần sợi quang chứa FBG đã được bóc vỏ bọc polyme tiếp xúc với đế mài được phủ lớp hạt kim cương có kích thước hạt cỡ 60 μm . Quá trình mài thô được thực hiện ở nhiệt độ phòng (25 $^{\circ}\text{C}$). Quá trình này được thực hiện trong thời gian ngắn để đạt được hình dạng như thiết kế. Trong quá trình mài mòn, FBG được kết nối với hệ thiết bị quang tử như đã được mô tả trên thông qua sợi quang để có thể kiểm soát từ xa trực tiếp (in-situ) tiến trình mài mòn chế tạo cảm biến D - FBG. Quá trình thực hiện mài mòn nhanh này được thực hiện với tốc độ mài mòn khá cao nên nhanh chóng mài mòn đến tâm của lõi sợi quang và tạo được hình dáng của cảm biến D - FBG. Quá trình mài mòn nhanh có ưu điểm là rút ngắn thời gian mài mòn nhưng với tốc độ mài mòn cao quá

trình này cũng tạo ra độ nhám cao trên bề mặt sợi quang có chứa cảm biến D - FBG và có thể sinh ra tín hiệu nhiễu không mong muốn do tán xạ của vùng bề mặt nhám gây ra.

- **Bước 3:** Quá trình mài mòn chậm (mài mòn tinh) được thực hiện bằng việc sử dụng cảm biến D - FBG đã được thực hiện mài mòn sau bước 2 được thực hiện quá trình mài tinh bằng việc thay đổi mài khác có phủ lớp bột kim cương kích cỡ 1,5 μm và được thực hiện trong thời gian dài với mục đích làm mịn bề mặt phần sợi được mài mòn. Kết thúc quá trình mài mòn, cảm biến D – FBG được làm sạch bằng cồn nguyên chất, được lấy ra khỏi hệ thiết bị mài mòn.

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

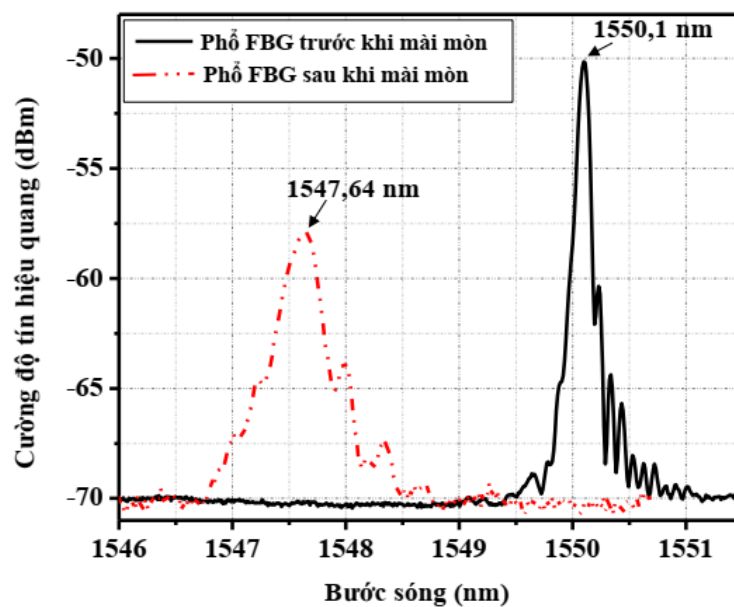
Đặc trưng hình thái học của cảm biến D – FBG sau các bước mài mòn được đánh giá thông qua ảnh SEM đã được thực hiện trên hệ thiết bị hiển vi điện tử quét FE-SEM S4800 (Hãng Hitachi), và được trình bày trong Hình 3.7.



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

Hình 3.7 (a) trình bày ảnh SEM của cảm biến D – FBG sau khi được thực hiện mài thô với độ phóng đại 500 lần. Chúng ta có thể quan sát được tổng quan hình dạng vùng được mài mòn của cảm biến D – FBG. Khi vùng mài mòn có chiều rộng đạt tới 113 μm như được chỉ ra bằng ảnh SEM trên Hình 3.7 (a) chúng ta có thể cho rằng cảm biến D – FBG đã được mài đến giữa lõi sợi quang (vì theo thông số sợi tiêu chuẩn đường kính lõi là 125 μm). Trong đó, Hình 3.7 (b) chỉ ra SEM của

cảm biến D – FBG sau khi được thực hiện mài thô với độ phóng đại 2000 lần, chúng ta có thể nhận thấy 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 cũng 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. Quang phổ phản xạ của cảm biến D – FBG sau khi chế tạo bằng phương pháp mài mòn cơ học cũng được khảo sát như trình bày trong Hình 3.8.



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

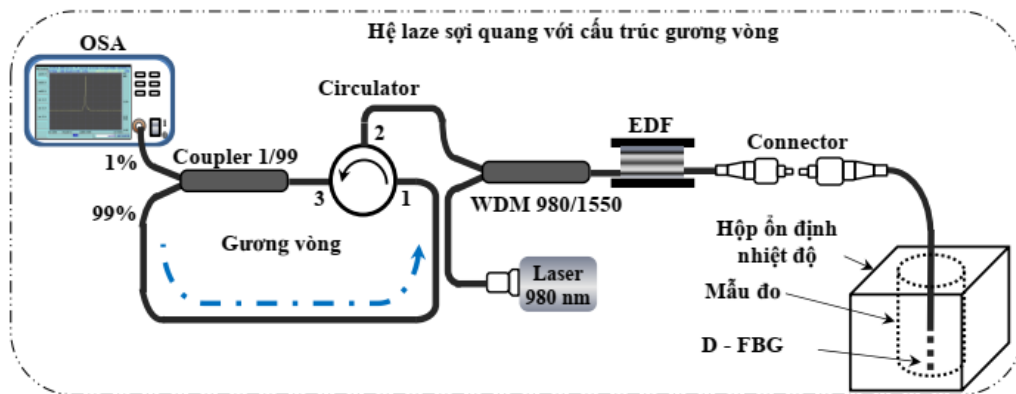
Hình 3.8 chỉ ra rất rõ ràng đỉnh của phổ phản xạ của D – FBG bị dịch 2,46 nm và độ bán rộng phổ tại vị trí 3 dB cũng bị mở rộng 0,46 nm so với phổ phản xạ của FBG ban đầu là 0,2 nm. Bên cạnh đó chúng ta cũng nhận thấy sự suy giảm cường độ tín hiệu phản xạ 8,2 dB. So sánh giữa hai cảm biến e – FBG được chế tạo bằng phương pháp ăn mòn và D – FBG chế tạo được bằng phương pháp mài mòn cơ học thì chúng tôi nhận thấy cảm biến D – FBG đạt được nhiều ưu điểm vượt trội. Bởi vì, cảm biến D – FBG được thực hiện mài mòn thì chỉ mài một nửa sợi quang trong khi đó cảm biến e – FBG được thực hiện ăn mòn bằng phương pháp ăn mòn hóa học thì phải ăn mòn toàn bộ lớp vỏ xung quang gần đến lõi nên kích thước rất

mảnh, do đó rất dễ bị vỡ, gãy, và rất khó trong quá trình thực hiện đo mẫu. Bên cạnh đó, tín hiệu quang phổ phản xạ của cảm biến e – FBG rất yếu có thể vì kích thước sợi giảm khá lớn gây ra khẩu độ số tại vùng cảm biến cũng bị suy giảm lớn, và dễ bị nhiễu bởi những một vỏ sinh ra. Các cảm biến D - FBG chế tạo được sẽ làm tiền đề trong việc chế tạo cảm biến hóa sinh trên nền sợi quang chất lượng cao giá rẻ, và có tiềm năng lớn cho các ứng dụng trong nông nghiệp, công nghiệp và đặc biệt ngành công nghiệp thực phẩm.

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 sợi quang với D-FBG tích hợp trong laser sợi được xây dựng theo cấu hình, và trình bày trong hình 3.9.



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.

Trong đó, cấu hình laser sợi quang được xây dựng với cấu trúc buồng cộng hưởng gồm một đoạn sợi quang pha tạp ecbi nồng độ cao (có mã số: EDF-HCO-4000 là sản phẩm thương mại bởi hãng Coreactive của Canada) có độ dài 3,5 mét và đóng vai trò làm môi trường khuếch đại quang. Trong đó, nguồn sáng laser bán dẫn công suất cao 182 mW và bước sóng phát xạ 980nm (có model: SDLO-2568-200) có đầu ra được ghép với sợi quang đơn một tiêu chuẩn (9/125 μm) được sử dụng để bơm kích thích quang cho môi trường khuếch đại quang thông qua linh kiện quang sợi là kết hợp quang (gọi là coupler 980/1550). Trong cấu trúc buồng cộng hưởng của laser sợi sử dụng cảm biến cách tử D – FBG làm gương phản xạ và được bố trí

ngay sau sợi quang pha tạp ecbi. D-FBG đóng vai trò đồng thời là cảm biến và cũng như là gương phản xạ trong buồng cộng hưởng của laser sợi quang. Bên cạnh đó còn sử dụng linh kiện quang sợi chuyển vòng (circulator) để thiết kế gương vòng (loop-mirror). Tín hiệu quang phổ đầu ra của thiết bị laser sợi quang này được lấy ra thông qua linh kiện chia tách quang sợi (gọi là coupler 1/99) từ cấu trúc gương vòng. Tín hiệu quang phổ này được ghi lại thông qua thiết bị phân tích quang phổ chuyên dụng cho sợi quang có độ phân giải cao 0,01 nm (OSA), và tín hiệu này cũng đưa ra thông tin cho thiết bị cảm biến.

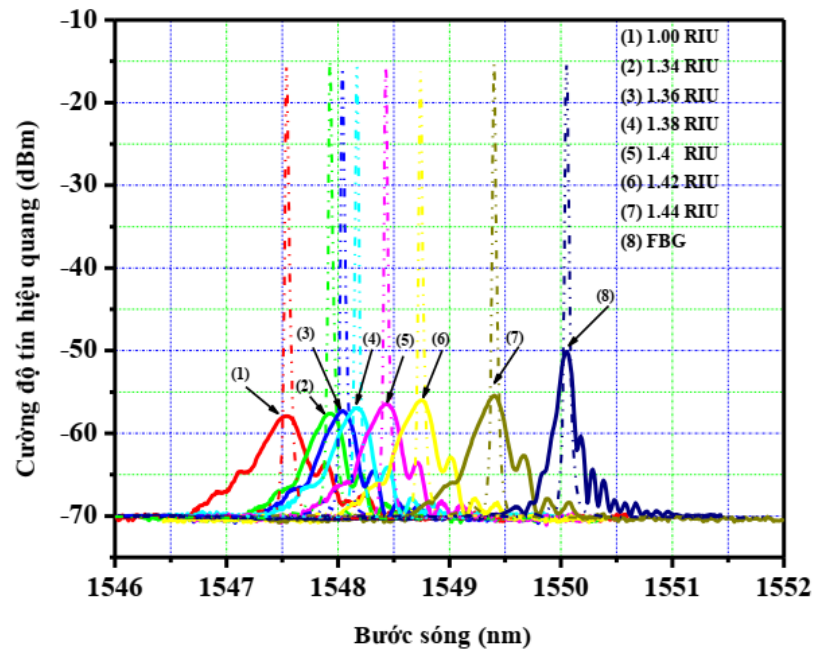
3.2.2. Nguyên lý hoạt động của cảm biến

Thiết bị cảm biến quang hóa sợi quang với cảm biến D - FBG được tích hợp trong laser sợi quang được hoạt động khi nguồn sáng laser bán dẫn công suất cao có bước sóng phát xạ tại 980 nm và truyền trong sợi quang đơn mode đến linh kiện quang sợi coupler 980/1550 và được ghép để truyền đến đoạn sợi quang pha tạp nguyên tố đất hiếm ecbi EDF. Nguồn laser bơm này sẽ kích thích môi trường khuếch đại ecbi và phát xạ chùm sáng dải rộng (1520 nm – 1580 nm) được gọi là chùm sáng phát xạ tự phát được khuếch đại (ASE: amplified spontaneous emission) của ecbi. Tín hiệu quang do phát xạ tự phát của nguyên tố ecbi sẽ được truyền đến cảm biến D – FBG được bố trí ngay sau phần sợi pha tạp ecbi, và đóng vai trò như gương phản xạ của buồng cộng hưởng laser sợi. Khi chùm tín hiệu ASE truyền tới cảm biến D - FBG và sẽ được chọn lọc một tín hiệu. Tín hiệu quang có bước sóng trùng với bước sóng của cảm biến D – FBG (λ_B) sẽ được phản xạ quay ngược trở lại môi trường khuếch đại quang sợi ecbi, và được khuếch đại sau đó đi vào trở lại coupler 980/1550. Trong đó, cảm biến D-FBG tiếp xúc trực tiếp với môi trường phân tích thì tín hiệu quang được cảm biến D - FBG chọn lọc và phản xạ trở lại sẽ bị biến đổi (dịch đỉnh phổ của tín hiệu) theo thông số chiết suất môi trường phân tích. Hiện tượng này xảy ra do quá trình tương tác của một dẫn sáng chính trong lõi sợi quang với môi trường phân tích bởi hiệu ứng trường gần sinh ra tại vị trí tiếp giáp giữa lớp lõi sợi với môi trường phân tích. Quang phổ của tín hiệu cảm biến D-FBG dựa trên hiệu ứng này gây ra sự thay đổi đồng thời về sự dịch đỉnh phổ tín hiệu và sự suy giảm cường độ phổ tín hiệu do tương tác với môi trường phân tích. Do vậy, thông tin cho cảm biến có thể đồng thời dựa vào việc thay đổi của cường

độ cũng như bước sóng. Tuy nhiên, việc sử dụng cấu trúc laser sợi quang, tín hiệu quang phổ của cảm biến được tăng cường và giữ ổn định với kỹ thuật bơm bão hòa. Bởi vì, sau khi tín hiệu của cảm biến được cảm biến D – FBG chọn lọc sẽ phản xạ trở lại và truyền qua môi trường khuếch đại Erbium. Sau đó, chùm tín hiệu quang này sẽ ra cổng 1550 của coupler 980/1550 và truyền tới cổng 2 của linh kiện quang sợi chuyển vòng (circulator) và đi ra cổng 3 của linh kiện quang này. Sau đó tín hiệu quang này được đưa tới linh kiện chia quang sợi (gọi là coupler 1/99) đóng vai trò là lối ra của laser sợi quang, có nghĩa là tín hiệu quang được chia thành 2 phần theo tỷ lệ 1/99. Trong đó 99% tín hiệu quang sẽ được truyền vào cổng 1 của circulator và ra cổng 2 của circulator và truyền trở lại cổng 1550 của coupler 980/1550 kết hợp với bước sóng bơm của laser vào môi trường khuếch đại Erbium và tiếp tục thực hiện chu trình truyền quang mới như đã được mô tả. Còn lại 1% công suất của tín hiệu quang đưa ra cổng 1% của coupler 1/99 và được truyền đến thiết bị phân tích phổ OSA có độ phân giải cao 0,01 nm để xử lý tín hiệu đưa ra thông tin cho thiết bị cảm biến. Cảm biến quang hóa sợi quang với cảm biến D - FBG được tích hợp trong laser sợi quang có cấu trúc gương vòng cho tín hiệu cảm biến đầu ra thu được là tín hiệu laser nên đặc trưng quang phổ của tín hiệu cảm biến được cải thiện rất lớn như là độ rộng phổ hẹp, đặc biệt là cường độ tín hiệu rất lớn so với tín hiệu cảm biến sử dụng cấu hình đo phổ phản xạ.

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

Để chứng minh khả năng cải thiện đặc trưng quang phổ của tín hiệu cảm biến D – FBG với cấu hình laser sợi quang so với cấu hình đo phản xạ, chúng tôi đã thực hiện thử nghiệm đo trong môi trường chất lỏng với các mẫu phân tích là các hợp chất hữu cơ cacbon có các giá trị chiết suất xác định trong phạm vi 1,00 RIU– 1.44 RIU (đơn vị chiết suất RIU: Refractive Index Unit). Tất cả các lần đo đều được thực hiện trong hộp ổn nhiệt tại nhiệt độ 25 °C, và trước mỗi lần đo, cảm biến D – FBG đều được nhúng vào cồn isopropyl để làm sạch các dư lượng chất phân tích còn sót lại từ lần đo trước đó. Các kết quả đo đã được trình bày trong Hình 3.10.

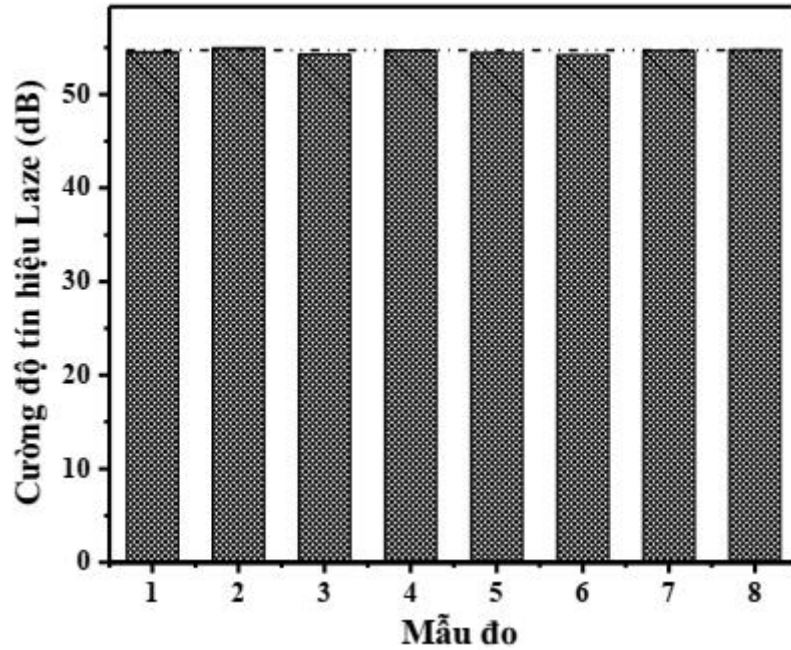


Hình 3.10. Quang phổ tín hiệu của cảm biến quang hóa dựa trên cảm biến D - FBG với cấu hình đo phản xạ (các đường phổ nét liền) và cấu hình đo laser sợi được đề xuất (các đường phổ nét đứt) được thực hiện trong môi trường lỏng có chiết suất thay đổi trong phạm vi 1,00 RIU– 1,44 RIU.

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. Kết quả đo được trình bày trong Hình 3.10 cho thấy, đối với môi trường xung quanh có chiết suất biến đổi trong vùng khoảng 1,33 RIU – 1,4 RIU sự dịch chuyển của tín hiệu cảm biến khi chiết suất môi trường xung quanh thay đổi là thấp do một dẫn trong vùng lõi sợi quang được giam giữ tốt bởi vậy dẫn đến ánh sáng tương tác với môi trường xung quanh yếu. Khi môi trường xung quanh có chiết suất lớn hơn 1,4 RIU, sự dịch chuyển của cao hơn nhiều. Nguyên nhân là một dẫn cơ bản ít bị giam giữ chặt trong lõi sợi quang dẫn đến hiệu ứng trường gần mạnh hơn và do đó tương tác giữa các một dẫn với môi trường bên ngoài hiệu quả hơn. Từ kết quả thu được cũng có thể thấy rằng bước sóng Bragg tăng lên (dịch chuyển đỏ: red shift) khi chỉ số chiết suất của môi trường xung quanh tăng lên và tiệm cận với chiết suất của lõi sợi quang. Với cảm biến D - FBG đã chế tạo được sự dịch chuyển đỏ vào khoảng 1,86 nm khi giá trị chiết suất của môi trường xung quanh thay đổi từ 1,00 đến 1,44 RIU. Kết quả đo cũng cho thấy cường độ quang phổ phản xạ của tín

hiệu giảm mạnh khi chiết suất của môi trường xung quanh giảm. Hiệu ứng này có thể được giải thích do sự khác biệt về khẩu độ số giữa sợi quang không bị mài mòn và sợi quang bị mài mòn. Trong Hình 3.10 cũng so sánh trực tiếp đặc trưng phổ tín hiệu quang của cảm biến D-FBG với cấu hình đo phản xạ thông thường (các đường phổ nét liền) và cấu hình đo laser 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 của loại cảm biến này. Trong đó, tín hiệu quang phổ phản xạ của FBG ban đầu (trước khi được mài mòn lớp vỏ) có bước sóng phản xạ Bragg tại 1550,1 nm và độ rộng phổ 0,2 nm và hệ số phản xạ 45% được thể hiện trong Hình 3.10 ở mẫu (8), và tín hiệu quang phổ phản xạ của cảm biến cách tử D-FBG được chế tạo (sau khi được mài mòn lớp vỏ) có bước sóng phản xạ Bragg là 1547,54 nm và độ rộng phổ 0,62 nm được thực hiện đo trong môi trường không khí (có chiết suất 1,00 RIU) được mô tả trong Hình 3.10 ở mẫu (1). Các tín hiệu quang phổ của cảm biến D - FBG trong các dung dịch có chiết suất khác nhau trong khoảng 1,34 RIU - 1,44 RIU cũng được trình bày trong Hình 3.10 với các đường phổ tương ứng từ mẫu (2) đến mẫu (7). Các tín hiệu quang phổ của cảm biến dịch chuyển về phía bước sóng dài và không tuyến tính khi chiết suất của các dung dịch tăng lên trong khoảng chiết suất này. Đặc biệt cũng nhận thấy rằng có sự cải thiện khá lớn về đặc trưng quang phổ của tín hiệu cảm biến D-FBG tích hợp trong cấu hình laser sợi có cấu trúc gương vòng. Tỷ số tín hiệu trên nhiễu của tín hiệu quang phổ cảm biến được gia tăng rất lớn từ 3 dB lên tới 50 dB và độ rộng phổ cũng được suy giảm rất lớn từ 0,62 nm giảm tới 0,01 nm. Thiết bị cảm biến quang hóa sợi quang với cảm biến D - FBG tích hợp trong laser sợi quang với cấu trúc gương vòng còn có thể sử dụng kỹ thuật bơm bão hòa để đạt được cường độ của tín hiệu quang phổ có công suất lớn và ổn định. 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 trong kỹ thuật đo xa. Trong nghiên cứu này, kỹ thuật bơm bão hòa được sử dụng bởi một laser diode 980 nm tại công suất bơm quang đầu ra là 182 mW, có tín hiệu ra ổn định như thể hiện trong hình 3.11. Kết quả cho thấy cường độ tín hiệu quang phổ trên nền nhiễu 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 RIU- 1,44 RIU tương ứng với các mẫu đo từ 1 đến 8.



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.

Từ những kết quả thử nghiệm thu được trong nghiên cứu này cho thấy, cảm biến D-FBG được tích hợp trong cấu hình laser sợi với cấu trúc gương vòng được cải thiện đáng kể về đặc tính của tín hiệu quang phổ so với cảm biến D - FBG sử dụng cấu hình đo phản xạ. Điều này đồng thời làm tăng cường được độ chính xác của giới hạn phát hiện LOD (LOD: limit of detection) của cảm biến như được chứng minh theo phương trình sau [163]:

$$LOD = \frac{\lambda}{Q * S} \quad (3.1)$$

trong đó: S là độ nhạy của cảm biến và hệ số $Q = \lambda/\delta\lambda$ là độ phẩm chất, $\delta\lambda$ là độ bán rộng phổ tín hiệu cảm biến. So sánh với cấu hình đo phản xạ theo tỷ lệ LOD:

$$\frac{LOD_{ref}}{LOD_{LD}} = \frac{\lambda}{Q_{ref} * S_{ref}} \frac{Q_{LD} * S_{LD}}{\lambda} \square \frac{Q_{LD}}{Q_{ref}} \approx \frac{\delta\lambda_{ref}}{\delta\lambda_{LD}} \approx 62 \quad (3.2)$$

trong đó: LOD_{ref} và LOD_{LD} , S_{ref} và S_{LD} , Q_{ref} và Q_{LD} , $\delta\lambda_{ref}$ và $\delta\lambda_{LD}$ là các thông số giới hạn phát hiện, độ nhạy, hệ số phẩm chất, độ bán rộng của quang phổ tín hiệu của

cảm biến với cấu hình đo phản xạ và cấu hình đo laser sợi. Trong đó độ nhạy của hai cấu hình được xem xét là như nhau và cùng hoạt động ở một bước sóng λ .

Từ những kết quả đạt được từ thử nghiệm cho thấy độ nhạy chiết suất cao nhất của cảm biến D – FBG khi thực hiện phân tích trong môi trường có chiết suất trên 1,4 RIU đến cận với chiết suất của lớp vỏ sợi quang (1,446 RIU theo tiêu chuẩn). Do đó cảm biến D – FBG có tính khả thi cao trong việc sử dụng để phân tích những thay đổi nhỏ trong chiết suất của môi trường xung quanh, hoặc có thể được sử dụng để phát hiện hoặc đo định lượng các tác nhân hóa học hoặc sinh học với mức độ chính xác cao [164].

KẾT LUẬN CHƯƠNG 3

1. Chế tạo thành công cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên FBG bằng phương pháp ăn mòn hóa học (e-FBG). Kết quả cảm biến e-FBG chế tạo được có đường kính 9,76 μm và bề mặt nhẵn cao. Đỉnh phổ phản xạ của cảm biến e – FBG được dịch chuyển về bước sóng ngắn khoảng 2,43 nm và độ bán rộng phổ 0,52 nm so với phổ phản xạ của FBG ban đầu. Tuy nhiên, Đỉnh phổ phản xạ của cảm biến e – FBG bị suy giảm cường độ tín hiệu phản xạ đáng kể từ -45,4 dBm xuống -57,6 dBm và sự phát sinh các mốt dẫn phụ có thể là các mốt vỏ.

2. Chế tạo thành công cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên FBG bằng phương pháp mài mòn cơ học có độ chính xác cao. Cảm biến D – FBG được chế tạo có hình dạng chữ D và vùng được mài mòn của cảm biến D – FBG có chiều rộng đạt tới 113 μm và có bề mặt nhẵn cao để hạn chế hiện tượng tán xạ ánh sáng gây ra trên bề mặt sợi. Đỉnh của phổ phản xạ của D – FBG được dịch 2,46 nm và độ bán rộng phổ cũng bị mở rộng 0,46 nm so với phổ phản xạ của FBG ban đầu. Đỉnh phổ phản xạ của cảm biến D – FBG cũng bị suy giảm cường độ tín hiệu phản xạ. Tuy nhiên, đỉnh phổ phản xạ của cảm biến D – FBG hạn chế được sự suy giảm lớn của tín hiệu cảm biến và nhiều bởi những mốt vỏ sinh ra so với cảm biến e-FBG.

3. Chúng tôi đã xây dựng thành công cấu hình của cảm biến bằng cách tích hợp cảm biến D - FBG vào trong cấu hình laser sợi quang có cấu trúc gương vòng và đạt được 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 50 dB và độ rộng phổ tín hiệu quang của cảm biến D - FBG cũng được thu hẹp từ 0,62 nm xuống 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 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.

CHƯƠNG 4. CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT CÁC ĐẶC TÍNH ĐỂ 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

Trong chương này, chúng tôi trình bày các quy trình chế tạo và đánh giá đặc tính các cấu trúc nano bạc và cấy các hạt nano vàng lên bề mặt của cấu trúc nano dạng cành lá bạc trên các loại đầu sợi quang có cấu trúc dạng phẳng và dạng vi cầu bằng phương pháp quang hóa có sự hỗ trợ của chùm laser bước sóng 532 nm và của hai chùm bước sóng 532 nm và 650 nm. Phương pháp này rất hiệu quả với để sợi quang vì có thể kết nối trực tiếp với nguồn laser để chế tạo trực tiếp các cấu trúc nano quý trên nền sợi quang.

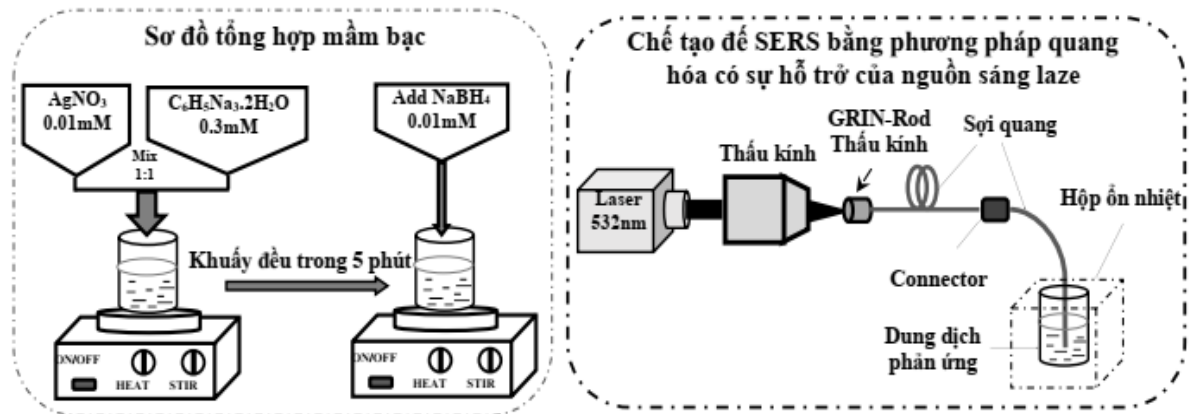
4.1. Chế tạo để SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano-Ag

4.1.1. Chuẩn bị thiết bị, dụng cụ và hóa chất:

Các thiết bị, dụng cụ và hóa chất được sử dụng trong quy trình chế tạo để SERS trên đầu phẳng của sợi quang với các cấu trúc nano bạc bao gồm: bình định mức dung tích 10ml và 5ml, bình tam giác dung tích 250ml, ống đong dung tích 100ml, bình cầu dung tích 100ml được chuẩn bị rửa sạch, sấy khô, bọc kín bằng giấy bạc, cốc ly tâm dung tích 250ml, microxylanh 10ml chia vạch đến 1ml và các dụng cụ pipet, micropipet 1 mL (BDL-pipetter 6601, Mỹ), thiết bị khuấy từ, thiết bị quay ly tâm (tốc độ ≥ 3000 vòng/phút), cân phân tích có độ chính xác đến 0,00001g, và các loại sợi quang đa một tiêu chuẩn có đường kính lõi/vỏ sợi quang 62,5/125 μm và 105/125 μm (Thorlabs, Mỹ), thiết bị hàn và cắt sợi quang chuyên dụng (Fujikura, Nhật), và laser bán dẫn phát xạ tại bước sóng 532 nm (1,5 W; Laserland, Trung Quốc). Trong đó, các hóa chất được sử dụng là các tiền chất hóa học tinh khiết gồm có muối bạc nitrate (AgNO_3 , 99,5%; Fisher Scientific, Anh), tri-sodium citrate dihydrate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%; Merck KGaA, Đức), sodium borohydride (NaBH_4 , 98%; Kanto Chemical. Co. Inc., Nhật), Rhodamine 6G (R6G; Sigma-Aldrich, Thụy Sĩ), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99,7%; Sigma-Aldrich, Thụy Sĩ) và nước khử ion (18 $\Omega\text{M}/\text{cm}^2$).

4.1.2. Quy trình chế tạo để SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano-Ag bằng phương pháp quang-hóa với sự hỗ trợ của chùm laser 532 nm

Quy trình chế tạo để 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 bán dẫn phát xạ tại bước sóng 532 nm được trình bày chi tiết trong Hình 4.1, và được thực hiện theo các bước cụ thể sau:



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

+ **Bước 1:** Chuẩn bị các đầu dò sợi quang dạng phẳng bằng cách sử dụng thiết bị cắt sợi quang chuyên dụng để cắt phẳng đầu sợi quang với độ chính xác rất cao. Trong bước chế tạo này, các loại sợi quang đa mode tiêu chuẩn được làm bằng thủy tinh silica với đường kính lõi/vỏ sợi quang 62,5/125 μm , 105/125 μm với khẩu độ số (NA) là 0,22 đã được sử dụng. Một đầu của sợi quang này có đầu nối sợi quang tiêu chuẩn FC/PC để kết nối với nguồn sáng laser. Ở một đầu còn lại của sợi quang được bóc bỏ lớp phủ polyme bên ngoài sợi quang một đoạn với chiều dài 2 cm bằng kìm tuốt chuyên dụng cho sợi quang và được làm sạch bằng dung dịch ethanol. Tiếp theo, đoạn sợi quang đã tuốt vỏ polymer được gắn cố định trên thiết bị cắt sợi quang chuyên dụng và thực hiện cắt phẳng bề mặt sợi sao cho phần đầu còn lại khoảng 1cm và bề mặt cắt của đầu sợi quang được quan sát trực tiếp thông qua thiết bị hàn sợi quang với yêu cầu: bề mặt cắt của đầu dò sợi quang nhẵn phẳng, không bị vỡ, nứt, mẻ. Sau đó, đầu dò sợi quang dạng phẳng được làm sạch bằng dung dịch ethanol và lưu giữ cẩn thận để sử dụng cho các bước tiếp theo.

+ **Bước 2:** Tổng hợp dung dịch hạt mầm nano kim loại Ag bằng phương pháp khử hóa học với việc pha 0,2 mL dung dịch bạc nitrate (AgNO_3 0,01M), 0,2

mL dung dịch tri-natriumcitrat-dihydrate ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ 0,3 M) vào 20 mL nước khử ion (DI) và khuấy nhanh trong 5 phút. Sau đó, 0,04 mL dung dịch sodium borohydride ($NaBH_4$ 0,01 mM) được nhỏ từ từ vào hỗn hợp dung dịch và để phản ứng tự xảy ra. Khi quan sát thấy màu dung dịch phản ứng chuyển từ màu trong suốt sang màu vàng nhạt nghĩa là lúc các hạt mầm Ag đã được hình thành, dung dịch này được lấy ra và bảo quản trong bóng tối và lưu trữ tại nhiệt độ 4 °C để sử dụng trong các bước tiếp theo.

+ **Bước 3:** Chế tạo các cấu trúc nano bạc trực tiếp lên trên đầu dò sợi quang dạng phẳng bằng phương pháp quang-hóa có sự hỗ trợ của chùm laser phát xạ tại bước sóng 532 nm. Quá trình chế tạo này được mô tả trong Hình 4.1. Trong bước này, dung dịch phản ứng được chuẩn bị bằng cách sử dụng dung dịch $AgNO_3$ (0,5 mL, 0,1 mM) để trộn với dung dịch mầm Ag (1 mL), và được chứa trong một bình phản ứng được giữ bọc kín trong hộp ổn định nhiệt độ tại 25 °C bằng cách sử dụng bộ làm mát nhiệt điện Peltier để tránh ảnh hưởng của sự thay đổi của nhiệt độ và ánh sáng bên ngoài môi trường đến sự phát triển của các cấu trúc nano bạc. Sau đó, chùm tia sáng từ nguồn laser với bước sóng phát xạ $\lambda = 532$ nm được ghép nối với một đầu của sợi quang có đầu dò dạng phẳng đã được chuẩn bị trong bước 1 qua hệ thấu kính hội tụ. Hệ thấu kính này giúp hầu hết chùm laser có thể được thu góp vào trong lõi sợi quang. Phần đầu dò đã được cắt phẳng sẽ được nhúng vào trong dung dịch phản ứng đã được chuẩn bị và thực hiện chiếu sáng laser với mật độ công suất quang tối ưu $P_L = 80,46$ W/cm² sau các mốc thời gian phơi sáng là 2 phút, 5 phút, 7 phút và 9 phút. Khi đó các cấu trúc nano bạc với các hình dạng khác nhau đã được tạo thành trực tiếp trên đầu dò sợi quang dạng phẳng. Cuối cùng, đầu dò sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano bạc được lấy ra và nhúng cẩn thận trong nước khử ion để loại bỏ dung dịch phản ứng và được làm khô bằng dòng khí N_2 .

Các đế SERS trên cơ sở sợi quang sau khi được chế tạo sẽ được gắn chắc chắn trên đế là đầu kết nối sợi quang (ferrule) được làm bằng gốm oxít zirconia (ZrO_2) có dạng hình trụ với đường kính ngoài 2,5 mm, đường kính bên trong 0,125 mm và chiều dài 15 mm với độ chính xác $\pm 0.1\mu m$, và được lưu trữ cẩn thận trong hộp kín tránh bụi và để tiện dụng trong việc thực hiện các phương pháp phân tích tiếp theo. Hình ảnh của các đế SERS trên đầu sợi quang phẳng được trình bày trong Hình 4.2.



Hình 4.2. Hình ảnh các đế SERS sợi quang được chế tạo.

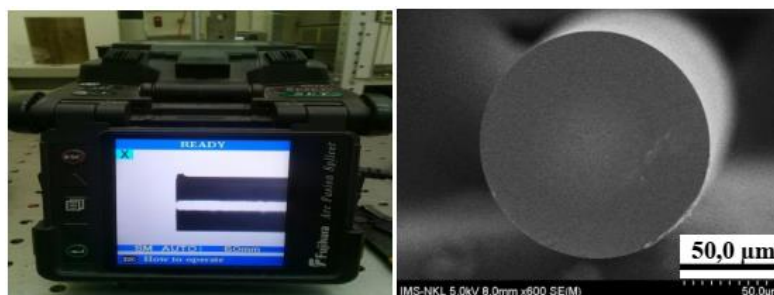
4.1.3. Khảo sát hình thái học đế SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano-Ag

Các đế SERS trên đầu dò sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano kim loại bạc được thực hiện chế tạo trực tiếp bằng phương pháp quang hóa có sự hỗ trợ của chùm laser 532 nm được kiểm soát, đánh giá chặt chẽ từ các sản phẩm trung gian thu được sau các bước thực hiện của quy trình chế tạo thông qua thiết bị kính hiển vi quang học có độ phóng đại cao, và đặc biệt là thiết bị hiển vi điện tử quét FE-SEM (S-4800 Hitachi, Nhật Bản) của Phòng thí nghiệm trọng điểm thuộc Viện Khoa học vật liệu với hình ảnh thiết bị được trình bày trong Hình 4.3.



Hình 4.3. Thiết bị hiển vi điện tử quét phân giải cao FE-SEM (S-4800 Hitachi).

Sau bước 1, sản phẩm được tạo ra là đầu dò sợi quang dạng phẳng và được khảo sát hình thái bề mặt trực tiếp bằng thiết bị hàn sợi quang chuyên dụng hoặc thông qua ảnh SEM, như được trình bày trong Hình 4.4.



Hình 4.4. Hình ảnh đầu dò sợi quang dạng phẳng được kiểm tra bằng máy hàn sợi quang chuyên dụng và ảnh SEM.

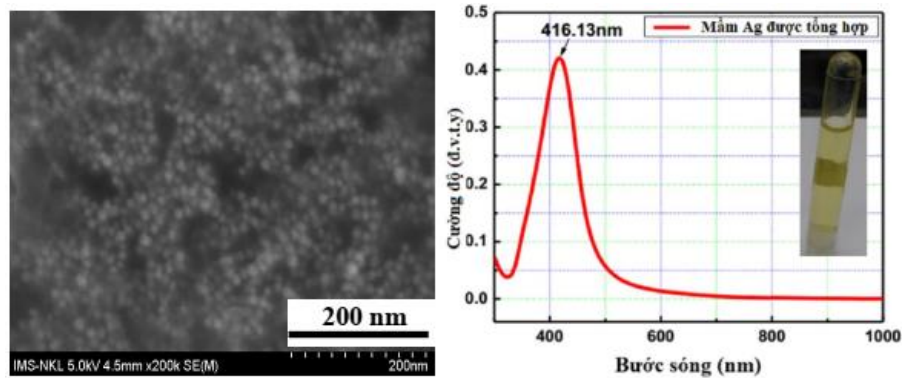
Hình 4.4 trình bày rõ ràng hình ảnh đầu dò sợi quang dạng phẳng sau khi được chuẩn bị bằng thiết bị hàn sợi quang chuyên dụng và ảnh SEM với độ khuếch đại cao 600 lần cho thấy bề mặt sợi sau khi thực hiện cắt rất nhẵn phẳng, sạch sẽ, không bị nứt mẻ.

Sau bước 2, sản phẩm được tạo ra là dung dịch mầm bạc được tạo ra bằng phương pháp hóa học. Đây là phương pháp đơn giản, sử dụng các tác nhân hóa học để khử các ion kim loại như là Ag^+ thành nguyên tử Ag^0 , sau đó các nguyên tử Ag^0 kết hợp với nhau thành các cấu trúc nano Ag. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng tiền chất dung dịch muối AgNO_3 cung cấp ion Ag^+ , đây là chất có chứa Ag với hàm lượng cao. Các ion Ag^+ sẽ được khử đưa về dạng nguyên tử Ag^0 bằng dung dịch khử Natri bohydrua (NaBH_4). Ngoài những chất này, chúng tôi còn sử dụng thêm dung dịch $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và nước khử ion trong quá trình tạo mầm. Phản ứng xảy ra theo phương trình:



Để tạo ra được dung dịch mầm với các hạt mầm đồng đều ta sử dụng máy khuấy từ để các dung dịch trong thí nghiệm được trộn đều với nhau. Các ion Ag^+ bị khử thành nguyên tử Ag^0 . Sau đó, các nguyên tử Ag^0 kết cụm lại thành các hạt nhỏ với bán kính từ 2 nm - 3 nm, và đồng thời xảy ra sự oxi hóa từng phần của bề mặt hạt nano tạo thành oxit Ag. Sự tạo thành các oxit bạc làm giảm sự ổn định của các hạt nano làm chúng kết hợp với nhau phát triển thành các hạt nano bạc có kích thước lớn hơn. Sự có mặt của Citrate trong quá trình tạo mầm đóng vai trò là chất ổn định bề mặt hạt. Dung dịch mầm tạo thành có màu vàng nhạt và chúng được đánh giá thông qua phổ UV – Vis được thực hiện trên thiết bị đo phổ UV – Vis –

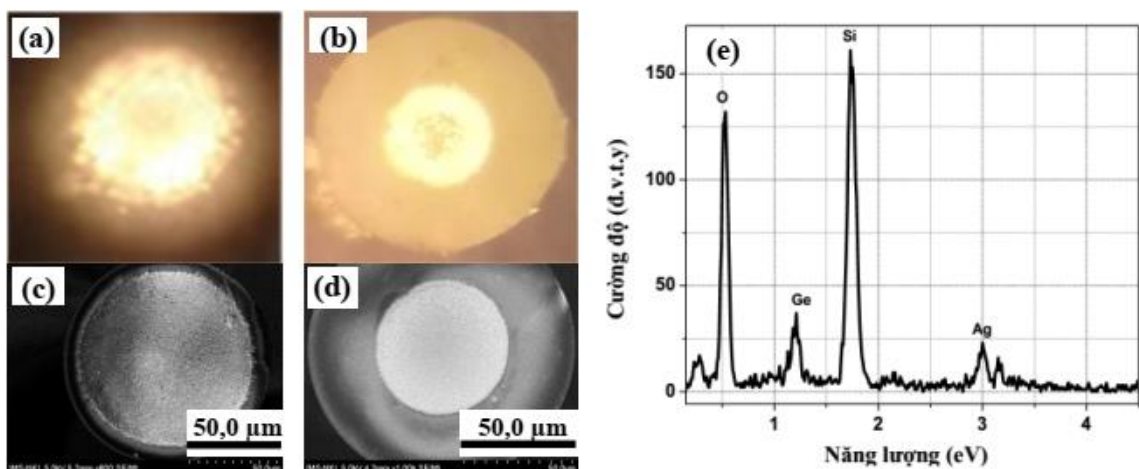
Nir trong dải đo từ 300 nm – 1000 nm, và hình ảnh SEM như được trình bày trong Hình 4.5.



Hình 4.5. Ảnh SEM, và phổ hấp thụ của dung dịch mầm nano bạc.

Trong Hình 4.5, hình ảnh SEM của mầm nano bạc với độ khuếch đại 20.000 lần, chỉ ra rõ ràng các hạt nano Ag với đa phần có cấu trúc dạng hình cầu với kích thước trong khoảng $10 \text{ nm} \div 18 \text{ nm}$. Màu vàng nhạt của dung dịch và đỉnh phổ hấp thụ đặc trưng của dung dịch mầm Ag tại 416.13 nm là những dấu hiệu đặc trưng cho dung dịch mầm bạc có kích thước 16 nm.

Sau bước 3, sản phẩm được tạo ra là các loại cấu trúc nano bạc được tạo ra trên bề mặt của đầu dò sợi quang dạng phẳng với loại sợi đường kính 105/125 μm và 62,5/125 μm , và được gọi là đế SERS sợi quang dạng phẳng. Hình thái bề mặt của cấu trúc nano bạc trên đế SERS sợi quang dạng phẳng được đánh giá qua ảnh quang học, ảnh SEM, và thành phần cấu tạo được thể hiện qua phổ EDX, và được trình bày trong Hình 4.6.

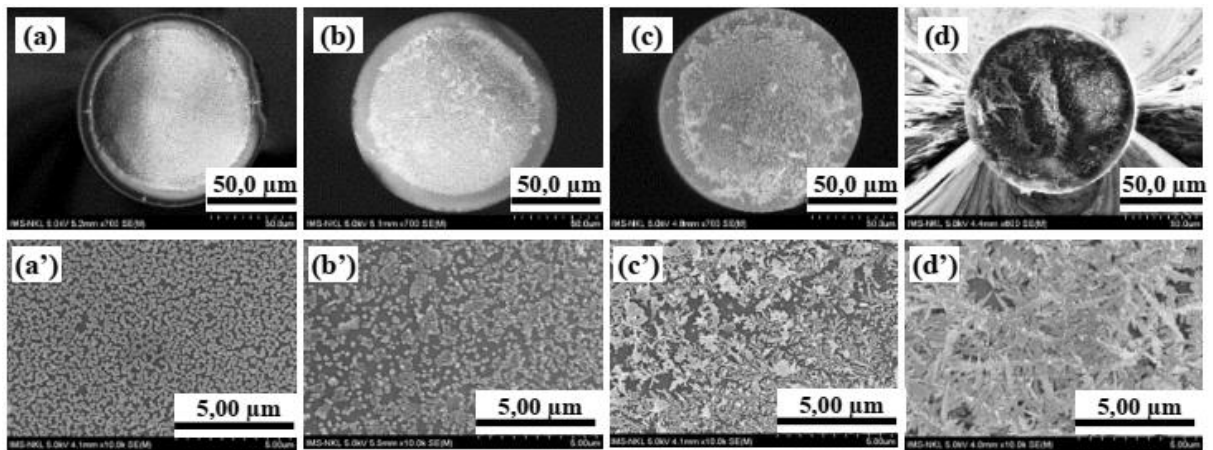


Hình 4.6. Ảnh quang học (a và b), ảnh SEM (c và d) của đế SERS sợi quang dạng phẳng với đường kính 105/125 μm và 62,5/125 μm tương ứng, và phổ EDX (e).

Trong Hình 4.6 (a và b) trình bày ảnh quang học và Hình 4.6 (c và d) trình bày ảnh SEM tổng quan bề mặt của đế SERS sợi quang dạng phẳng được thực hiện trên 2 loại sợi có đường kính lõi/vỏ: 105/125 μm và 62,5/125 μm tương ứng. Trong đó hình ảnh cấu trúc nano bạc đã được chỉ ra rõ ràng là đã được mọc và phát triển tương đối đồng đều trong phạm vi tiết diện của lõi sợi quang, phần này là giao diện giữa phần dẫn truyền ánh sáng chính trong sợi quang và môi trường dung dịch phản ứng. Ngoài ra không có cấu trúc nano bạc nào mọc trên phần tiết diện không được chiếu sáng của lớp vỏ sợi quang. Hiện tượng này có thể được giải thích bởi hiệu ứng “nhíp quang học (optical tweezers)” hay “bẫy lực gradient chùm tia” sinh ra khi một chùm laser bị hội tụ mạnh. Ánh sáng laser cung cấp một lực (có độ lớn cỡ picoNewton) lên các vi hạt và có xu hướng đẩy các hạt về tâm hội tụ của chùm tia. Trong trường hợp của chúng tôi, ánh sáng laser được dẫn trong lõi sợi quang đến đầu cuối của sợi quang và chiếu xạ vào dung dịch mầm bạc. Tiết diện đầu cuối của sợi quang lúc này được coi là “tâm hội tụ” nên chùm sáng laser trong dung dịch tạo ra một lực “hút” các mầm bạc gắn lên đầu cuối của sợi quang đã được cắt phẳng [165-168]. Do vậy đường kính lõi của loại sợi quang được sử dụng sẽ quyết định diện tích đế SERS. Các hạt nano mầm bạc sau khi được gắn trên đầu cuối của sợi quang và được chiếu sáng với chùm sáng có bước sóng phù hợp, chúng sẽ hấp thụ ánh sáng, tạo nên các dao động plasmon. Do vậy, các hạt nano mầm bạc sẽ phát triển dị hướng dẫn đến sự hình thành các dạng cấu trúc nano bạc khác nhau. Quá trình phát triển của các cấu trúc nano bạc này phụ thuộc chủ yếu vào công suất chùm sáng và thời gian chiếu sáng của laser vào dung dịch mầm [169, 170].

Bên cạnh đó Hình 4.6 (e) trình bày phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) để minh chứng sự tồn tại của các thành phần nguyên tố hóa học cấu tạo trên bề mặt của đế SERS sợi quang dạng phẳng. Đường phổ cũng biểu diễn các đỉnh phổ đặc trưng đại diện cho các thành phần của nguyên tố Ag là do các cấu trúc nano kim loại Ag được tổng hợp trên bề mặt của đầu dò sợi quang dạng phẳng và đỉnh phổ đặc trưng đại diện cho các thành phần của các nguyên tố Ge, Si, O, mà các nguyên tố này là các nguyên tố cấu thành sợi quang, và ngoài ra cũng hoàn toàn không thấy xuất hiện các nguyên tố lạ khác và điều này chứng tỏ đế SERS được chế tạo rất sạch. Các đế SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano kim loại bạc được chế tạo trực tiếp bằng phương pháp quang hóa có sự hỗ trợ của chùm laser bước sóng 532 nm

phụ thuộc rất lớn vào các điều kiện phản ứng như nồng độ của dung dịch phản ứng hay nhiệt độ môi trường và đặc biệt là thông số của chùm sáng laser hỗ trợ. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã nghiên cứu lựa chọn một số những thông số tối ưu như nồng độ của các thành phần trong dung dịch phản ứng, giữ ổn định nhiệt độ môi trường tại 25°C và mật độ công suất quang tối ưu của chùm sáng laser hỗ trợ $P_L = 80,46 \text{ W/cm}^2$, và khảo sát quá trình mọc và phát triển của các dạng cấu trúc nano kim loại Ag trên đầu dò sợi quang dạng phẳng với loại sợi đường kính 105/125 μm theo thời gian chiếu sáng của chùm sáng laser hỗ trợ. Hình thái bề mặt của các dạng cấu trúc nano kim loại Ag chế tạo được sẽ được đánh giá bằng ảnh SEM, được trình bày trong Hình 4.7.



Hình 4.7. Ảnh SEM của bề mặt đế SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano Ag được chế tạo trong thời gian chiếu sáng của chùm laser 532 nm khác nhau 2 phút (a và a'), 5 phút (b và b'), 7 phút (c và c') và 9 phút (d và d') tương ứng.

Hình 4.7 trình bày ảnh SEM của mặt đế SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano Ag được hình thành sau khi phơi sáng của chùm laser bước sóng 532 nm trong dung dịch mầm Ag trong khoảng thời gian 2 phút, 5 phút, 7 phút và 9 phút. Trong đó, các ảnh SEM trong Hình 4.7 (a, b, c và d) biểu diễn ảnh SEM với độ khuếch đại 700 lần cho thấy hình ảnh tổng quan cả bề mặt của các đầu dò sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano Ag được gắn rất gọn trong phạm vi phần lõi sợi quang với mật độ hạt lớn và đồng đều. Các ảnh SEM trong Hình 4.7 (a', b', c' và d') biểu diễn ảnh SEM với độ khuếch đại lớn hơn rất nhiều là 10.000 lần có thể cho thấy rõ ràng hình thái học của các cấu trúc nano bạc. Trong đó, đế SERS sợi quang dạng phẳng với khoảng thời gian chiếu sáng của chùm laser 2 phút cấu trúc

nano bạc được tạo thành có dạng gần giống hình cầu và có thể ước lượng kích thước khoảng 30 nm - 50 nm, với khoảng thời gian chiếu sáng của chùm laser 5 phút cấu trúc nano bạc được tạo thành các hạt nano Ag đã phát triển đến kích thước lớn hơn khoảng 100 nm - 120 nm và có xuất hiện hiện tượng kết đám của các hạt nano kim loại Ag. Trong khi đó, các hạt nano Ag trên bề mặt sợi quang được chiếu trong thời gian 2 phút không quan sát thấy hiện tượng kết đám này. Để SERS sợi quang dạng phẳng với thời gian phơi sáng của chùm laser bước sóng 532 nm trong dung dịch mầm Ag trong khoảng 7 phút có cấu trúc nano bạc biến đổi nhiều so với thời gian chiếu 5 phút, các hạt nano Ag đã được mọc, phát triển kết đám với nhau và có xu thế chia tách thành những nhánh nhỏ và có xu thế phát triển thành dạng cành lá và được phân bố đều trên bề mặt lõi sợi quang. Khi thực hiện chiếu sáng trong thời gian 9 phút các cấu trúc nano Ag trên bề mặt sợi quang phẳng đã phát triển thành các cành lá với mật độ cao với các nhánh phát triển dài cỡ vài chục micro mét. Những kết quả ảnh SEM được trình bày ở trên cho thấy sự hình thành các cấu trúc nano Ag trên bề mặt sợi quang phẳng phụ thuộc vào thời gian phơi sáng của chùm laser hỗ trợ. Thời gian chiếu sáng càng dài thì kích thước hạt càng lớn và mật độ hạt tăng theo. Tuy nhiên khi phát triển đến dạng cành lá với mật độ cao và kích thước lớn thì xảy ra hiện tượng bám dính giữa cấu trúc nano bạc với đầu sợi quang yếu dễ gây ra việc bị tách khỏi đế.

4.1.4. Khảo sát tính chất để SERS sợi quang phẳng với các cấu trúc nano Ag

Việc đánh giá chất lượng của đế SERS được chế tạo gồm hệ số tăng cường, độ đồng đều và tính ổn định theo thời gian lưu giữ để được tiến hành trên chất thử là chất chỉ thị màu Rhodamine 6G (R6G) có công thức phân tử là $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$. Đây là chất hóa học có tiết diện tán xạ lớn, có phổ Raman mạnh và ổn định thường được các nhà nghiên cứu về SERS sử dụng để đánh giá chất lượng các loại đế SERS giữa các nhà chế tạo. Chất R6G ở dạng bột có màu đỏ nâu hoặc vàng và có khả năng phát quang khá tốt nên được làm chất chỉ thị phát quang đổi màu (từ cam đến hồng), chất nhuộm màu da cam trong công nghiệp, công nghệ sinh học, hoặc làm laser màu có hiệu suất lượng tử cao. Tuy nhiên chất phân tích R6G cũng khá độc hại có thể gây ung thư, giảm thể trọng nếu bị phơi nhiễm. Chất phân tích R6G

đã được chuẩn bị từ dung dịch R6G nguồn ban đầu với nồng độ 10^{-3} M. Sau đó chúng tôi đã thực hiện pha trong dung môi nước tinh khiết thành một dãy các dung dịch R6G có nồng độ giảm dần tùy vào mục đích đánh giá, để thực hiện đo phổ tán xạ Raman.

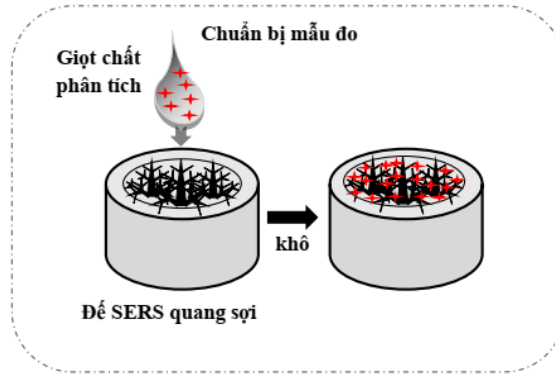
*** Chuẩn bị mẫu đo và thiết bị phân tích:**

Các kết quả phân tích quang phổ Raman được chúng tôi thực hiện đo trên hệ Micro – Raman (LabRAM HR Evolution) của Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 1 và của Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, với hình ảnh được trình bày trong Hình 4.8.



Hình 4.8. Thiết bị phân tích quang phổ Micro-Raman LabRAM HR Evolution.

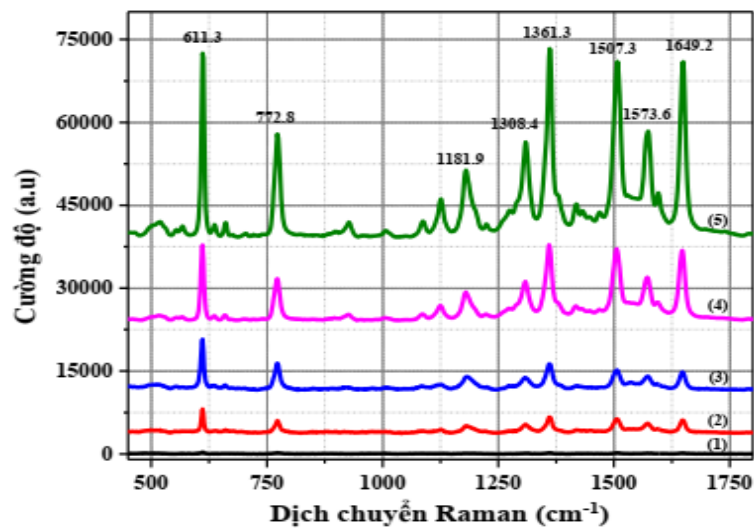
Tất cả các phép đo Raman đều được thực hiện trên cùng một thiết bị phân tích phổ Micro – Raman đồng tiêu (LabRAM HR Evolution, Horiba Scientific) có độ phân giải cao với cùng điều kiện đo và sử dụng nguồn kích thích laser có bước sóng 532 nm và công suất laser 3mW, và vật kính 100x có độ phóng đại cao cho kích thước chùm tia có đường kính vào khoảng 1 μ m (điểm đo) và thời gian tích phân $t = 1$ s. Trước khi thực hiện đo, đế SERS trên cơ sở sợi quang được nhỏ một lượng rất nhỏ cỡ 1 μ L (lượng vừa đủ để phủ kín bề mặt của đế SERS) chất phân tích lên bề mặt của đế SERS bằng dụng cụ micropipet và để khô tự nhiên trong không khí, như trình bày trong Hình 4.9. Sau khi các đế SERS được chuẩn bị sẽ cố định vuông góc với vật kính bằng giá đỡ sợi quang và được điều chỉnh chính xác đến điểm hội tụ của chùm laser kích thích. Các đường phổ Raman được ghi lại từ việc lấy trung bình từ bốn lần đo và đã được trừ nền bởi phần mềm thu nhận phổ (LabSpec 6.0 của Horiba Jobin Yvon).



Hình 4.9. Chuẩn bị mẫu phân tích trên đế SERS sợi quang dạng phẳng.

*** Khảo sát hệ số tăng cường để SERS**

Việc xác định hệ số tăng cường SERS của các đế SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano Ag theo thời gian chiếu sáng laser được tiến hành thông qua việc ghi phổ Raman của cùng một chất thử R6G (10^{-5} M) trên các đế SERS tương ứng như trình bày trong Hình 4.10.



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

Trong Hình 4.10, đường phổ (2) đến (5) biểu diễn quang phổ tán xạ Raman của chất thử R6G tại nồng độ 10^{-5} mol bằng kích thích chùm laser 532 nm trên các đế SERS sợi quang dạng phẳng với các dạng cấu trúc nano kim loại Ag tương ứng, chúng ta nhận thấy theo thời gian tổng hợp các cấu trúc nano kim loại Ag bằng nguồn sáng laser thì cường độ tín hiệu phổ tán xạ Raman bề mặt tăng cường SERS của chất R6G tại nồng độ 10^{-5} mol tăng cường rất mạnh với các hệ số tăng cường có thể đạt đến 10^7 . Các đường phổ đều có hình dạng giống nhau với các đỉnh phổ

tương ứng với các một dao động đặc trưng cho các nhóm liên kết hóa học trong cấu trúc phân tử của R6G, và được liệt kê trong bảng 4.1.

Bảng 4.1. Các đỉnh phổ Raman đặc trưng của chất R6G và các một dao động.

Dịch chuyển Raman (cm⁻¹)	Một dao động
611,3	Dao động của vòng thơm C-C-C
772,8	Dao động của liên kết C-H ngoài vòng
1181,9	Dao động của liên kết C-H trong vòng
1308,4 1361,3 1507,3 1573,6 1649.2	Dao động kéo căng của liên kết C-C

Từ kết quả phổ Raman được trình bày trong hình 4.10 cho thấy rõ ràng rằng hiệu ứng tăng cường Raman của các đế SERS sợi quang dạng 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 bạc dạng cành lá (AgND) là cao nhất. Để thuận tiện cho việc đánh giá và so sánh, hệ số tăng cường SERS (EF) được tính cho các loại đế SERS sợi quang dạng phẳng với cấu trúc nano khác nhau, áp dụng theo công thức (2.54) như đã được trình bày trong mục 2.2.6 ở trên, và đây cũng là công thức được sử dụng phổ biến trong cộng đồng nghiên cứu về SERS. Trong đó, chúng tôi giả định rằng các phân tử R6G (10^{-5} M) được phân tán đồng đều trên đế SERS và tất cả các phân tử phân tích đều được chiếu sáng trong phạm vi của chùm laser kích thích, và góp phần tạo nên phổ SERS và Raman. Ở đây chúng tôi xác định hệ số tăng cường tán xạ Raman bề mặt của đế SERS sợi quang dạng phẳng có cấu trúc nano bạc khác nhau được hình thành theo thời gian chiếu laser 2 phút tương ứng đường phổ (2), 5 phút tương ứng đường phổ (3), 7 phút tương ứng đường phổ (4) và 9 phút tương ứng đường phổ (5). Đường phổ (1) là phổ Raman của dung dịch R6G nồng độ 1 M trên đế sợi quang dạng phẳng không có các cấu trúc nano bạc (đường nền). Kết quả tính EF được thực hiện tại các đỉnh phổ Raman đặc trưng là $611,3 \text{ cm}^{-1}$; $772,8 \text{ cm}^{-1}$; $1181,9 \text{ cm}^{-1}$; $1308,9 \text{ cm}^{-1}$; $1361,3 \text{ cm}^{-1}$; $1507,3 \text{ cm}^{-1}$; $1573,6 \text{ cm}^{-1}$ và $1649,2 \text{ cm}^{-1}$, và được trình bày trong bảng 4.2.

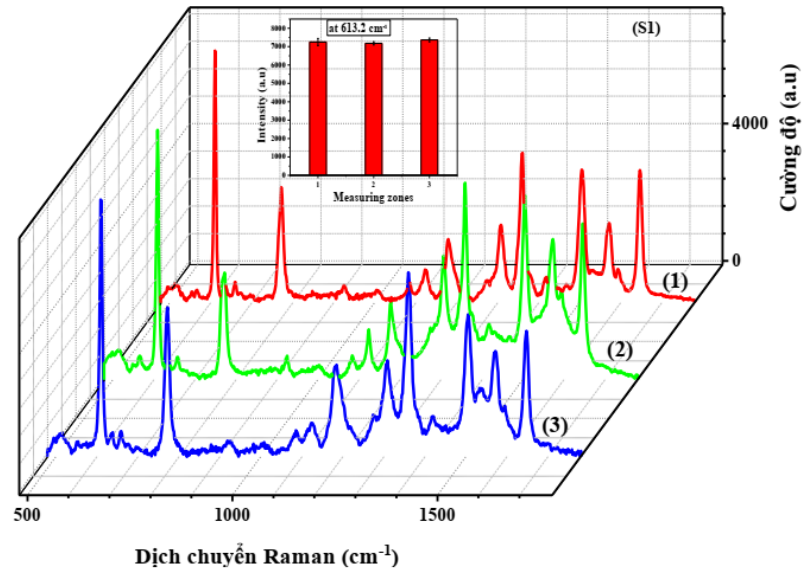
Bảng 4.2. Giá trị hệ số tăng cường tán xạ Raman bề mặt của R6G được chuẩn bị trên các đế SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano bạc khác nhau.

Thời gian chiếu laser (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)	$1,08 \times 10^7$	$8,31 \times 10^6$	$9,1 \times 10^6$	$1,07 \times 10^7$	$1,43 \times 10^7$	$1,28 \times 10^6$	$1,1 \times 10^7$	$1,93 \times 10^7$

Từ những kết quả thu được trong bảng 4.2 cho thấy hệ số tăng cường tín hiệu Raman đặc trưng của phân tử R6G (10^{-5} M) trên đế SERS sợi quang dạng phẳng với cấu trúc nano AgNDs cao hơn nhiều so với đế SERS sợi quang dạng phẳng có cấu trúc nano bạc khác. Điều này có thể được giải thích bởi thực tế là hiệu suất của tín hiệu SERS của cấu trúc nano AgNDs có thể được tăng cường mạnh mẽ chủ yếu dựa trên hiệu ứng tăng cường EM. Dựa trên phân tích hình thái và cấu trúc của cấu trúc nano AgNDs với cấu trúc phân cấp sở hữu nhiều nhánh, cạnh, khe hở cỡ nano và các đỉnh nhọn, chúng có thể cho phép hình thành nhiều 'điểm nóng' sinh ra hiệu ứng LSPR mạnh, điều này gây ra tăng cường EM mạnh, do đó dẫn đến giá trị EF tăng cao. Từ các kết quả trên chúng ta nhận thấy đế SERS sợi quang dạng phẳng với cấu trúc AgNDs là tốt nhất và có thể đáp ứng được tiêu chuẩn kiểm soát chất bảo vệ thực vật trong an toàn vệ sinh thực phẩm.

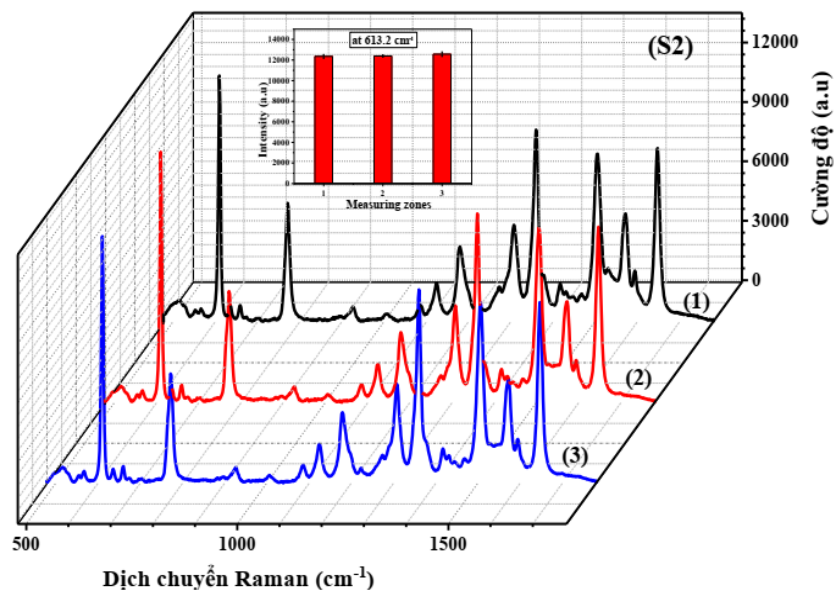
*** Khảo sát tính đồng đều của đế SERS**

Đối với đế SERS sợi quang dạng phẳng với cấu trúc nano AgNDs được đánh giá có chất lượng cao, không chỉ có sự tăng cường và độ nhạy cao mà còn cần có độ đồng đều và tính ổn định theo thời gian lưu giữ của đế SERS, vì đây cũng là những thông số quan trọng trong phân tích thực tế. Để đánh giá tính đồng đều của đế SERS đã chế tạo được, chúng tôi tiến hành lấy ngẫu nhiên hai mẫu (S1 và S2). Trong đó, mẫu S1 được chuẩn bị với R6G (10^{-8} M) và mẫu S2 được chuẩn bị với R6G (10^{-7} M) theo quy trình như đã trình bày ở trên và ghi nhận phổ SERS của chúng tại ba vùng khác nhau của bề mặt đầu sợi quang dạng phẳng có phủ cấu trúc nano AgNDs, mỗi đường phổ đại diện cho mỗi vùng được lấy trung bình từ bốn lần đo, và được trình bày chi tiết trong Hình 4.11.



Hình 4.11. Quang phổ SERS của R6G (10^{-8} M) trên đế SERS sợi quang dạng phẳng (S1) với cấu trúc nano AgNDs.

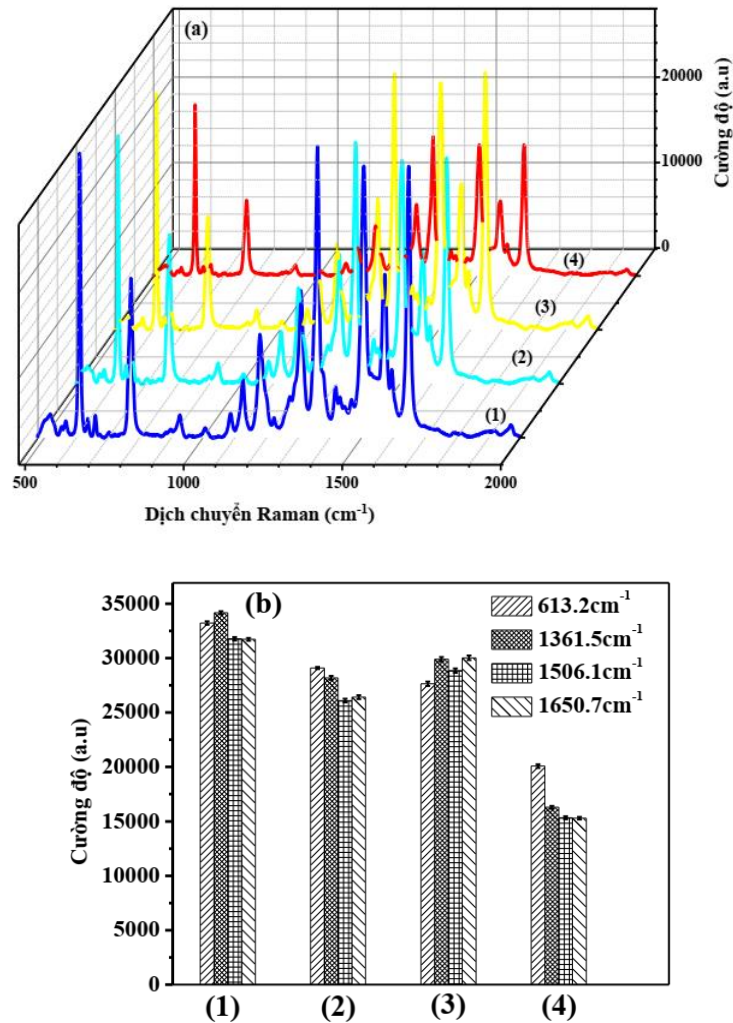
Từ kết quả trình bày trong Hình 4.11 và 4.12 cho thấy cường độ tín hiệu Raman trên ba vùng khác nhau của cả hai mẫu đo S1 và S2 là tương đối đồng đều. Độ lệch chuẩn tương đối của tín hiệu Raman tại đỉnh $613,2\text{ cm}^{-1}$ được tính là khoảng 3%, điều này chứng tỏ độ tái lập của các phép đo là rất tốt. Những kết quả này chứng minh rằng đế SERS sợi quang dạng phẳng với cấu trúc nano AgNDs được chế tạo với sự hỗ trợ của laser trong khoảng thời gian phơi sáng 9 phút có đặc tính SERS tối ưu.



Hình 4.12. Quang phổ SERS của R6G (10^{-7} M) trên đế SERS sợi quang dạng phẳng (S2) với cấu trúc nano AgNDs.

*** Khảo sát tính ổn định của đế SERS**

Tính ổn định của đế SERS theo thời gian cũng rất được quan tâm khi đánh giá một loại đế SERS hiệu suất cao. Với các loại đế SERS có các cấu trúc nano bạc thường được đánh giá kém ổn định vì bề mặt của các cấu trúc nano bạc rất dễ bị oxy hóa. Trong nghiên cứu này, để hạn chế quá trình oxy hóa bề mặt của các cấu trúc nano bạc chúng tôi thực hiện xử lý bề mặt đế SERS bằng cách phơi sáng bằng chùm tia laser 532 nm trong môi trường khí trơ ngay sau khi được chế tạo. Để đánh giá tính ổn định của đế SERS, chúng tôi thực hiện phân tích phổ Raman của R6G trên đế SERS sợi quang dạng phẳng với cấu trúc nano AgNDs trước khi xử lý, ngay sau khi xử lý bề mặt, và sau khi xử lý được lưu trữ trong các khoảng thời gian khác nhau 700 giờ và 1000 giờ, và được trình bày trong Hình 4.13.



Hình 4.13. (a) Phổ SERS và (b) biểu đồ so sánh cường độ SERS của R6G (10^{-5} M) trên đế sợi quang có cấu trúc nano AgNDs trước khi xử lý (1), sau khi xử lý (2) và được lưu trữ trong 700 giờ (3) và 1000 giờ (4).

Trong đó Hình 4.13 (a) trình bày các đường phổ Raman của chất thử R6G với nồng độ thấp $10^{-5}M$ đã được chuẩn bị trên đế SERS sợi quang có cấu trúc AgNDs ngay sau khi chế tạo tương ứng đường phổ (1), đường phổ Raman (2), (3) và (4) của R6G $10^{-5}M$ được chuẩn bị trên đế SERS sợi quang có cấu trúc AgNDs được xử lý laser và được lưu trữ trong môi trường không khí trong thời gian 0 h, 700h và 1000h tương ứng. Chúng ta nhận thấy rằng với đế SERS sợi quang có cấu trúc AgNDs vẫn còn hiện tượng suy giảm tín hiệu Raman, nguyên nhân này có thể bị gây ra do cấu trúc AgNDs bị oxy hóa trong không khí. Hình 4.13 (b) biểu diễn biểu đồ của cường độ của tín hiệu Raman tại các đỉnh phổ đặc trưng $613,2\text{ cm}^{-1}$; $1361,5\text{ cm}^{-1}$; $1506,1\text{ cm}^{-1}$ và $1650,7\text{ cm}^{-1}$. Từ những kết quả thu được chúng tôi cũng xác định độ lệch chuẩn của các mẫu so với mẫu sau khi chế tạo và mẫu sau khi xử lý bề mặt của chất nền sợi quang SERS tại các đỉnh phổ đặc trưng $613,2\text{ cm}^{-1}$; $1361,5\text{ cm}^{-1}$; $1506,1\text{ cm}^{-1}$ và $1650,7\text{ cm}^{-1}$ thì độ suy giảm khoảng 14,6%, 15%, 13,5% và 11,1% tương ứng. Cường độ của tín hiệu Raman ổn định trong thời gian lưu trữ 700 giờ trong điều kiện khí quyển bình thường có thể được giải thích do các cấu trúc AgNDs được ghim chặt trên bề mặt của đầu sợi quang dạng phẳng. Tuy nhiên sau thời gian lưu trữ đế SERS trong khoảng 1000 giờ thì cường độ của tín hiệu Raman tại $613,2\text{ cm}^{-1}$; $1361,5\text{ cm}^{-1}$; $1506,1\text{ cm}^{-1}$ và $1650,7\text{ cm}^{-1}$ lại suy giảm khoảng 29,2%, 43,9%, 44,2% và 45,8% tương ứng, hiện tượng này có thể quy cho quá trình oxy hóa bạc.

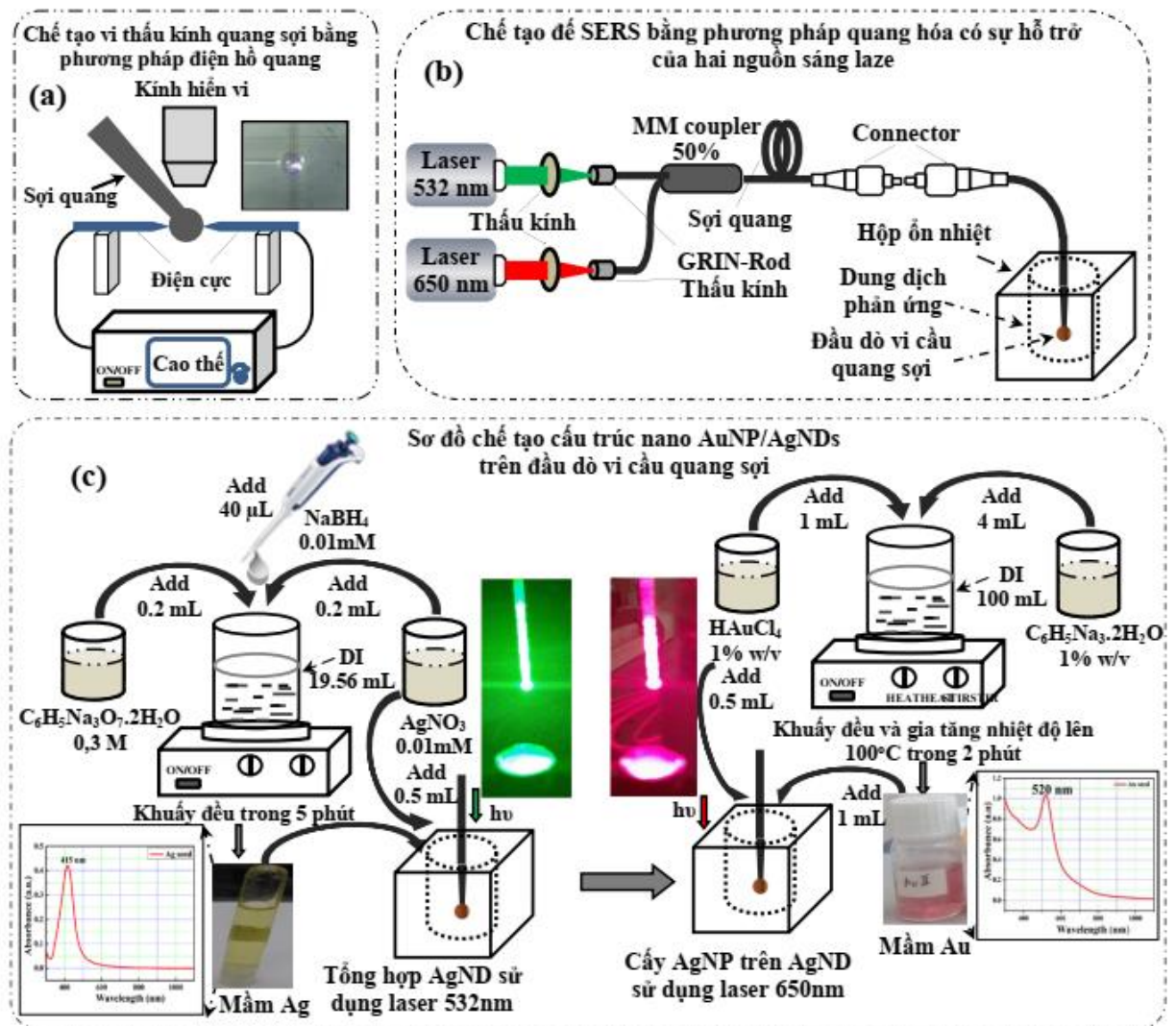
4.2. Chế tạo đế SERS sợi quang dạng vi cầu với cấu trúc nano Au/Ag dạng cành lá

4.2.1. Chuẩn bị dụng cụ, thiết bị và hóa chất:

Các thiết bị, dụng cụ và hóa chất được sử dụng trong quy trình chế tạo đế SERS vi cầu sợi quang với các cấu trúc nano AuNPs/AgNDs tương tự như đã được trình bày trong mục 4.1.1. Tuy nhiên trong phần này cũng cần chuẩn bị thêm laser bán dẫn phát xạ tại bước sóng 650 nm (800 mW; Laserland, Trung Quốc), thiết bị phóng điện hồ quang, và một số linh kiện sợi quang (adapters, connectors, coupler 50/50). Trong đó, hóa chất được sử dụng cũng cần thêm tiền chất hóa học tinh khiết là axit chloroauric (HAuCl_4 , 99,99%; Merck KGaA, Đức).

4.2.2. Quy trình chế tạo để SERS sợi quang dạng vi cầu với cấu trúc nano Au/Ag dạng cành lá bằng phương pháp quang-hóa có sự hỗ trợ của hai laser 532 nm và 650 nm

Quy trình chế tạo để 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 laser, và cũng gần tương tự như quy trình chế tạo để SERS với cấu trúc nano-Ag dạng cành lá trên đầu sợi quang phẳng đã được trình bày trong phần 4.1 ở trên. Tuy nhiên quy trình này cũng có phần được cải tiến là dạng để có cấu hình vi cầu và phủ các hạt AuNPs lên trên AgNDs, được trình bày chi tiết trong Hình 4.14, và được thực hiện theo các bước cụ thể sau:



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

+ **Bước 1:** Chế tạo các đầu dò vi cầu trên đầu sợi quang

Việc chế tạo các đầu dò vi cầu trên đầu các sợi quang đa một tiêu chuẩn với đường kính lõi/vỏ sợi quang 50/125 μm , 62,5/125 μm , 105/125 μm bởi phương pháp phóng điện hồ quang với sơ đồ chế tạo được trình bày trong Hình 4.14 (a). Trong bước chế tạo này, sợi quang đa một tiêu chuẩn được làm bằng thủy tinh silica với đường kính lõi/vỏ sợi quang là 105/125 μm và khẩu độ số (NA) là 0,22 đã được sử dụng. Một đầu của sợi quang này có đầu nối sợi quang tiêu chuẩn FC/PC để kết nối với nguồn sáng laser. Ở một đầu còn lại của sợi quang được bóc bỏ lớp phủ polyme bên ngoài sợi quang một đoạn với chiều dài 7 mm và được làm sạch bằng dung dịch ethanol, và sau đó được gắn cố định trên giá quang học có thể điều chỉnh dịch chuyển chính xác cả ba chiều. Đầu sợi quang được chuẩn bị này được căn chỉnh vào khoảng cách giữa cặp điện cực mũi nhọn, và sau đó thực hiện phóng điện hồ quang để làm nóng chảy sợi quang thành vi cầu tại đầu cuối sợi quang. Kích thước và hình dạng của đầu dò vi cầu sợi quang phụ thuộc lớn vào công suất và thời gian phóng điện hồ quang, có thể chế tạo được chính xác đường kính vi cầu theo mục đích sử dụng mong muốn thông qua việc giám sát trực tiếp trong quá trình phóng hồ quang bằng kính hiển vi có độ phân giải cao.

+ **Bước 2:** Chế tạo các cấu trúc nano bạc dạng cành lá trực tiếp lên trên đầu dò vi cầu trên sợi quang.

Việc chế tạo này được tiến hành bằng phương pháp quang-hóa có sự hỗ trợ của laser trong vùng khả kiến, và được mô tả trong Hình 4.14 (b và c). Quy trình thực hiện bước 2 cũng gần tương tự như bước 3 đã được trình bày tại phần 4.1. Tuy nhiên cũng có chút khác biệt là bước này chúng tôi chọn thông số tối ưu của laser phát xạ tại bước sóng 532 nm với mật độ công suất quang 95 W/cm² sau khoảng thời gian phơi sáng được chọn là 9 phút. Khi đó các cấu trúc nano AgNDs dạng cành lá đã được tạo thành trực tiếp trên đầu dò vi cầu trên sợi quang. Cuối cùng của bước này, đầu dò vi cầu sợi quang với các cấu trúc nano AgNDs được lấy ra và nhúng cẩn thận trong nước khử ion để loại bỏ dung dịch phản ứng và được làm khô trong dòng khí N₂.

+ **Bước 3:** Cây nano Au trên nano bạc dạng cành lá phủ trên đầu dò vi cầu

Cấu trúc nano AuNPs/AgNDs được chế tạo thông qua việc cấy trực tiếp AuNPs lên bề mặt của các AgNDs được mô tả trong Hình 4.14 (b và c). Trong bước

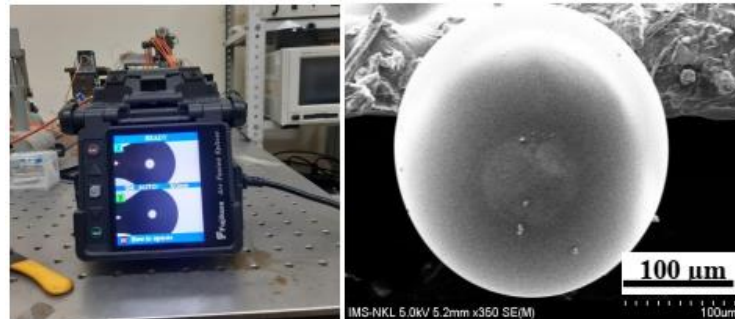
chế tạo này, dung dịch phản ứng được chuẩn bị bằng cách pha 0,5 mL dung dịch axit tetrachloroauric (HAuCl_4 , 1% w/v) và 1 mL dung dịch chứa mầm Au. Trong đó, dung dịch chứa mầm Au được tổng hợp bằng cách pha 1 mL dung dịch axit tetrachloroauric (HAuCl_4 , 1% w/v) và 4 mL dung dịch tri-natriumcitrat-dihydrate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1% w/v) vào 100 mL dung môi nước khử ion và sau đó được thực hiện khuấy đều và đồng thời đun nóng đến nhiệt độ sôi trong khoảng thời gian 2 phút thì màu dung dịch phản ứng trong suốt sẽ chuyển sang màu đỏ nhạt là dấu hiệu các mầm Au hình cầu được hình thành. Khi đó dung dịch này được lấy ra và bảo quản trong bóng tối và lưu trữ tại nhiệt độ $4\text{ }^\circ\text{C}$ để sử dụng trong các bước tiếp theo. Sau đó đầu dò vi cầu sợi quang với cấu trúc AgNDs đã được chế tạo tại bước 2 được kết nối trực tiếp với nguồn sáng laser có bước sóng phát xạ 650 nm và được nhúng vào trong dung dịch phản ứng đã được chuẩn bị trong một bình phản ứng được giữ trong hộp ổn định nhiệt độ tại $25\text{ }^\circ\text{C}$, và thực hiện chiếu sáng laser 650nm với mật độ công suất quang học 80 W/cm^2 sau khoảng thời gian phơi sáng tối ưu là 3 phút. Khi đó các AuNPs được cấy lên bề mặt của cấu trúc nano AgNDs dạng cành lá đã được tạo thành trên đầu dò vi cầu sợi quang. Cuối cùng, đầu dò vi cầu sợi quang với các cấu trúc AuNPs/AgNDs được lấy ra và nhúng cẩn thận trong nước khử ion để loại bỏ dung dịch phản ứng và được làm khô trong dòng khí N_2 .

4.2.3. Khảo sát hình thái học của đế SERS sợi quang dạng vi cầu với cấu trúc nano Au/Ag dạng cành lá

Các đế SERS trên vi cầu sợi quang với các cấu trúc nano kim loại AuNPs/AgNDs được thực hiện chế tạo trực tiếp bằng phương pháp quang hóa có sự hỗ trợ của hai chùm sáng laser phát xạ tại bước sóng 532 nm và 650 nm được kiểm soát, đánh giá chặt chẽ từ các sản phẩm trung gian thu được sau các bước thực hiện của quy trình chế tạo thông qua thiết bị kính hiển vi quang học có độ phóng đại cao, và đặc biệt là thiết bị hiển vi điện tử quét FE-SEM (S-4800 Hitachi, Nhật Bản).

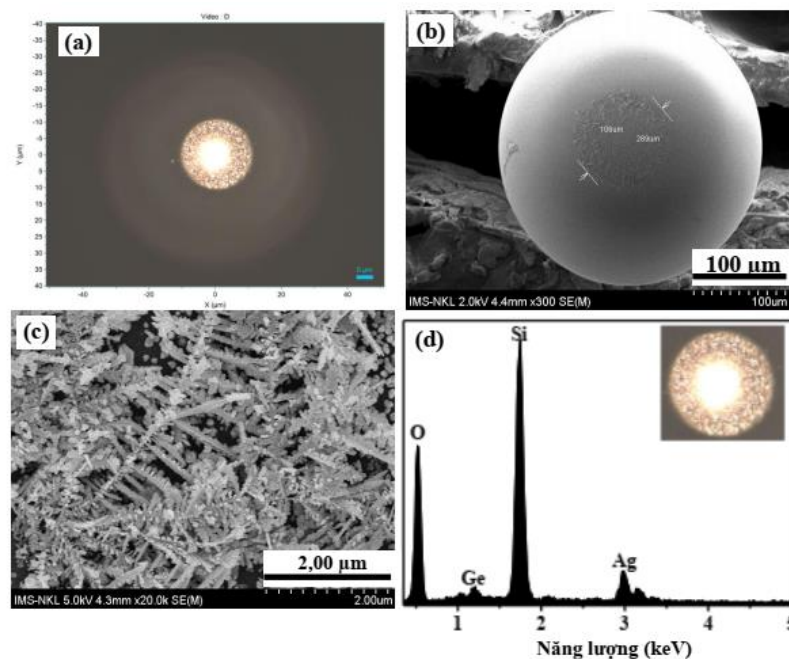
Sau bước 1, sản phẩm được tạo ra là vi cầu trên sợi quang được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy hồ quang và được khảo sát hình thái cấu trúc bằng thiết bị hàn sợi quang chuyên dụng hoặc thông qua ảnh SEM, được trình bày trong Hình 4.15. Ảnh SEM trình bày rõ ràng hình ảnh vi cầu sợi quang sau khi được chuẩn bị bằng thiết bị hàn sợi quang chuyên dụng và ảnh SEM với độ khuếch đại 350 lần cho

thấy cấu trúc vi cầu sợi quang được chế tạo có dạng hình cầu có đường kính khoảng 210 μm , cân đối với bề mặt nhẵn không bị khuyết tật như là bị rỗ xốp hay có bọt khí. Kết quả này khẳng định phương pháp phóng điện hồ quang để chế tạo vi cầu hoàn toàn có thể chế tạo được các vi cầu chất lượng cao trên sợi quang.



Hình 4.15. Hình ảnh vi cầu sợi quang được kiểm tra bằng máy hàn sợi quang chuyên dụng và ảnh SEM.

Sau bước 2, sản phẩm được tạo ra là cấu trúc nano bạc dạng cành lá được tổng hợp trên bề mặt của vi cầu sợi quang bằng phương pháp quang hóa có sự hỗ trợ của chùm sáng laser 532 nm trong dung dịch có mầm nano bạc. Hình thái bề mặt của cấu trúc nano bạc dạng cành lá trên bề mặt của vi cầu trên sợi quang được đánh giá thông qua ảnh quang học, ảnh SEM, và thành phần cấu tạo được thể hiện qua phổ EDX, và được trình bày trong Hình 4.16.

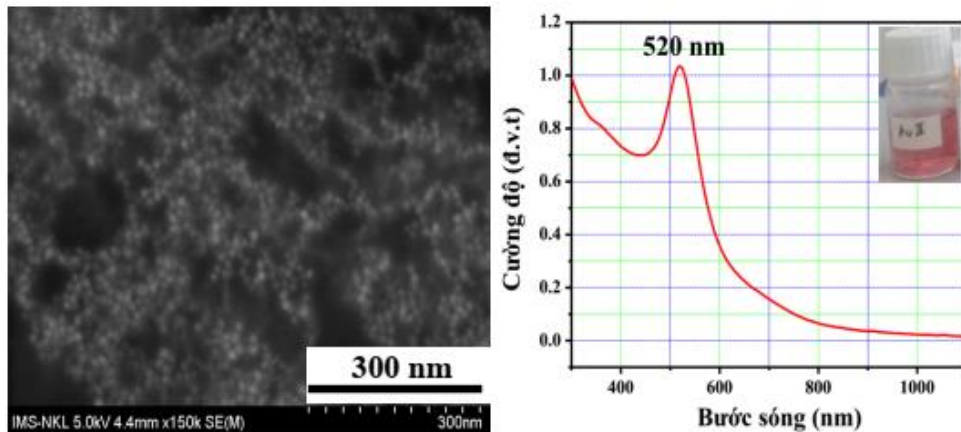


Hình 4.16. Hình ảnh hiển vi quang học và ảnh SEM của đầu dò vi cầu sợi quang sau khi được tổng hợp các cấu trúc cành lá bạc.

Hình 4.16 (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 cấu trúc cành lá bạc. Chúng ta có thể quan sát dễ dàng cấu trúc nano dạng cành lá bạc được gắn trên đỉnh của đầu vi cầu, và được phân bố đều trên bề mặt của đầu dò vi cầu sợi quang. Trong đó hình ảnh cấu trúc nano bạc đã được chỉ ra rõ ràng là đã được mọc và phát triển tương đối đồng đều trong phạm vi của diện tích được chiếu sáng trên bề mặt vi cầu sợi quang. Hiện tượng các nano kim loại phủ trên diện tích được chiếu sáng đã được giải thích trong phần 4.1, khi các mầm bạc được gắn lên trên phần diện tích được chiếu sáng, và sau khoảng thời gian phơi sáng tối ưu là 9 phút với laser tại mật độ công suất quang học 95 W/cm^2 các hạt nano bạc kết đám và phát triển thành các cấu trúc nano bạc dạng cành lá ở trên bề mặt của vi cầu. Ảnh SEM với thông số khuếch đại 20.000 lần được trình bày trong Hình 4.16 (c), có thể cho thấy các hạt nano Ag đã phát triển thành các cành lá với mật độ cao và các nhánh phát triển dài cỡ vài chục micro mét. Bên cạnh đó Hình 4.16 (d) cũng trình bày phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) để minh chứng sự tồn tại của các thành phần nguyên tố hóa học cấu tạo trên bề mặt của đế SERS vi cầu. Đường phổ cũng biểu diễn các đỉnh phổ đặc trưng đại diện cho các thành phần của nguyên tố Ag là do các cấu trúc nano kim loại Ag được tổng hợp trên bề mặt của đầu dò sợi quang dạng phẳng và đỉnh phổ đặc trưng đại diện cho các thành phần của các nguyên tố Ge, Si, O, mà các nguyên tố này là các nguyên tố cấu thành vi cầu trên sợi quang, và ngoài ra cũng hoàn toàn không thấy xuất hiện các nguyên tố lạ khác và điều này chứng tỏ đế SERS được chế tạo rất sạch về thành phần hóa học.

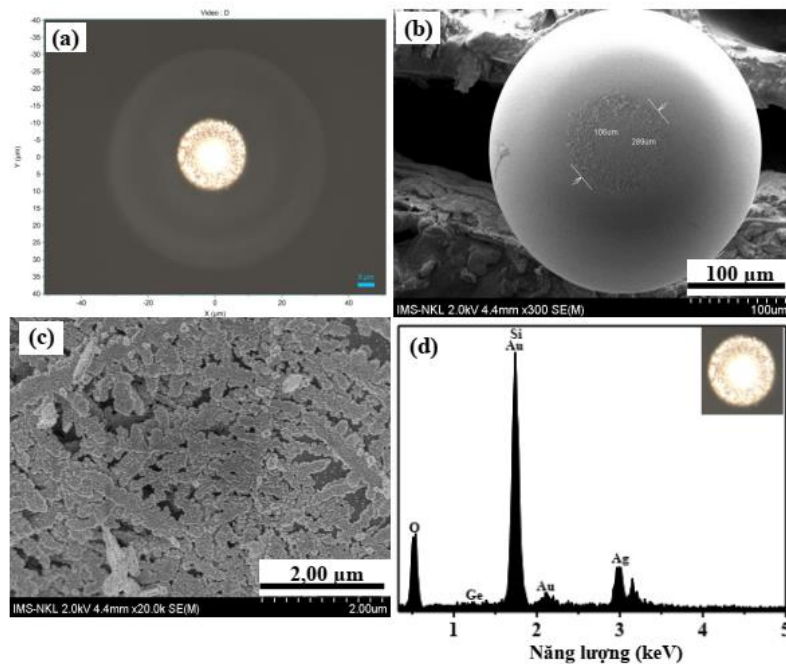
Sau bước 3, sản phẩm được tạo ra là đế SERS trên đầu dò vi cầu trên sợi quang với các cấu trúc nano kim loại AuNPs/AgNDs được tổng hợp trực tiếp các hạt nano kim loại vàng trên cấu trúc nano bạc dạng cành lá trực tiếp lên trên vi cầu bằng phương pháp quang hóa có sử dụng nguồn sáng laser 650 nm trong dung dịch có mầm nano vàng. Trong đó, dung dịch mầm vàng được tổng hợp bằng phương pháp hóa học, và được đánh giá thông qua phổ quang UV – Vis được thực hiện trên thiết bị đo quang phổ UV – Vis – Nir trong dải đo từ 300 nm – 1000 nm, và ảnh SEM được trình bày trong Hình 4.17. Ảnh SEM với độ khuếch đại 15.000 lần cho ta quan sát được rõ các cấu trúc hạt mầm nano Au có thể ước lượng được đa phần các hạt nano Au có kích thước khoảng $10 \div 12 \text{ nm}$ với màu sắc đỏ nhạt và đỉnh phổ

hấp thụ đặc trưng của dung dịch mầm Au tại 520 nm cũng đặc trưng cho dung dịch mầm vàng có kích thước 12 nm.



Hình 4.17. Hình ảnh SEM, ảnh quang học và phổ hấp thụ của dung dịch mầm nano vàng sau khi được tổng hợp.

Hình thái bề mặt của đế SERS trên đầu dò vi cầu sợi quang với các cấu trúc nano kim loại AuNPs/AgNDs được tổng hợp trực tiếp bằng phương pháp quang hóa có sử dụng đồng thời hai nguồn sáng laser trong vùng khả kiến cũng được kiểm soát, đánh giá chặt chẽ thông qua thiết bị kính hiển vi quang học có độ phóng đại cao và thiết bị hiển vi điện tử quét FE-SEM, và thành phần cấu tạo được thể hiện qua phổ EDX, và được trình bày trong Hình 4.18.

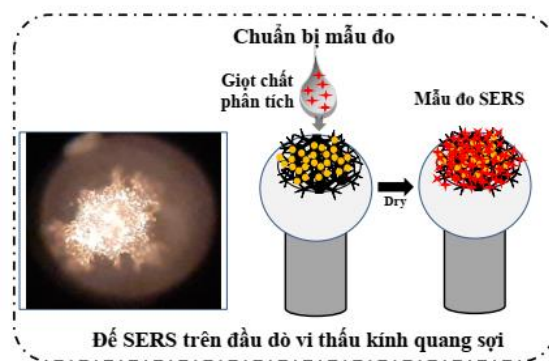


Hình 4.18. Hình ảnh hiển vi quang học và ảnh SEM của đầu dò vi cầu sợi quang sau khi được tổng hợp các hạt nano vàng lên cấu trúc cành lá bạc.

Hình 4.18 (a, b và c) trình bày hình ảnh quang học và ảnh SEM với độ khuếch đại khác nhau 300 lần, 20000 lần 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 của đầu dò vi cầu. 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 vi cầu trên sợi quang chỉ tồn tại các đỉnh phổ đặc trưng của các thành phần 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 do thành phần của nguyên tố cấu thành sợi quang.

4.2.4. Khảo sát tính chất để SERS với cấu trúc nano Au/Ag dạng cành lá trên đầu vi cầu

Để đánh giá chất lượng của đế SERS đã được chế tạo, chúng tôi cũng chọn sử dụng chất thử là chất chỉ thị màu R6G với cùng một nồng độ và cùng điều kiện đo của phương pháp phân tích quang phổ Raman, tương tự như đã trình bày ở phần trên. Trước khi thực hiện đo, đế SERS trên cơ sở sợi quang được nhỏ một lượng rất nhỏ cỡ 1 μ L (lượng vừa đủ để phủ kín bề mặt của đế SERS) chất phân tích lên bề mặt của đế SERS bằng dụng cụ micropipet và để khô tự nhiên trong không khí, trình bày trong Hình 4.19.

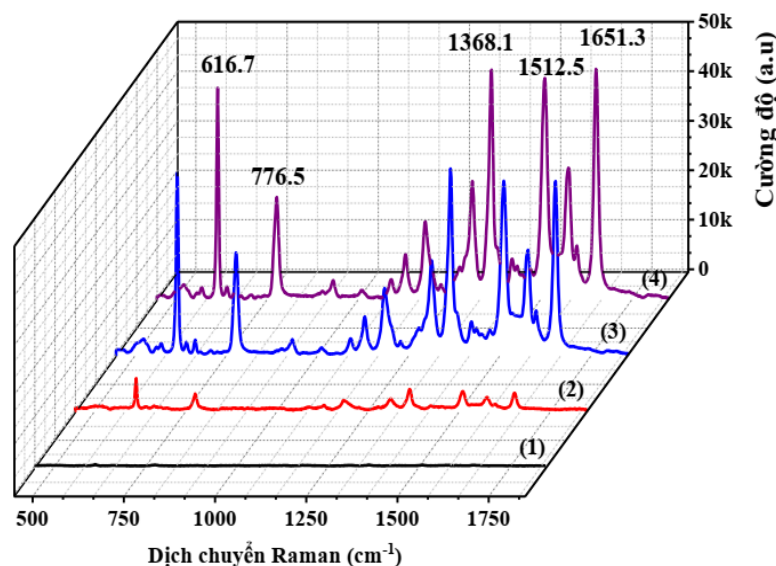


Hình 4.19. Chuẩn bị mẫu phân tích trên đế SERS vi cầu sợi quang.

* Khảo sát hệ số tăng cường để SERS

Để đánh giá khả năng tăng cường của đế SERS trên nền vi cầu trên sợi quang, chúng tôi tính hệ số tăng cường SERS đối với chất phân tích là R6G. Để

đánh giá tính ưu việt của đế SERS với cấu trúc nano AuNPs/AgNDs so với các loại đế SERS khác, chúng tôi đã thực hiện đo 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, và kết quả phổ Raman được ghi lại như được trình bày trong Hình 4.20. Kết quả mô tả phổ SERS của dung dịch R6G (10^{-5} M) phân tán trên đế SERS vi cầu với các cấu trúc nano AuNPs, và cấu trúc nano AgNDs trước và sau khi cấy hạt nano AuNP, đều xuất hiện các đỉnh phổ đặc trưng của R6G. Các đặc trưng quang phổ của R6G hấp phụ được quan sát rõ ràng với các đỉnh đặc trưng tại xấp xỉ $616,7\text{ cm}^{-1}$, $776,5\text{ cm}^{-1}$, $1368,1\text{ cm}^{-1}$, $1512,5\text{ cm}^{-1}$ và $1651,3\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với một dao động của vòng C – C – C, dao động uốn cong của nhóm C – H và dao động kéo giãn của nhóm C – C, các một dao động này cũng phù hợp nhiều nghiên cứu về phổ Raman về R6G như thảo luận ở trên.



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).

Các phổ Raman này cũng cho thấy rõ ràng rằng hiệu ứng tăng cường SERS của đế SERS vi cầu phủ nano AgNDs trước và sau khi cấy AuNPs vượt trội hơn so với đế SERS vi cầu chỉ phủ nano AuNPs. Đặc biệt, cường độ tín hiệu Raman đặc trưng thu được của R6G được hấp phụ từ đế SERS vi cầu phủ nano AuNPs/AgNDs là cao nhất. Để thuận tiện cho việc so sánh, EF được tính cho các loại đế SERS vi

cầu với cấu trúc nano khác nhau. Ở đây, chúng tôi giả định rằng các phân tử R6G (10^{-5} M) được phân tán đồng đều trên đế SERS và tất cả các phân tử phân tích đều được chiếu sáng trong phạm vi của chùm laser kích thích, và góp phần tạo nên phổ SERS và Raman. Hệ số tăng cường SERS của đế SERS vi cầu phủ nano AuNPs, AgNDs và AuNPs/AgNDs được tính toán ở hai đỉnh phổ đặc trưng cao nhất đại diện cho hai vùng quang phổ lần lượt từ 400 cm^{-1} đến 1000 cm^{-1} và từ 1000 cm^{-1} đến 1800 cm^{-1} là tại $616,7\text{ cm}^{-1}$ và $1368,1\text{ cm}^{-1}$ tương ứng, và được chỉ ra trong bảng 4.3.

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 với các cấu trúc nano kim loại khác nhau.

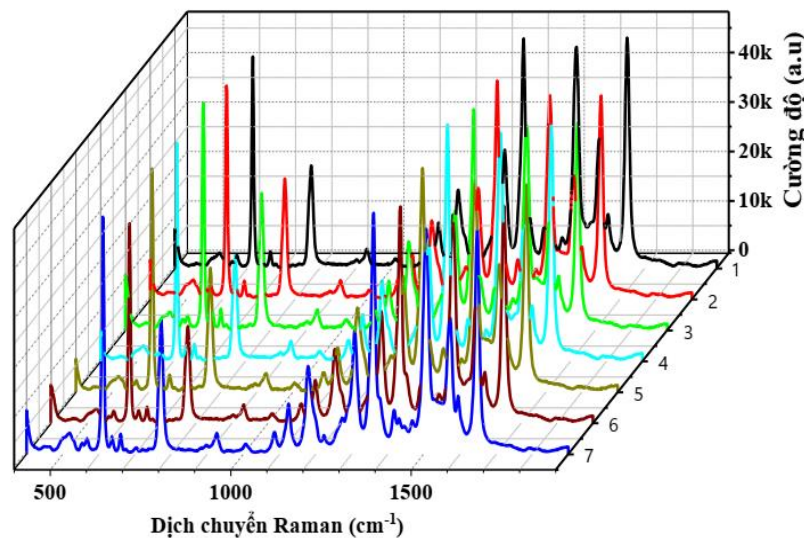
Đế SERS vi cầu với các loại cấu trúc nano kim loại	Dịch chuyển Raman (cm^{-1})	
	616,7	1368,1
AuNPs	$2,09 \times 10^6$	$2,28 \times 10^6$
AgNDs	$1,2 \times 10^7$	$2,07 \times 10^7$
AuNPs/AgNDs	$1,4 \times 10^7$	$2,54 \times 10^7$

Từ những số liệu tính được trong bảng 4.3 cho thấy hệ số tăng cường tín hiệu Raman đặc trưng của phân tử R6G (10^{-5} M) trên đế SERS vi cầu với các cấu trúc nano AgNDs và AuNPs/AgNDs cao hơn so với đế SERS vi cầu sợi quang với cấu trúc nano AuNPs. Điều này có thể được giải thích bởi thực tế là hiệu suất của tín hiệu SERS của cấu trúc nano AgNDs có thể được tăng cường mạnh mẽ chủ yếu dựa trên hiệu ứng tăng cường EM. Dựa trên phân tích hình thái và cấu trúc đã đề cập của cấu trúc nano AgNDs với cấu trúc phân cấp sở hữu nhiều nhánh, cạnh, khe hở cỡ nano và các đỉnh nhọn, chúng có thể cho phép hình thành nhiều 'điểm nóng' SERS. Các đế SERS vi cầu được phủ với cấu trúc nano AgNDs có thể cung cấp một số điểm nóng hoạt động mạnh có thể thúc đẩy tăng cường EM mạnh, do đó dẫn đến giá trị EF cao. Trong đó, đối với đế SERS vi cầu với cấu trúc nano AuNPs, các "điểm nóng" SERS chỉ nằm giữa các hạt nano nên giá trị EF của chúng không quá lớn. Đặc biệt, các kết quả cũng cho thấy rằng EF của đế SERS vi cầu với cấu trúc nano AuNPs/AgNDs là cao nhất và được tăng cường đáng kể so với cấu trúc nano AgNDs. Chúng tôi đánh giá rằng việc tăng cường SERS bổ sung này do khoảng cách giữa các nhánh đã giảm do thực tế là các AuNP được cấy trên bề mặt cấu trúc nano của AgNDs với một số lượng lớn các AuNP có kích thước nhỏ đã hình thành trên bề mặt của AgND. Do đó tạo ra khoảng cách nhỏ hơn, thì cường độ trường cục

bộ mạnh hơn trong các khoảng trống giữa các nhánh được tạo ra. Từ các kết quả trên chúng ta nhận thấy để SERS vi cầu phủ cấu trúc AuNPs/AgNDs được đề xuất có thể là để SERS lý tưởng vì nó sở hữu một lượng lớn các 'điểm nóng' tạo ra giữa các nhánh lá nano Ag hoặc giữa các AuNP.

** Khảo sát tính đồng đều của đế SERS vi cầu phủ cấu trúc nano AuNPs/AgNDs*

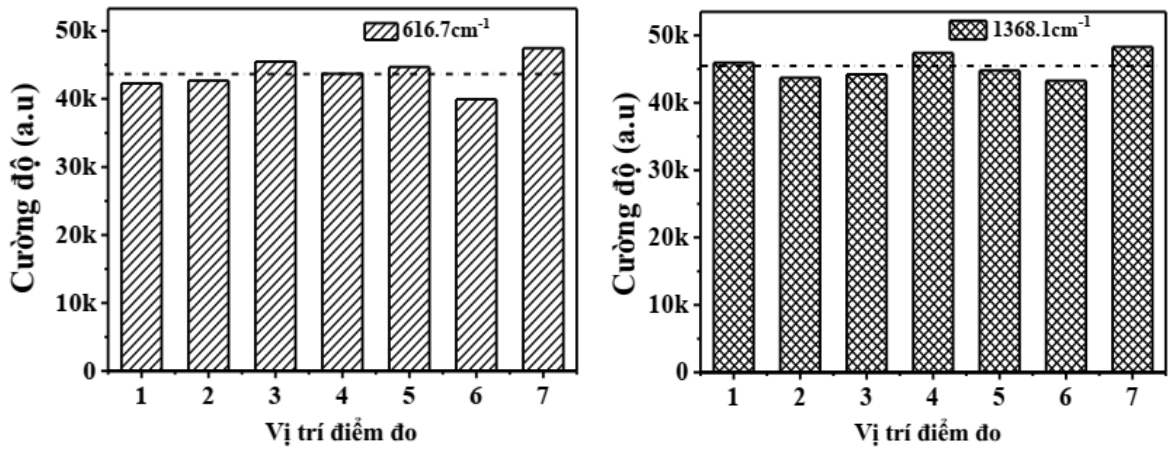
Đối với đế SERS vi cầu với cấu trúc nano AuNPs/AgNDs hiệu suất cao, không chỉ có sự tăng cường tín hiệu Raman và độ nhạy cao mà còn cần thể hiện khả năng có độ đồng đều và tính ổn định cao của đế SERS vì đây cũng là những thông số quan trọng trong phân tích thực tế. Để minh chứng cho tính đồng đều của đế SERS được chế tạo, chúng tôi lấy ngẫu nhiên một đế SERS và chuẩn bị mẫu đo với chất thử R6G (10^{-5} M) và ghi nhận phổ SERS của chúng tại bảy khu vực khác nhau trên bề mặt của đế SERS, và mỗi đường phổ Raman được tính trung bình từ năm đường phổ được thu nhận từ năm điểm đo ngẫu nhiên trong mỗi khu vực, và kết quả đã được mô tả trong Hình 4.21.



Hình 4.21. Phổ Raman của chất thử R6G (10^{-5} M) trên đế SERS vi cầu với cấu trúc nano AuNPs/AgNDs tại bảy khu vực khác nhau trên bề mặt.

Trên Hình 4.21 chỉ ra các đường phổ tại bảy khu vực khác nhau có cường độ các đỉnh tương ứng là tương đối đồng đều. Để đánh giá dễ dàng hơn cường độ các đỉnh của chúng, chúng tôi thực hiện phân tích định lượng thông qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của cường độ Raman tại hai đỉnh đại diện $616,7 \text{ cm}^{-1}$ và $1368,1$

cm^{-1} của bảy khu vực, và so sánh chúng với nhau, kết quả so sánh trình bày trong biểu đồ Hình 4.22.



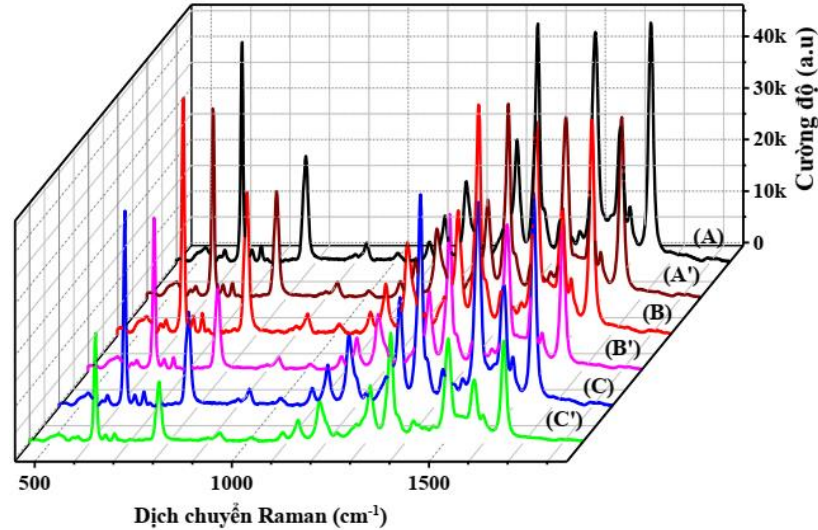
Hình 4.22. Biểu đồ so sánh cường độ quang phổ Raman tại đỉnh $616,7 \text{ cm}^{-1}$ và $1368,1 \text{ cm}^{-1}$ của chất thử R6G (10^{-5} M) trên đế SERS vi cầu sợi quang với cấu trúc nano AuNPs/AgNDs được đo tại bảy khu vực khác nhau.

Các biểu đồ trình bày trong Hình 4.22 cho thấy sự sai khác về cường độ các đỉnh $616,7 \text{ cm}^{-1}$ và $1368,1 \text{ cm}^{-1}$ tại bảy khu vực khác nhau đã được đo trên bề mặt của cùng một mẫu đo. Độ lệch cường độ trung bình của phổ SERS tại các đỉnh Raman đặc trưng $616,7 \text{ cm}^{-1}$ và $1368,1 \text{ cm}^{-1}$ đã được xác định lần lượt là 8,7% và 6,4%, với các kết quả đạt được này chứng tỏ độ đồng đều của đế SERS được đề xuất cao.

*** Khảo sát tính ổn định của đế SERS vi cầu với cấu trúc nano AuNPs/AgNDs**

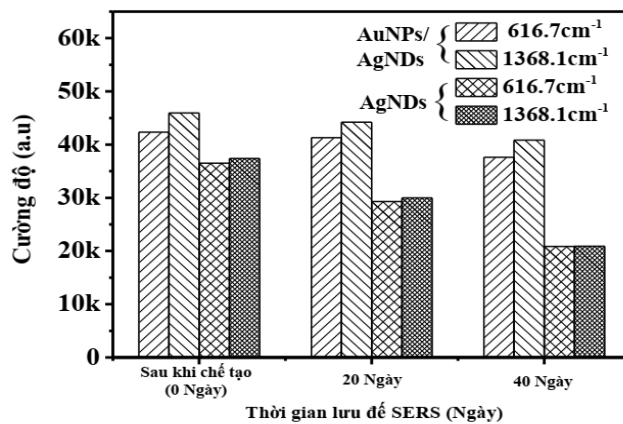
Đánh giá độ ổn định của đế SERS với thông số này rất có ý nghĩa trong việc áp dụng đế SERS vào các ứng dụng thực tế. Trong nghiên cứu này, chúng tôi hy vọng các AuNP được cấy trên bề mặt của cấu trúc nano AgNDs không những có thể tạo ra đế SERS có hệ số tăng cường lớn, mà còn làm lớp bảo vệ để hạn chế quá trình oxy hóa của AgNDs. Hình 4.23 trình bày phổ Raman của R6G (10^{-5} M) được hấp thụ trên đế SERS vi cầu với cấu trúc nano AuNPs/AgNDs và AgNDs sau khi lưu giữ trong môi trường không khí và ở nhiệt độ phòng $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 0 ngày, 20 ngày và 40 ngày, tương ứng. Như quan sát thấy trong các đường phổ (A, B, C), cường độ đỉnh đặc trưng của phổ Raman của chất thử R6G (10^{-5} M) trên đế SERS vi cầu với cấu trúc nano AuNPs/AgNDs không thay đổi ở các thời gian lưu trữ khác

nhau từ 0 – 40 ngày. Trong đó tại các đường phổ (A', B', C'), cường độ đỉnh đặc trưng của phổ Raman của chất thử R6G (10^{-5} M) trên đế SERS vi cầu sợi quang với cấu trúc nano AgNDs có sự suy giảm theo thời gian lưu trữ trong phạm vi 0 – 40 ngày. Đây có thể là do thực tế là AgNDs dễ bị oxy hóa trong không khí, trong khi AuNPs bao bọc các AgND có thể hạn chế AgNDs bị oxy hóa.



Hình 4.23. Phổ Raman của R6G (10^{-5} M) trên đế SERS vi cầu với cấu trúc AuNPs/AgNDs (đường phổ A, B, C) và AgNDs (đường phổ A', B', C').

Để so sánh độ ổn định của cường độ đỉnh đặc trưng của phổ Raman của chất thử R6G (10^{-5} M) trên đế SERS vi cầu với cấu trúc nano AgNDs và AuNPs/AgNDs, biểu đồ cường độ quang phổ SERS của R6G tại các đỉnh Raman đặc trưng 616,7 cm^{-1} và 1368,1 cm^{-1} đã được trình bày trong Hình 4.24.



Hình 4.24. Biểu đồ cường độ phổ Raman tại các đỉnh 616,7 cm^{-1} và 1368,1 cm^{-1} của R6G (10^{-5} M) trên đế SERS vi cầu với cấu trúc AuNPs/AgNDs và AgNDs theo thời gian lưu giữ mẫu khác nhau.

Kết quả cho thấy, cường độ Raman tín hiệu cường độ đỉnh đặc trưng của phổ Raman của chất thử R6G (10^{-5} M) trên đế SERS vi cầu sợi quang với cấu trúc nano AgNDs ở tại đỉnh phổ $616,7\text{ cm}^{-1}$ và $1368,1\text{ cm}^{-1}$ sau thời gian bảo quản 20 ngày bị suy giảm tương ứng là 19,74% và 19,72%, và sau 40 ngày bị suy giảm 42,8% và 44,07%. Trong khi với cấu trúc nano AuNPs/AgNDs cường độ của tín hiệu Raman ở tại đỉnh phổ $616,7\text{ cm}^{-1}$ và $1368,1\text{ cm}^{-1}$ sau thời gian bảo quản 20 ngày và 40 ngày chỉ bị suy giảm tương ứng khoảng 2,47%; 3,77%, và 11,16%; 11,11%. Kết quả này cho thấy đế SERS vi cầu với cấu trúc nano AuNPs/AgNDs có độ ổn định lâu dài. Các kết quả đánh giá đã trình bày ở trên, đế SERS có cấu trúc nano AuNPs/AgNDs thể hiện khả năng tăng cường SERS tốt hơn, độ đồng đều và tính ổn định lâu dài hơn đế SERS có cấu trúc nano AgNDs. Ngoài ra, cấu trúc nano AuNPs/AgNDs SERS dựa trên cơ sở sợi quang còn có những ưu điểm về tính linh hoạt của sợi quang trong kết nối, do đó chúng có thể là lựa chọn lý tưởng để phát hiện SERS tại hiện trường.

KẾT LUẬN CHƯƠNG 4

1. Chế tạo thành công các đế SERS sợi quang dạng phẳng với các cấu trúc nano Ag bằng phương pháp quang hóa có sự trợ giúp của chùm laser bán dẫn có bước sóng phát xạ 532 nm và mật độ công suất quang $P_L = 80,46 \text{ W/cm}^2$ sau khoảng thời gian phơi sáng là 2 phút, 5 phút, 7 phút và 9 phút. Cấu trúc nano bạc được tạo thành có dạng gần giống hình cầu với kích thước khoảng 30 nm - 50 nm sau thời gian phơi sáng là 2 phút. Sau khoảng thời gian chiếu sáng của chùm laser 5 phút cấu trúc nano bạc được tạo thành các hạt nano Ag đã phát triển đến kích thước khoảng 100 nm - 120 nm và có xuất hiện hiện tượng kết đám của các hạt nano Ag. Đế SERS sợi quang dạng phẳng với cấu trúc nano bạc phát triển kết đám với nhau và tạo thành những nhánh nhỏ và được phân bố đều trên bề mặt lõi sợi quang sau thời gian chiếu sáng 7 phút. Khi thực hiện chiếu sáng trong thời gian 9 phút các cấu trúc nano Ag trên bề mặt sợi quang phẳng đã phát triển thành các cành lá với mật độ cao với các nhánh phát triển dài cỡ vài chục micro mét

2. Các đế SERS sợi quang dạng phẳng chế tạo thành công được đánh giá bằng phương pháp quang phổ Raman thông qua chất thử R6G, kết quả cho thấy hệ số tăng cường tán xạ Raman bề mặt đối với đế SERS có cấu trúc AgNDs là cao nhất cỡ 10^7 , có tính ổn định và đồng đều cao.

3. Chế tạo thành công đế SERS vi cầu sợi quang với cấu trúc AuNPs/AgNDs bằng phương pháp quang hóa có sự trợ giúp của hai nguồn laser bán dẫn có bước sóng phát xạ 532 nm và 650 nm. Cấu trúc nano AgNDs được tạo thành trực tiếp trên đầu dò vi cầu sợi quang bằng chiếu sáng laser có bước sóng phát xạ 532 nm với mật độ công suất quang 95 W/cm^2 sau thời gian là 9 phút. Sau đó thực hiện chiếu sáng laser 650nm với mật độ công suất quang học 80 W/cm^2 sau thời gian là 3 phút, các AuNPs được cấy lên bề mặt của cấu trúc nano AgNDs. Từ ảnh SEM có độ khuếch đại cao đã minh chứng AuNPs được phân bố đều trên bề mặt cấu trúc nano AgNDs được gắn trên đỉnh của đầu vi cầu sợi quang.

4. Đế SERS vi cầu sợi quang chế tạo thành công được đánh giá bằng phương pháp quang phổ Raman thông qua chất thử R6G, các kết quả đạt được rất tốt với hệ số tăng cường tán xạ Raman bề mặt cao cỡ 10^7 , có tính ổn định và đồng đều cao.

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

Trong chương này, chúng tôi trình bày các kết quả ứng dụng thiết bị 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 và D-FBG tích hợp trong cấu hình laser sợi có cấu trúc gương vòng để phân tích các chất dung môi hữu cơ có chiết suất trong vùng 1,42 RIU – 1,44 RIU. Ứng dụng các loại đế SERS trên cơ sở sợi quang đã chế tạo được để phân tích dư lượng một số thuốc bảo vệ thực vật (permethrin, dimethoate, cypermethrin, fenthion) với nồng độ cực thấp trong vùng ppm và ppb.

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

** Chuẩn bị dụng cụ và hóa chất, mẫu phân tích và thiết bị cảm biến*

Dụng cụ và hóa chất: bình định mức dung tích 10 ml, 100 ml, 250 ml và 1500 ml. Cân phân tích có độ chính xác đến 0,00001 g, máy khuấy từ, thiết bị phân tích phổ chuyên dụng cho sợi quang OSA (Advantest Q8384) và một số linh kiện quang sợi. Chất chuẩn KNO_3 độ tinh khiết cao 99,0% được nhập khẩu từ công ty hóa chất Sigma-Aldrich của Thụy Sĩ và nước tinh khiết.

Chuẩn bị mẫu phân tích: Các mẫu phân tích ở dạng dung dịch với nồng độ nitrate 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, ..., 100 ppm được chuẩn bị bằng cách pha chế theo quy trình dựa trên tiêu chuẩn Việt Nam số TCVN 8742:2011. Các bước để thực hiện pha mẫu nitrate với các nồng độ khác nhau là:

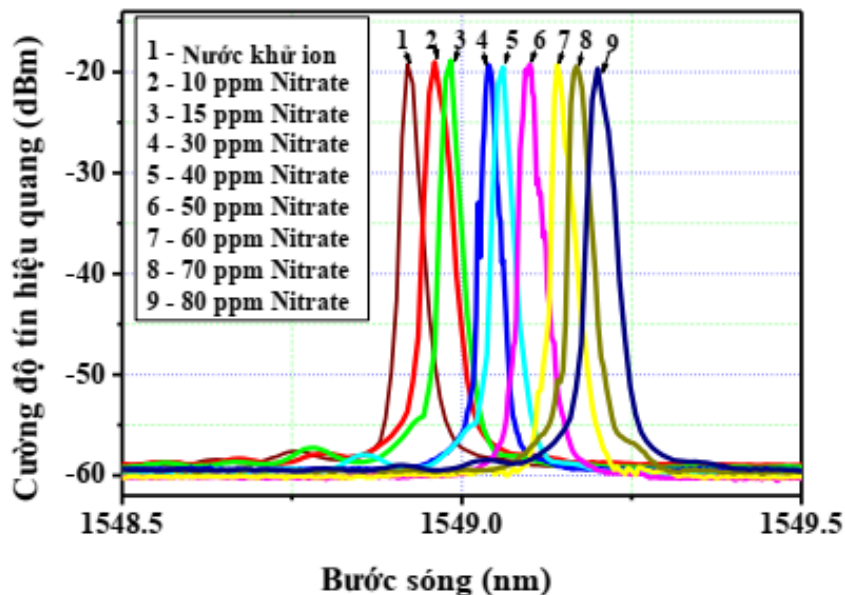
Bước 1: Sử dụng cân phân tích để cân chính xác 0,1631 g KNO_3 tinh khiết và hòa tan trong nước tinh khiết bằng cách thêm nước tinh khiết vào trong bình định mức đến 1000 ml và trộn đều dung dịch bằng máy khuấy từ và thu được dung dịch nitrate tiêu chuẩn có nồng độ 100 ppm.

Bước 2: Sử dụng dung dịch nitrate tiêu chuẩn có nồng độ 100 ppm được chuẩn bị trong bước 1 để thực hiện hòa loãng theo tỉ lệ thể tích nhất định để được các mẫu phân tích có các mức nồng độ nitrate: 10 ppm, 15 ppm, 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm, 60 ppm, 70 ppm và 80 ppm.

Chuẩn bị thiết bị cảm biến: 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 xây dựng với cấu hình giống như được trình bày trong hình 3.9 của mục 3.2.1. Trong đó cảm biến e-FBG chế tạo được thay thế cho cảm biến D-FBG.

*** Quy trình đo và kết quả phân tích**

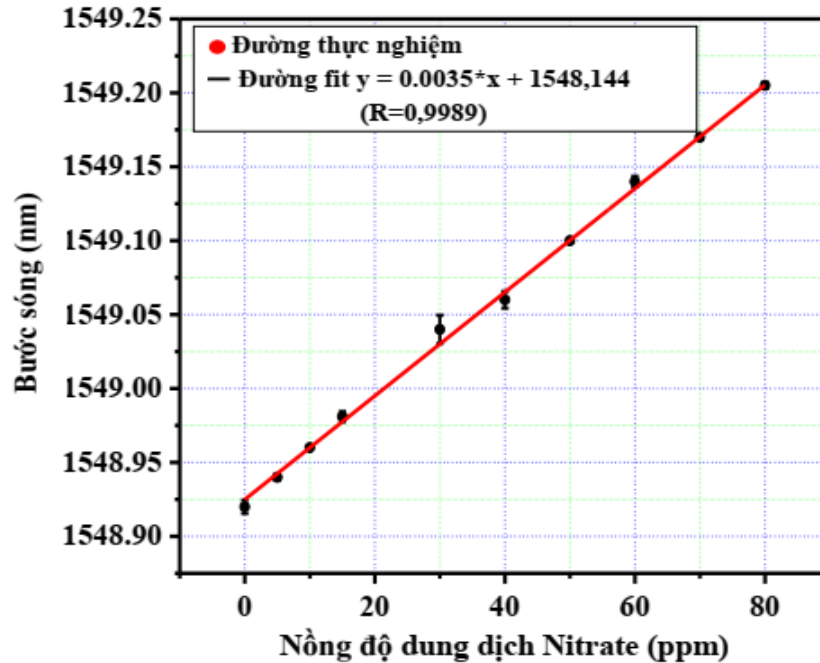
Quy trình đo được thực hiện bằng cách nhúng cảm biến e-FBG vào trong mẫu dung dịch cần đo được đặt trong hộp ổn định nhiệt độ tại 25 °C và thu được phổ tín hiệu quang đáp ứng tương ứng thông qua thiết bị phân tích phổ OSA. Sau mỗi lần đo cảm biến e-FBG được rửa sạch và lấy lại điểm 0 bằng cách nhúng vào nước khử ion đã được chuẩn bị sẵn để loại bỏ đi phần mẫu đo có thể bị bám trên đầu dò cảm biến gây ra sai số cho phép đo. 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 dạng phổ tín hiệu quang của cảm biến thu được có sự tách biệt rõ ràng và có sự dịch đỉnh phổ tín hiệu cảm biến về bước sóng dài khi nồng độ của dung

dịch nitrate tăng, điều này cũng có thể được giải thích là khi nồng độ của dung dịch nitrate tăng thì chiết suất của dung dịch cũng tăng do vậy bước sóng của đỉnh phổ tín hiệu cảm biến sẽ dịch về bước sóng dài. Từ kết quả nhận được này, chúng tôi xây dựng đường hồi quy tuyến tính biểu diễn mối quan hệ giữa sự dịch đỉnh phổ tín hiệu cảm biến và nồng độ của dung dịch nitrate, và được trình bày trong Hình 5.2.



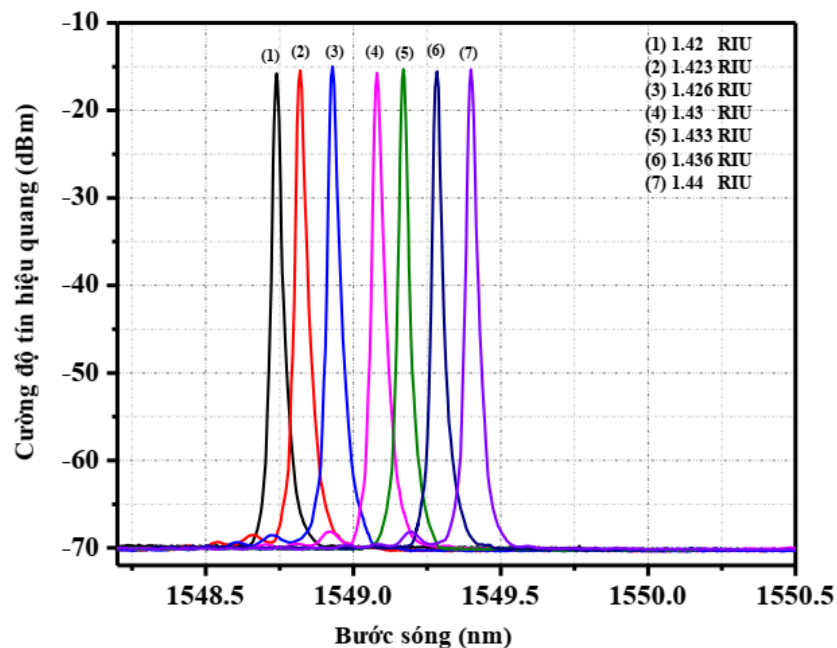
Hình 5.2. Đường đặc trưng sự dịch chuyển bước sóng tín hiệu cảm biến e-FBG theo nồng độ của dung dịch Nitrate

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 có thể được xem như là độ nhạy của cảm biến thường được định nghĩa là $S = \partial\lambda/\partial C$ (đạo hàm riêng của bước sóng λ theo biến số nồng độ C), và giới hạn phân tích LOD của cảm biến có thể được tính là $LOD = 3$ ppm. Trong đó, tiêu chuẩn an toàn của tổ chức y tế thế giới WHO hàm lượng Nitrat trong nước sạch là 50 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

Trong nghiên cứu này, để chứng minh tính khả thi của cảm biến quang hóa D-FBG được tích hợp trong cấu hình laser sợi có cấu trúc gương vòng. Chúng tôi đã

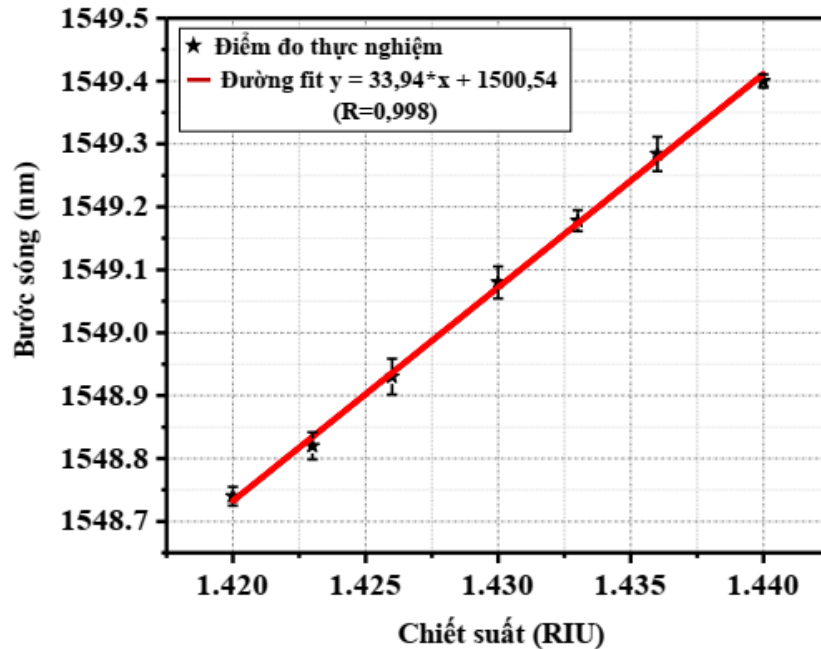
thực hiện phân tích một số dung môi hữu cơ có chiết suất trong vùng 1,42 RIU - 1,44 RIU. Trong đó, các mẫu phân tích được chuẩn bị bằng cách pha chế từ các dung môi của hợp chất các bon hữu cơ có chỉ số chiết suất được xác định trước. Thiết bị cảm biến quang hóa sợi quang dựa trên D-FBG tích hợp trong cấu hình laser sợi có cấu trúc gương vòng được xây dựng với cấu hình như được trình bày trong hình 3.9 của mục 3.2.1. Quy trình đo được thực hiện giống như quy trình đo của thiết bị cảm biến quang hóa sợi quang sử dụng e-FBG ở trên. Kết quả quang phổ tín hiệu của cảm biến đã được ghi lại bằng thiết bị OSA, và được trình bày trong Hình 5.3.



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 kết quả trình bày trong Hình 5.3 cho thấy rằng phổ tín hiệu cảm biến là dạng phổ laser nên có độ rộng phổ hẹp 0,01 nm và cường độ tín hiệu trên nền nhiễu rất lớn (khoảng 55 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. 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: $y = 15500,54 + 33,94 * x$ (nm) với độ khớp $R^2 = 0,998$. Hệ số góc (độ dốc) của các đường đặc trưng tuyến tính này

33,94 nm / RIU, với độ phân giải của thiết bị đo $Res = 0,01$ nm thì giới hạn phân tích của cảm biến LOD được ước tính là $2,95 \times 10^{-4}$ RIU, với kết quả đạt được này so với kết quả sử dụng cấu hình phản xạ hoặc phổ truyền qua của cảm biến ta thấy độ nhạy của cảm biến đã được cải thiện rất lớn.



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 RIU.

Kết quả đạt được minh chứng cảm biến được đề xuất có khả năng sử dụng rất cao trong phát triển cảm biến hóa sinh quang sợi.

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

* Chuẩn bị dụng cụ, mẫu đo và để SERS

Dụng cụ, thiết bị và hóa chất: bình định mức dung tích 10 ml và 5 ml, bình tam giác dung tích 250 ml, ống đong dung tích 100 ml, bình cầu dung tích 100 ml, micropipet 1ml, cốc ly tâm dung tích 250 ml, microxylanh 10ml chia vạch đến 1 ml. Cân phân tích có độ chính xác đến 0,00001 g, máy ly tâm (tốc độ ≥ 3000 vòng/phút), máy khuấy từ, hệ thiết bị quang phổ MicroRaman LabRAM HR

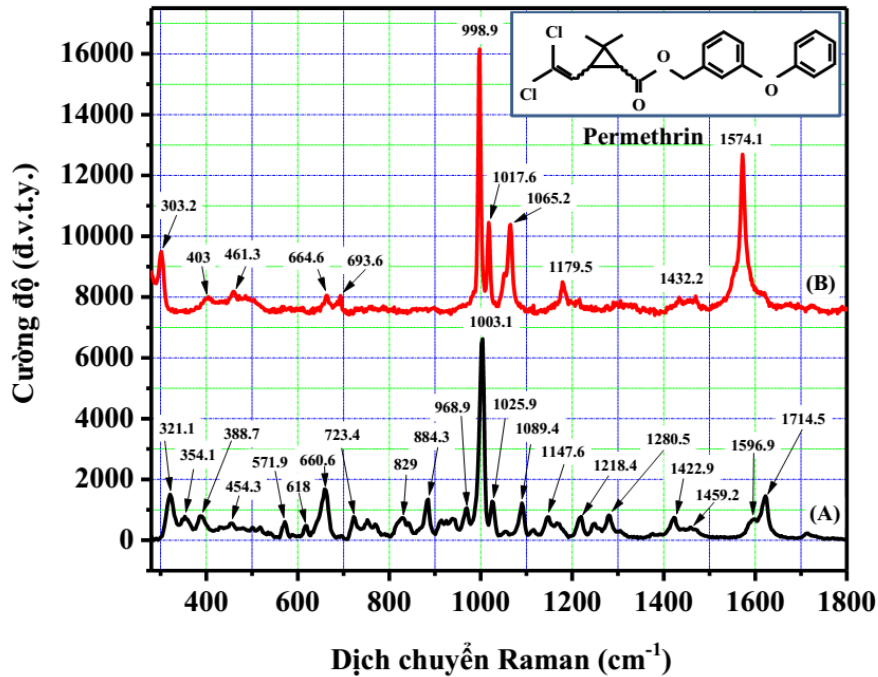
Evolution. Chất chuẩn Permethrin độ tinh khiết cao 99,6%, chất nền Methanol độ tinh khiết cao 99,9%, nước tinh khiết.

Chuẩn bị chất phân tích chuẩn: các mẫu phân tích Permethrin được chuẩn bị từ chất chuẩn với độ tinh khiết 99,6% được nhập khẩu từ công ty hóa chất Sigma-Aldrich của Thụy Sĩ. Chất BVTV này ít tan trong nước và dễ tan trong các hợp chất dung môi hữu cơ do vậy trong quy trình chuẩn bị chất phân tích chuẩn, chúng tôi thực hiện theo hai bước: đầu tiên chất chuẩn Permethrin tinh khiết được pha trong methanol, và sau đó được sử dụng để pha loãng trong nước tinh khiết để tạo ra các mẫu chất phân tích chuẩn với nồng độ thấp định sẵn. Chất phân tích chuẩn gốc được chuẩn bị bằng việc sử dụng cân phân tích có độ chính xác 0,00001 g để cân 0,01 g chất chuẩn Permethrin tinh khiết chính xác tới 0,00001 g vào bình định mức 10 ml, được hoà tan và định mức tới vạch bằng Methanol tinh khiết. Sau đó chất phân tích chuẩn tiếp tục được pha loãng từ chất phân tích chuẩn gốc đã chuẩn bị trên bằng nước tinh khiết thành các chất phân tích chuẩn với nồng độ thấp hơn.

Chuẩn bị mẫu đo: Các mẫu đo được chuẩn bị, sau khi đã chuẩn bị chất phân tích chuẩn với các nồng độ thấp khác nhau, chúng tôi tiến hành nhỏ các chất phân tích chuẩn này bằng micropipet lên bề mặt các đế SERS quang sợi dạng phẳng có cấu trúc AgNDs đã chế tạo được với một lượng rất nhỏ cỡ 1 μ l (lượng vừa đủ để phủ kín bề mặt của đế SERS), để khô tự nhiên trong không khí và gắn chúng vào hệ đo quang phổ Raman. Tất cả các mẫu đo đều được thực hiện trong cùng một điều kiện rồi sau đó tiến hành ghi phổ Raman của các mẫu. Các kết quả phổ Raman thu được đều được thực hiện trên thiết bị quang phổ MicroRaman LabRAM HR Evolution với nguồn kích là laser có bước sóng kích thích 532 nm kết hợp hệ thấu kính hội tụ với vết sáng hội tụ có thể đạt được với đường kính cỡ 1 μ m. Chùm sáng laser được hội tụ lên bề mặt mẫu đặt trên giá đỡ ba chiều có thể tùy chỉnh vị trí, khoảng cách với kính hiển vi. Tất cả các mẫu được thực hiện cùng điều kiện đo với thời gian tích phân $t = 1$ s, công suất laser $P = 3$ mW.

*** Kết quả phân tích Raman của 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.



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).

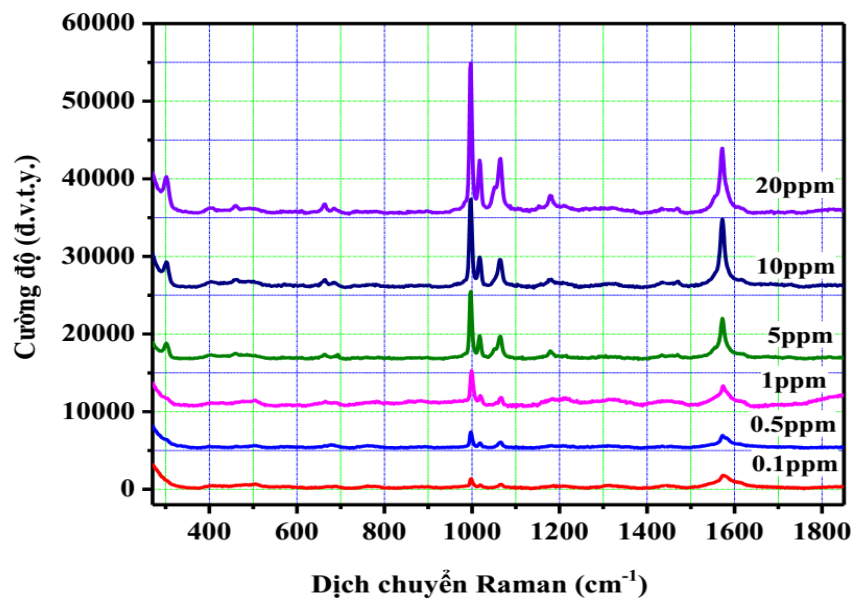
Từ kết quả phổ Raman của chất Permethrin tinh khiết trên nền sợi quang dạng phẳng được trình bày tại đường phổ (A) trong Hình 5.5, chúng ta có thể thấy phổ Raman của Permethrin có nhiều đỉnh xuất hiện trong khoảng 300 cm^{-1} - 1800 cm^{-1} . Những đỉnh này đặc trưng cho các mode dao động của một số liên kết hóa học trong cấu trúc phân tử của Permethrin ($\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_3$) bao gồm C-Cl, C-C, C-H, C-O, C=O và C=C. Chúng ta cũng quan sát thấy rằng dựa vào hiệu ứng tăng cường tán xạ Raman bề mặt đã khuếch đại tín hiệu rất mạnh của chất Permethrin với nồng độ thấp 10 ppm được thực hiện trên đế SERS sợi quang dạng phẳng có cấu trúc AgNDs được trình bày tại đường phổ (B) trong Hình 5.5 với các đỉnh phổ đặc trưng tương ứng với các mode dao động đặc trưng của phân tử Permethrin và phù hợp với nhiều công bố trước đây về phổ Raman của Permethrin [171]. Phổ Raman thể hiện rõ ràng các đỉnh phổ đặc trưng tương ứng với các mode dao động cơ bản của phân tử Permethrin như là: $461,3\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho một dao động biến dạng vòng benzene, $664,6\text{ cm}^{-1}$ ứng với một dao động kéo giãn đối xứng của nhóm (C-Cl), $998,9\text{ cm}^{-1}$ ứng với một dao động của vòng benzen, $1065,2\text{ cm}^{-1}$ và $1179,5\text{ cm}^{-1}$ ứng với một

dao động của nhóm (C-H), $1017,6 \text{ cm}^{-1}$ và $1574,1 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho một dao động kéo của nhóm (C-O) và nhóm (C=O), và đã được trình bày rõ ràng trong bảng 5.1.

Bảng 5.1. Các đỉnh phổ đặc trưng trong phổ Raman của chất phân tích Permethrin tương ứng với các một dao động.

Độ dịch Raman (cm^{-1}) trên đế sợi quang	Độ dịch Raman (cm^{-1}) trên đế SERS sợi quang	Mode dao động
571,9	461,3	Dao động biến dạng vòng benzene
660,6	664,6	Dao động kéo giãn đối xứng của nhóm C-Cl
1003,1	998,9	Dao động của vòng benzen
1025,9	1017,6	Dao động kéo giãn của nhóm C-O
1089,4	1065,2	Dao động của nhóm C-H
-	1179,5	Dao động của nhóm C-H
1596,9	1574,1	Dao động kéo giãn của nhóm C=O

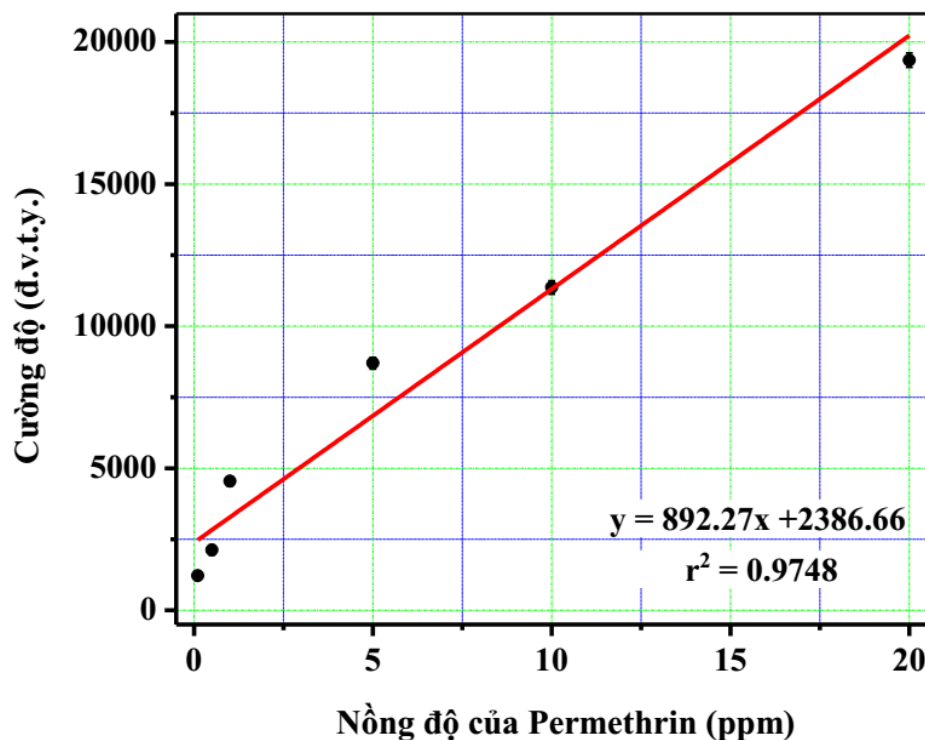
Hình 5.6 trình bày kết quả thực hiện đo phổ Raman của Permethrin được chuẩn bị với nồng độ chuẩn khác nhau 0,1 ppm, 0,5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm và 20 ppm trên đế SERS sợi quang dạng phẳng có cấu trúc AgNDs.



Hình 5.6. 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.

Kết quả chỉ ra rằng tín hiệu phổ Raman của Permethrin tại dải đo ở nồng độ thấp được tăng cường rất mạnh và phân tách đỉnh phổ rất rõ ràng, đỉnh phổ tín hiệu

tăng mạnh khi nồng độ của chất phân tích Permethrin tăng. Trong đó, đường phổ biểu diễn kết quả đo phổ Raman của chất phân tích Permethrin nồng độ rất thấp 0,1 ppm với tín hiệu phổ Raman nhỏ nhưng sự phân tách đỉnh phổ vẫn rất rõ ràng, 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. Từ các kết quả thu được, và được trình bày trong Hình 5.6, chúng tôi xây dựng đường hồi quy tuyến tính trình bày mối quan hệ giữa cường độ đỉnh phổ tín hiệu SERS đặc trưng mạnh nhất của Permethrin tại $998,9\text{ cm}^{-1}$ và nồng độ Permethrin, và được trình bày trong Hình 5.7.



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.

Từ kết quả nhận được trên Hình 5.7 thấy rằng cường độ tín hiệu SERS và nồng độ của chất Permethrin phụ thuộc tuyến tính, với phương trình hồi quy được xây dựng là: $y = 2386,66 + 892,27 \cdot x$ (đ.v.t.y) với độ lệch $R = 0,9748$. Hệ số góc S (độ dốc) của các đường đặc trưng tuyến tính này 892,27, và giới hạn phân tích của phép đo có thể tính được là $\text{LOD} = 0,0035\text{ ppm}$. Các kết quả nhận được này đã minh chứng phương pháp quang phổ Raman trên đế SERS quang sợi dạng phẳng có cấu trúc AgNDs có tiềm năng lớn để phát triển cảm biến kiểm soát chất BVTV Permethrin với độ chính xác cao trong thực phẩm cũng như trong môi trường.

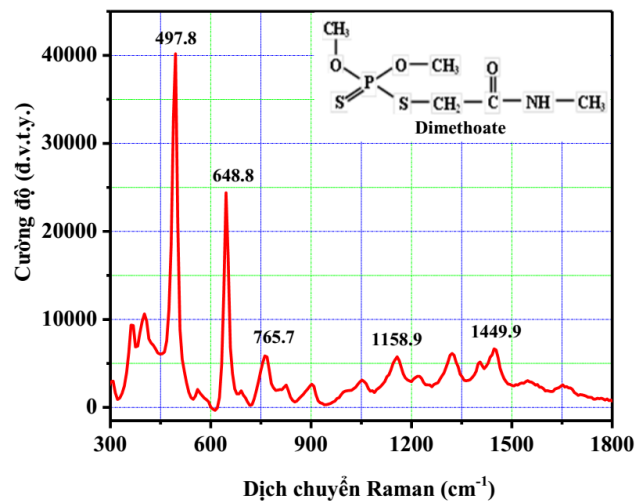
5.2.2. Ứng dụng để SERS sợi quang vi cầu với cấu trúc nano AgNDs để phân tích chất BTV Dimethoate

* Chuẩn bị dụng cụ, mẫu đo và để SERS

Chuẩn bị dụng cụ, hóa chất cũng như thiết bị đo, mẫu đo và mẫu chuẩn cũng được thực hiện như đối với chất Permethrin đã nêu ở trên. Sự khác biệt là tiền chất phân tích chuẩn là chất chuẩn Dimethoate có độ tinh khiết cao 99,3% với mã số sản phẩm C12700000 được nhập khẩu từ công ty hóa chất Dr. Ehrenstorfer GmbH của Đức, và các để SERS vi cầu với cấu trúc nano AgNDs được chế tạo bằng phương pháp quang hóa có sự hỗ trợ bởi chùm sáng laser 532 nm.

* Kết quả phân tích Raman của chất BTV Dimethoate:

Kết quả đo quang phổ Raman của chất Dimethoate nồng độ 20 ppm trên để SERS vi cầu có cấu trúc AgNDs được trình bày trong Hình 5.8.



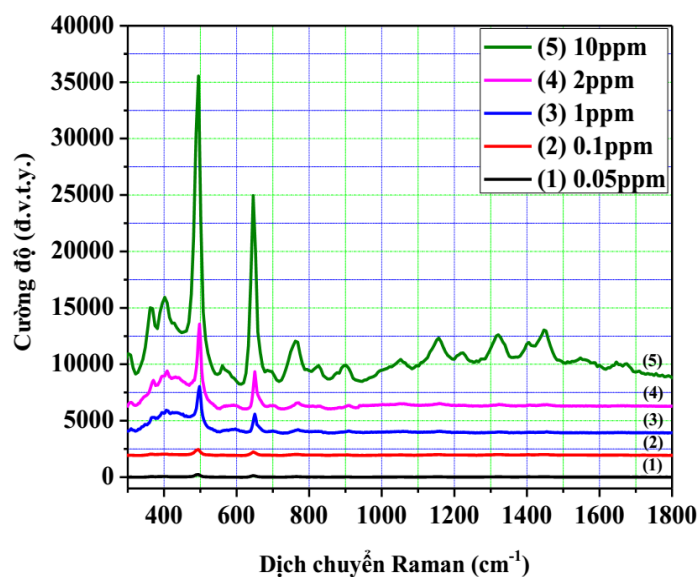
Hình 5.8. Quang phổ Raman của chất Dimethoate nồng độ 20 ppm trên để SERS vi cầu sợi quang có cấu trúc AgNDs.

Từ kết quả phổ Raman được trình bày trong Hình 5.8, chúng ta quan sát thấy rằng dựa vào hiệu ứng tăng cường tán xạ Raman bề mặt đã khuếch đại tín hiệu rất mạnh với các đỉnh phổ đặc trưng tương ứng với các mode dao động đặc trưng của phân tử Dimethoate và phù hợp với công bố trước đây về phổ Raman của Dimethoate [172]. Phổ Raman thể hiện rõ ràng các đỉnh phổ đặc trưng tương ứng với các một dao động của phân tử Dimethoate như là: 497,8 cm⁻¹; 648,8 cm⁻¹; 765,7 cm⁻¹; 1158,9 cm⁻¹ và 1449,9 cm⁻¹ tương ứng với một dao động xoắn của nhóm CH₃, dao động kéo giãn của nhóm P=S, nhóm P-O-C, nhóm C-C và của nhóm O=C-N,

và đã được trình bày trong bảng 5.2. 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 AgNDs. Chúng ta có thể quan sát thấy rằng với việc thực hiện đo phổ Raman trên đế SERS vi cầu sợi quang có cấu trúc AgNDs cho 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. Trong đó, đường phổ (1) biểu diễn kết quả đo phổ Raman của chất phân tích Dimethoate nồng độ rất thấp 0,05 ppm với tín hiệu phổ Raman nhỏ nhưng sự phân tách đỉnh phổ vẫn rất rõ ràng. Điều này chứng tỏ rằng trên loại đế SERS đã chế tạo với chất phân tích Dimethoate có thể tiến hành phân tích định lượng với nồng độ rất thấp cỡ 0.05 ppm.

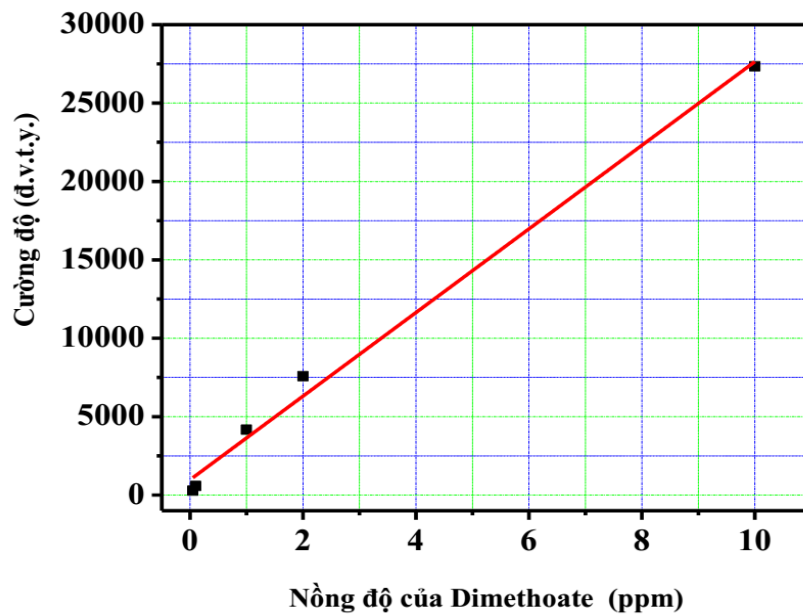
Bảng 5.2 Các đỉnh phổ đặc trưng trong phổ Raman của chất phân tích Dimethoate tương ứng với các một dao động.

Độ dịch Raman (cm⁻¹)	Mode dao động
497,8	Dao động xoắn của nhóm CH ₃
648,8	Dao động kéo giãn của nhóm P=S
765,7	Dao động kéo giãn của nhóm P-O-C
1158,9	Dao động kéo giãn của nhóm C-C
1449,9	Dao động kéo giãn của nhóm O=C-N



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

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 $R = 0,992$. Hệ số góc S (độ dốc) của các đường đặc trưng tuyến tính này 2667,12 và giới hạn phân tích của phép đo có thể tính được là $\text{LOD} = 0,001\text{ ppm}$.



Hình 5.10. Đường đặc trưng sự phụ thuộc tín hiệu Raman của Dimethoate tại đỉnh phổ đặc trưng $497,8\text{ cm}^{-1}$ theo nồng độ.

Kết quả này đã minh chứng phương pháp quang phổ Raman trên đế SERS vi cầu quang sợi có cấu trúc AgNDs có tiềm năng lớn để phát triển cảm biến kiểm soát chất BTV Dimethoate với độ chính xác cao trong thực phẩm cũng như trong môi trường.

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

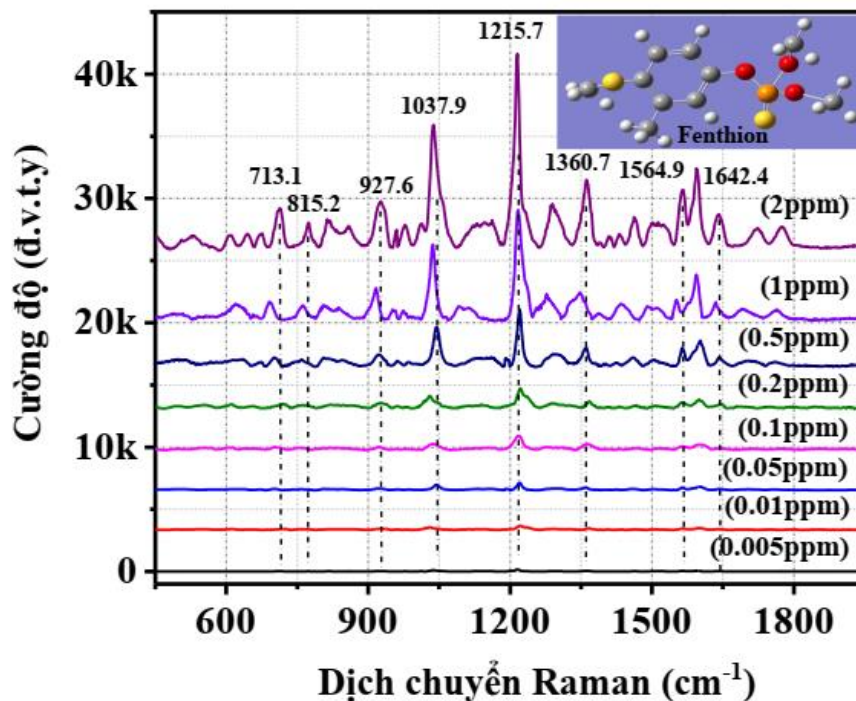
* Chuẩn bị dụng cụ, mẫu đo và để SERS

Chuẩn bị dụng cụ, hóa chất, thiết bị đo và mẫu chuẩn cũng được thực hiện như đối với chất Permethrin đã được nêu ở trên. Sự khác biệt là các tiền chất phân tích chuẩn là chất chuẩn Fention có độ tinh khiết cao 98,3% và chất chuẩn

Cypermethrin có độ tinh khiết cao 98,6% đều được nhập khẩu từ công ty hóa chất Sigma-Aldrich của Thụy Sĩ, và các đế SERS vi cầu với cấu trúc nano AuNPs/AgNDs được chế tạo bằng phương pháp quang hóa có sự hỗ trợ bởi hai chùm sáng laser 532 nm và 650 nm.

*** Kết quả phân tích Raman của chất BTVT Fenthion:**

Trước khi ghi phổ Raman chất Fenthion được pha loãng trong một dải nồng độ thấp và nhỏ các mẫu dung dịch chuẩn này lên các đế SERS. Sau đó thực hiện ghi 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; 1 ppm và 2 ppm. Các phổ Raman tương ứng này được trình bày trong Hình 5.11.



Hình 5.11. Quang phổ Raman của chất Fenthion với các nồng độ khác nhau trên đế SERS vi cầu có cấu trúc AuNPs/AgNDs.

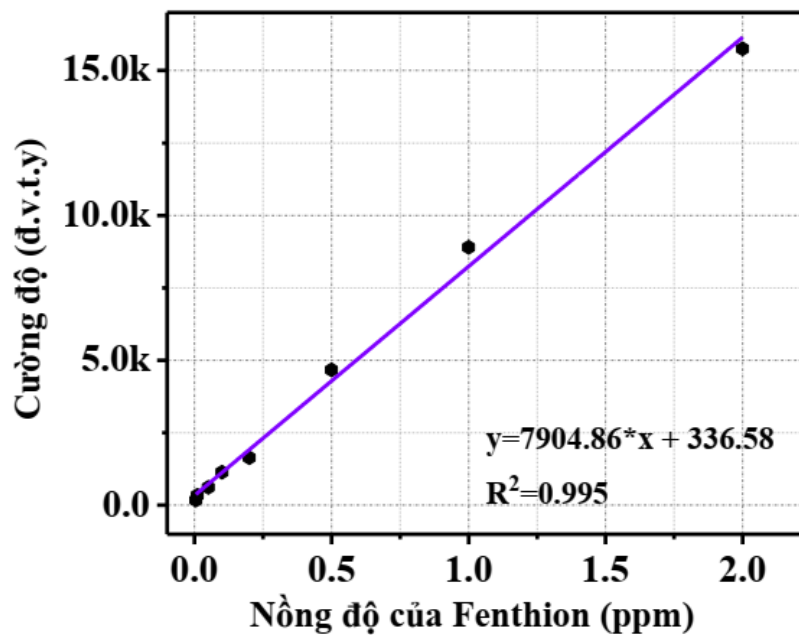
Kết quả trình bày trong Hình 5.11 có thể cho thấy rằng phổ SERS của Fenthion trên đế SERS vi cầu sợi quang có cấu trúc AuNPs/AgNDs phức tạp với nhiều đỉnh phổ phân bố trong vùng $450\text{ cm}^{-1} - 1800\text{ cm}^{-1}$. Các đỉnh này tương ứng với các mode dao động của các liên kết hóa học trong cấu trúc phân tử của Fenthion: P=S, C-S, C-H, C-C, P-O, và đã được trình bày rõ ràng trong bảng 5.3 [173]. Chúng ta có thể quan sát thấy rằng với việc thực hiện đo phổ Raman trên đế SERS vi cầu có cấu trúc AuNPs/AgNDs cho cường độ tín hiệu phổ Raman của

Fenthion 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 Fenthion giảm. Trong đó, đường phổ biểu diễn kết quả đo phổ Raman của chất phân tích Fenthion nồng độ thấp 0,005 ppm với tín hiệu phổ Raman nhỏ nhưng sự phân tách đỉnh phổ vẫn rất rõ ràng. Điều này minh chứng khả năng phân tích của loại đế SERS này với chất phân tích Fenthion tại nồng độ thấp cỡ 0.005 ppm.

Bảng 5.3. Các đỉnh phổ Raman đặc trưng của chất Fenthion với các một dao động.

Độ dịch Raman (cm⁻¹)	Mode dao động
713,1	Dao động kéo giãn của nhóm C-S
815,2	Dao động biến dạng của nhóm C-H
927,6	Dao động biến dạng của nhóm C-C
1037,9	Dao động kéo giãn của nhóm P-O
1215,7	Dao động rung của nhóm (P-O-CH ₃)
1360,7	Dao động biến dạng của nhóm (CH ₃)
1564,9	Dao động kéo giãn của vòng benzene
1642,4	Dao động kéo giãn của nhóm P=S

Từ kết quả thực nghiệm, chúng tôi 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 Fenthion tại 1215,7 cm⁻¹ và nồng độ Fenthion, và được trình bày trong Hình 5.12.

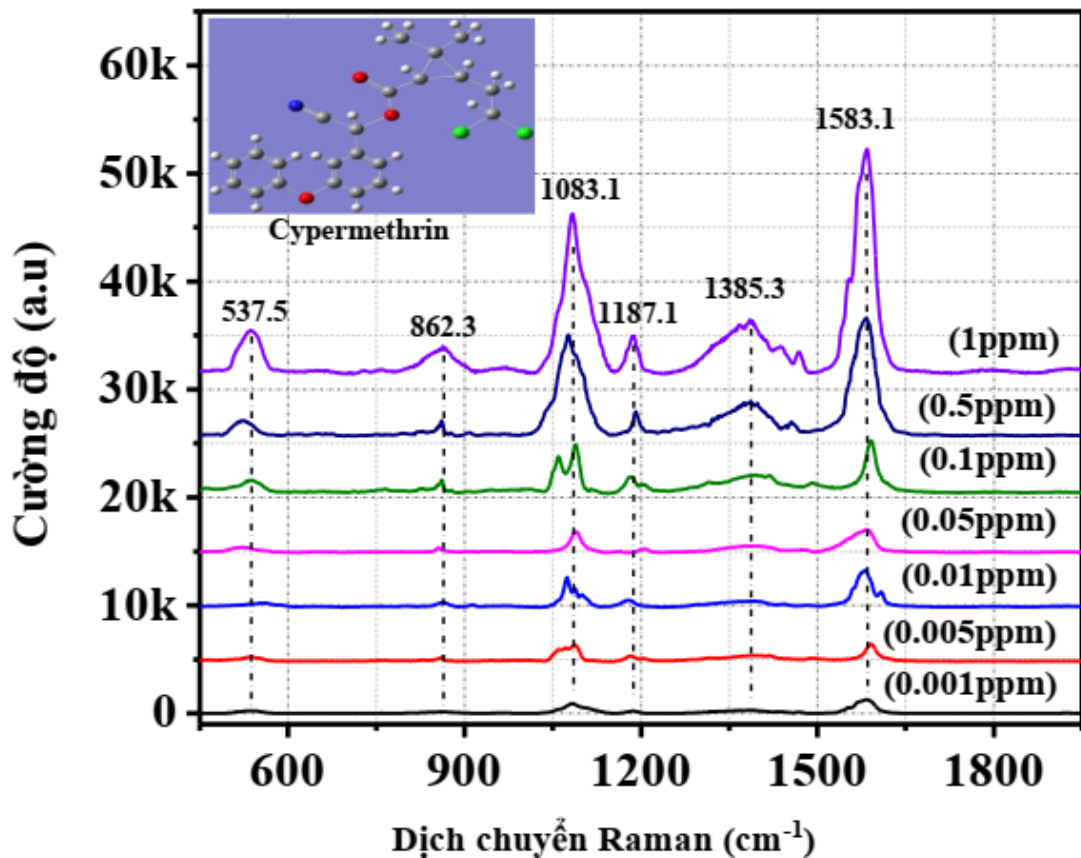


Hình 5.12. Đường đặc trưng sự phụ thuộc tín hiệu Raman của Fenthion tại đỉnh phổ đặc trưng 1215,7 cm⁻¹ theo nồng độ.

Từ kết quả trình bày trong Hình 5.12 chứng minh rằng mối quan hệ tuyến tính giữa cường độ tín hiệu SERS và nồng độ của chất Fenthion, với phương trình hồi quy được xây dựng là: $y = 7904,86 \cdot x + 336,58$ (đ.v.t.y) với độ lệch $R^2 = 0,995$. Hệ số góc S (độ dốc) của các đường đặc trưng tuyến tính này 7904,86 và giới hạn phân tích của phép đo có thể tính được là $LOD = 1,7 \times 10^{-4}$ ppm. Kết quả này đã minh chứng phương pháp quang phổ Raman trên đế SERS vi cầu quang sợi có cấu trúc AuNPs/AgNDs có tiềm năng lớn để phát triển cảm biến kiểm soát chất BVTV Fenthion với độ chính xác cao trong môi trường.

*** Kết quả phân tích Raman của chất BVTV Cypermethrin:**

Kết quả phân tích Raman của chất BVTV Cypermethrin được thực hiện ghi phổ Raman của các mẫu dung dịch phân tích 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 đế SERS vi cầu với cấu trúc nano AuNPs/AgNDs, và được trình bày trong Hình 5.13.



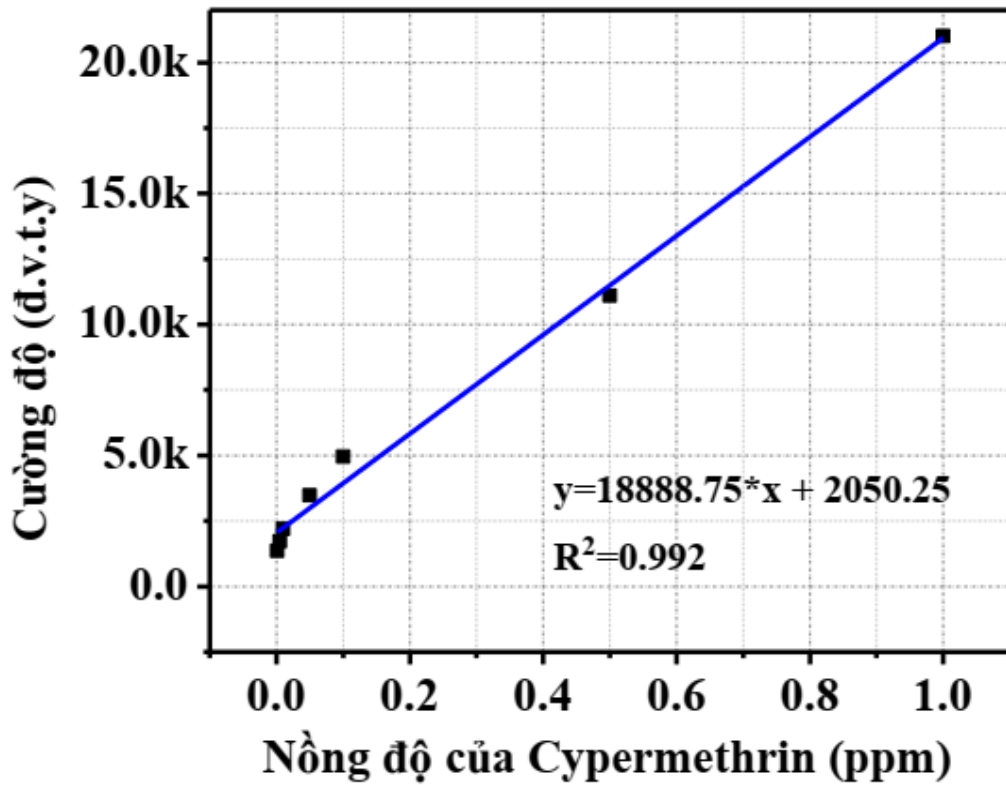
Hình 5.13. Quang phổ Raman của chất Cypermethrin với các nồng độ khác nhau trên đế SERS vi cầu có cấu trúc AuNPs/AgNDs.

Kết quả trình bày trong Hình 5.13 có thể cho thấy rằng phổ SERS của Cypermethrin trên đế SERS vi cầu quang sợi có cấu trúc AuNPs/AgNDs với các đỉnh phổ phân bố trong vùng $500\text{ cm}^{-1} - 1700\text{ cm}^{-1}$. Các đỉnh $537,5\text{ cm}^{-1}$, $862,3\text{ cm}^{-1}$, $1083,1\text{ cm}^{-1}$, $1187,1\text{ cm}^{-1}$, $1385,3\text{ cm}^{-1}$, $1583,1\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với các mode dao động của các liên kết hóa học trong cấu trúc phân tử của Cypermethrin: C-C, C-H, C=O, và đã được trình bày rõ ràng trong bảng 5.4 [174].

Bảng 5.4. Các đỉnh phổ đặc trưng trong phổ Raman của chất phân tích Cypermethrin tương ứng với các một dao động.

Độ dịch Raman (cm^{-1})	Mode dao động
537,5	Dao động biến dạng của vòng benzene
862,3	Dao động kéo giãn của nhóm C-C
1083,1	Dao động biến dạng của nhóm C-H
1187,1	Dao động kéo giãn của nhóm C-O
1385,3	Dao động biến dạng của nhóm CH_3
1583,1	Dao động kéo giãn của nhóm C=O

Chúng ta cũng có thể quan sát thấy rằng với việc thực hiện đo phổ Raman trên đế SERS vi cầu quang sợi có cấu trúc AuNPs/AgNDs cho cường độ tín hiệu phổ Raman của Cypermethrin 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 giảm. Trong đó, đường phổ biểu diễn kết quả đo phổ Raman của chất phân tích Cypermethrin nồng độ thấp $0,001\text{ ppm}$ với tín hiệu phổ Raman nhỏ nhưng sự phân tách đỉnh phổ vẫn rất rõ ràng đã minh chứng khả năng phân tích có thể đạt được ở loại đế SERS này với chất phân tích Cypermethrin tại nồng độ thấp cỡ $0,001\text{ ppm}$. Từ các kết quả đã thu được, chúng tôi đã sử dụng phương pháp bình phương tối thiểu để xây dựng đường hồi quy tuyến tính biểu diễn mối quan hệ giữa cường độ đỉnh phổ tín hiệu SERS đặc trưng mạnh nhất của Cypermethrin tại $1583,1\text{ cm}^{-1}$ và nồng độ Cypermethrin, và được trình bày trong Hình 5.14.



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.

Từ kết quả trình bày trong 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 $R^2 = 0,992$. Hệ số góc S (độ dốc) của các đường đặc trưng tuyến tính này 18888,75 và giới hạn phân tích của phép đo có thể tính được là $LOD = 2,87 \times 10^{-4} \text{ ppm}$. Kết quả này đã minh chứng phương pháp quang phổ Raman trên đế SERS vi cầu có cấu trúc AuNPs/AgNDs có tiềm năng lớn để phát triển cảm biến kiểm soát chất BVTV Cypermethrin với độ chính xác cao trong môi trường.

KẾT LUẬN CHƯƠNG 5

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

2. Thiết bị cảm biến với cấu hình đo và đầu dò cảm biến chế tạo được đã thử nghiệm vào 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 $\text{LOD} = 2,95 \times 10^{-4} \text{ RIU}$. Kết quả đạt được của cảm biến cho thấy cảm biến với đầu dò cảm biến D - FBG chế tạo được sẽ làm tiền đề trong việc phát triển đầu dò cảm biến hóa sinh trên cơ sở quang sợi chất lượng cao và giá thành rẻ.

3. Để SERS quang sợi dạng phẳng với cấu trúc AgNDs đã được nghiên cứu khả năng ứng dụng của chúng thông qua việc phân tích mẫu chất thuộc danh mục thuốc BVTV phổ biến là Permethrin tại vùng nồng độ rất thấp cỡ ppm và đạt được kết quả rất tốt với để SERS kể trên đều cho tín hiệu SERS với độ nhạy cao và có thể phân tích được Permethrin với nồng độ thấp cỡ 0,1 ppm và giới hạn phân tích đạt được 0,0035 ppm.

4. Để SERS vi cầu với cấu trúc AgNDs được chế tạo cũng được áp dụng để phân tích mẫu chất thuộc danh mục thuốc BVTV phổ biến Dimethoate tại vùng nồng độ rất thấp cỡ ppm và đạt được kết quả rất tốt với tín hiệu SERS có 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.

5. Để SERS vi cầu với cấu trúc AuNPs/AgNDs được sử dụng để phân tích mẫu chất thuốc BVTV là Fenthion và Cypermethrin tại vùng nồng độ rất thấp cỡ ppm và đạt được kết quả rất tốt với để SERS kể trên đều cho tín hiệu SERS với độ nhạy cao và giới hạn phân tích đạt được $1,7 \times 10^{-4} \text{ ppm}$ (0,17ppb) và $2,87 \times 10^{-4} \text{ ppm}$ (0,287ppb) tương ứng cho Fenthion và Cypermethrin.

KẾT LUẬN CHUNG

Luận án đã tập trung nghiên cứu, chế tạo cảm biến quang-hóa quang sợi dựa trên phân tử FBG dựa vào hiệu ứng SERS trên cơ sở quang sợi với các cấu trúc nano vàng/bạc. Từ những kết quả thu được, 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 mode 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 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 50 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 $S = 0,0035 \text{ nm/ppm}$ và giới hạn phân tích $\text{LOD} = 3 \text{ ppm}$. Trong đó, tiêu chuẩn an toàn của tổ chức y tế thế giới WHO hàm lượng Nitrat 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 $\text{LOD} = 2,95 \times 10^{-4} \text{ RIU}$.

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 laser bán dẫn có bước sóng phát xạ 532 nm, và đế SERS vi cầu có cấu trúc AgNDs và AuNPs/AgNDs bằng phương pháp quang hóa có sự trợ giúp của hai nguồn laser 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. Chúng tôi đã sử dụng đế SERS quang sợi 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 với cấu trúc AgNDs phân tích chất Dimethoate 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 với cấu trúc AuNPs/AgNDs được sử dụng để phân tích mẫu chất Fenthion và Cypermethrin tại vùng nồng độ rất thấp cỡ dưới 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

CÁC CÔNG TRÌNH ĐƯỢC SỬ DỤNG CHO NỘI DUNG LUẬN ÁN

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. **Pham Thanh Binh**, 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 cầu thủy 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 Thắng, 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.

CÁC CÔNG TRÌNH LIÊN QUAN ĐẾN NỘI DUNG LUẬN ÁN

1. Thuy Van Nguyen, Duc Chinh Vu, Thanh Son Pham, Huy Bui, **Thanh Binh Pham**, Thi Hong Cam Hoang, Van Hai Pham, and Van Hoi Pham, “*Quasi-3D-structured surface-enhanced Raman scattering substrates based on silver nanoparticles/mesoporous silicon hybrid*”, Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science, Vol. 219, pp. 2200128(9), 2022.
2. Nguyen Thuy Van, Vu Duc Chinh, **Pham Thanh Binh**, Pham Van Hoi, Bui Huy, Pham Thu Nga, “*Select and rapid detection of methylene blue on porous silicon photonic crystals covered with silver nanoparticles by SERS*”, Journal of Electronic Materials, Vol. 51, pp. 1946-1949, 2022.
3. Thuy Van Nguyen, Duc Chinh Vu, Van Hai Pham, **Thanh Binh Pham**, Van Hoi Pham, Huy Bui, “*Improvement of SERS for detection of ultra-low concentration of methyl orange by nanostructured silicon decorated with Ag nanoparticles*”, Optik, Vol. 231, pp. 166431, 2021.
4. Thuy Van Nguyen, **Thanh Binh Pham**, Huy Bui, Thuy Chi Do, Van Hoi Pham, “*Coherent up-conversion in Erbium-doped silica microspheres enhanced by thin-film metal deposition*”, Photonics and nanostructures – fundamentals and applications, vol. 47, pp. 100971, 2021.
5. Nguyen Thuy Van, Vu Duc Chinh, **Pham Thanh Binh**, Pham Van Hoi, Bui Huy, Vu Thi Hong Hanh and Pham Van Hai, “*Detection of ultra-low concentration of methylene blue by porous silicon photonic crystals covered with silver nanoparticles as efficient SERS substrate*”, Communications in Physics, Vol. 31, No. 4, pp. 381-388, 2021.
6. Nguyen Thuy Van, Vu Duc Chinh, Bui Huy, **Pham Thanh Binh**, Tran Thi Cham, Hoang Thi Hong Cam and Pham Van Hoi, “*Detection of ultra-low concentration of methyl orange by using silver nanoparticles/porous silicon SERS active substrate*”, Proceeding of the Advances in Optics, Photonics, Spectroscopy & Applications XI (ICPA 11), pp. 260-264, 2021.
7. Vu Duc Chinh, Nguyen Thuy Van, **Pham Thanh Binh**, Hoang Thi Hong Cam, Pham Van Hai, Bui Huy and Pham Van Hoi, “*Formation of nanocomposite substrates using thermal decomposition of silver nitrate salt on porous silicon*”,

Proceeding of the 10th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN 2021), pp. 219-225, 2021.

8. **Phạm Thanh Bình**, Nguyễn Thúy Vân, Trần Thị Châm, Phạm Nam Thắng, Vũ Đức Chính, Bùi Huy và Phạm Văn Hội, “*Nghiên cứu chế tạo đầu dò cảm biến hóa-sinh trên nền cách tử Bragg quang sợi cấu trúc D-form*”, Tuyển tập báo cáo của Hội nghị vật lý chất rắn và khoa học vật liệu toàn quốc lần thứ 11 (SPMS2019), pp. 403-408, 2019.

9. Bui Huy, **Phạm Thanh Bình**, Nguyen Van An, Pham Van Dai, Do Thuy Chi, Nguyen Van An, Hoang Thi Hong Cam, Le Huu Thang, Pham Van Hoi, “*Novel method of dual fiber Bragg gratings integrated in fiber ring laser for bio-chemical sensors*”, Measurement Science and Technology, vol. 29(5), pp. 055105 (7pp), 2018.

10. **Phạm Thanh Bình**, Phạm Văn Hội, Bùi Huy, Phùng Thị Hà, Nguyễn Văn Thịnh, Lê Hữu Thắng, Nguyễn Văn Ân, Ngô Quang Minh, Phạm Văn Đại, “*Thiết bị và phương pháp đo chiết suất của chất lỏng bằng đầu dò cách tử Bragg trong sợi quang được ăn mòn (E-FBG) tích hợp trong cấu hình laze cộng hưởng vòng*”, Bảng sáng chế Việt Nam số: 20134, 2018.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Leung, P. M. Shankar, R. Mutharasan, *A review of fiber-optic biosensor*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 125, 688-703.
2. C. Elosua, F. J. Arregui, I. D. Villar, et al., *Micro and Nanostructured Materials for the Development of Optical Fibre Sensors*, *Sensors*, 2017, 17, 2312.
3. L. Jiao, N. Zhong, X. Zhao, et al., *Recent advances in fiber-optic evanescent wave sensors for monitoring organic and inorganic pollutants in water*, *Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 127, 115892.
4. Y. Zhang, H. Peng, X. Qian, et al., *Recent advancements in optical fiber hydrogen sensors*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 244, 393–416.
5. H. Tazawa, T. Kanie, M. Katayama, *Fiber-optic coupler based refractive index sensor and its application to biosensing*, *Applied Physics Letters*, 2007, 91, 113901.
6. X. Wang, O. S. Wolfbeis, *Fiber-Optic Chemical Sensors and Biosensors (2013–2015)*, *Analytical Chemistry*, 2016, 88, 203-227.
7. X. Wang, O. S. Wolfbeis, *Fiber-Optic Chemical Sensors and Biosensors (2015–2019)*, *Analytical Chemistry*, 2020, 92, 397-430.
8. D. L. Presti, C. Massaroni, C. S. J. Leitao, et al., *Fiber Bragg Gratings for Medical Applications and Future Challenges: A Review*, *IEEE Access*, 2020, 8, 156863-156888.
9. N. Cennamo, L. Zeni, F. Arcadio, et al., *A Novel Approach to Realizing Low-Cost Plasmonic Optical Fiber Sensors: Light-Diffusing Fibers Covered by Thin Metal Films*, *Fibers*, 2019, 7, 34.
10. Q. Wu, Y. Semenova, B. Yan, et al., “*Fiber refractometer based on a fiber Bragg grating and single-mode–multimode–single-mode fiber structure*”, *Optics Letters*, 2011, 36, 2197-2199.
11. A. N. Chryssis, S. S. Saini, S. M. Lee, et al., *Detecting Hybridization of DNA by Highly Sensitive Evanescent Field Etched Core Fiber Bragg Grating Sensors*, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2005, 11(4), 864-872.
12. B. N. Shivananju, M. Renilkumar, G. R. Prashanth, et al., *Detection Limit of Etched Fiber Bragg Grating Sensors*, *Journal of Lightwave Technology*, 2013, 31, 2441-2447.

13. S. Sridevi, K. S. Vasu, N. Jayaraman, et al., *Optical bio-sensing devices based on etched fiber Bragg gratings coated with carbon nanotubes and graphene oxide along with a specific dendrimer*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 195, 150-155.
14. Z. Huang, X. Lei, Y. Liu, et al., *Tapered optical fiber probe assembled with plasmonic nanostructures for Surface-enhanced Raman scattering application*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7, 17247–17254.
15. H. W. Zhou, J. S. Liu, H. T. Liu, et al., *Compact dual-fiber surface-enhanced Raman scattering sensor with monolayer gold nanoparticles self-assembled on optical fiber*, *Applied Optics*, 2018, 57(27), 7931.
16. John Gowar, *Optical communication systems*, Prentice Hall International, 1984, London.
17. M. J. N. Sibley, *Optical communications*, The Macmillan, 1995, London.
18. S. Shahnia, H. Ebendorff-Heidepriem, D. Evans, et al., *A Fibre-Optic Platform for Sensing Nitrate Using Conducting Polymers*, *Sensors*, 2021, 21, 138.
19. N. Lalam, P. Lu, A. Venketeswaran, et al., *Pipeline Monitoring Using Highly Sensitive Vibration Sensor Based on Fiber Ring Cavity Laser*, *Sensors*, 2021, 21, 2078.
20. T. H. Nguyen, T. Sun, K. T. V. Grattan, *A Turn-On Fluorescence-Based Fibre Optic Sensor for the Detection of Mercury*, *Sensors*, 2019, 19, 2142.
21. S. H. Xiao, Y. Jiang, J. Tang, *Fiber Optic Methane Sensing System Based on Temperature-tunable Distributed Feedback Laser*, *Sensors and Materials*, 2018, 30, 2039–2048.
22. N. Zhong, Z. Wang, M. Chen, et al., *Three-layer-structure polymer optical fiber with a rough inter-layer surface as a highly sensitive evanescent wave sensor*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 254, 133e142.
23. P. Chevalier, M. Piccardo, G. de Naurois, et al., *In-water fiber-optic evanescent wave sensing with quantum cascade lasers*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 262, 195e199.
24. R. Bharadwaj, V. V. R. Sai, K. Thakare, et al., *Evanescent wave absorbance based fiber optic biosensor for label-free detection of E. Coli at 280nm wavelength*, *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, 26, 3367e3370.

25. M. Artridge, S. W. James, R. P. Tatam, *Dissolved oxygen sensing using an optical fiber long period grating coated with hemoglobin*, Journal of Lightwave Technology, 2016, 34, 4506e4510.
26. E. S. Forzani, H. Zhang, W. Chen, et al., *Detection of heavy metal ions in drinking water using a high-resolution differential surface plasmon resonance sensor*, Environmental Science and Technology, 2005, 39, 1257e1262.
27. K. Shrivastava, R. Shankar, K. Dewangan, *Gold nanoparticles as a localized surface plasmon resonance based chemical sensor for on-site colorimetric detection of arsenic in water samples*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 220, 1376e1383.
28. F. Long, M. He, H.C. Shi, et al., *Development of evanescent wave all-fiber immunosensor for environmental water analysis*, Biosensors and Bioelectronics, 2008, 23, 952e958.
29. N. Zhong, M. Zhao, L. Zhong, Q. Liao, X. Zhu, B. Luo, Y. Li, "A high-sensitivity fiber-optic evanescent wave sensor with a three-layer structure composed of Canada balsam doped with GeO₂", Biosensors and Bioelectronics, 85 (2016) 876e882.
30. N. Zhong, M. Chen, Z. Wang, et al., *A highly sensitive photocatalytic plastic optic-fiber sensor for selective detection of phenol in aqueous solutions*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 285, 341e349.
31. V. I. Agayn, D. R. Walt, *Fiber-optic sensor for continuous monitoring of fermentation pH*, Biotechnology, 1993, 11, 726e729.
32. S. Dutta, *Point of care sensing and biosensing using ambient light sensor of smartphone: critical review*, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2019, 110, 393e400.
33. Q. Wu, Y. Ma, J. Yuan, et al., *Evanescent field coupling between two parallel close contact SMS fiber structures*, Optics Express, 2012, 20, 3098-3109.
34. Q. Wang, H. Meng, X. Fan, et al., *Optical fiber temperature sensor based on a Mach-Zehnder interferometer with single-mode-thin-core-single-mode fiber structure*, Review of Scientific Instruments, 2020, 91, 015006.
35. M. Li, S. K. Cushing, N. Wu, *Plasmon-enhanced optical sensors: a review*, Analyst, 2015, 140, 386-406.

36. X. Wang, Y. Tang, C. Zhou, et al, *Design and optimization of the optical fiber surface plasmon resonance hydrogen sensor based on wavelength modulation*, Optics Communications, 2013, 298–299, 88–94.
37. R. Tabassum, B. D. Gupta, *Surface plasmon resonance-based fiber-optic hydrogen gas sensor utilizing palladium supported zincoxide multilayers and their nanocomposite*, Applied Optics, 2015, 54, 1032.
38. P. Hlubina, M. Kadulova, D. Ciprian, et al, *Reflection-based fiber-optic refractive index sensor using surface plasmon resonance*, Journal of the European Optical Society - Rapid publications, 2014, 9,14033.
39. Y. Wang, S. Meng, Y. Liang, et al, *Fiber-optic surface-plasmon resonace with multi-alternating metal layers for biological measurement*, Photonic Sensor, 2013, 3, 202-207.
40. Z. W. Ding, T. T. Lang, Y. Wang, et al, *Surface Plasmon Resonance Refractive Index Sensor Based on Tapered Coreless Optical Fiber Structure*, Journal of Lightwave Technology, 2017, 35, 4734-4739.
41. R. Zhang, S. Pu, X. Li, *Gold-Film-Thickness Dependent SPR Refractive Index and Temperature Sensing with Hetero-Core Optical Fiber Structure*, Sensors, 2019, 19, 4345.
42. N. Cennamo, F. Arcadio, A. Minardo, et al, *Experimental Characterization of Plasmonic Sensors Based on Lab-Built Tapered Plastic Optical Fibers*, Applied Sciences, 2020, 10, 4389.
43. Y. H. Zhou, Q. X. Guang, I. M. Rajibul, et al, *Simutaneous measurement of aliphatic alcohol concentration and temperature based on etched taper FBG*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 202, 959–963.
44. T.B. Pham, H. Bui, V.H. Pham, et al, *Characteristics of the Fiber Laser Sensor System Based on Etched-Bragg Grating Sensing Probe for Determination of the Low Nitrate Concentration in Water*, Sensors, 2017, 17, 7.
45. B. Huy, P. T. Binh, P. V. Hoi, et al, *Novel method of dual fiber Bragg gratings integrated in fiber ring laser for bio-chemical sensors*, Measurement Science and Technology, 2018, 29, 55105.

46. T. Schuster, R. Herschel, N. Neumann, et al, *Miniaturized Long-Period Fiber Grating Assisted Surface Plasmon Resonance Sensor*, Journal of Lightwave Technology, 2012, 30, 1003-1008.
47. Z. Liu, Y. Wei, Y. Zhang, et al, *Twin-core fiber SPR sensor*, Optics Letters, 2015, 40, 2826-2829.
48. A. V. Markin, N. E. Markina, I. Yu. Goryalcheva, *Raman spectroscopy based analysis inside photonic-crystal fibers*, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2017, 88, 185-197.
49. Y. Chen, Q. Xie, X. Li, et al, *Experimental realization of D-shaped photonic crystal fiber SPR sensor*, Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50, 025101.
50. Y. C. Tan, Z. Q. Tou, K. K. Chow, et al, *Graphene-deposited photonic crystal fibers for continuous refractive index sensing applications*, Optics Express, 2015, 23, 31286-31294.
51. A. K. Paul, *Design and analysis of photonic crystal fiber plasmonic refractive Index sensor for condition monitoring of transformer oil*, OSA Continuum, 2020, 3, 2253-2263.
52. R. X. Tan, D. Ho, C. H. Tse, et al, *Birefringent Bragg Grating in C-Shaped Optical Fiber as a Temperature-Insensitive Refractometer*, Sensors, 2018, 18, 3285.
53. A. Patnaik, K. Senthilanathan, R. Jha, *Graphene-Based Conducting Metal Oxide Coated D-Shaped Optical Fiber SPR Sensor*, IEEE Photon-Technology Letters, 2015, 27, 2437-2440.
54. C. Liao, Q. Wang, L. Xu, et al, *D-shaped fiber grating refractive index sensor induced by an ultrashort pulse laser*, Applied Optics, 2016, 55, 1525-1529.
55. F. Sequeira, D. Duarte, L. Bilro, et al, *Refractive Index Sensing with D-Shaped Plastic Optical Fibers for Chemical and Biochemical Applications*, Sensors, 2016, 16, 2119.
56. W. Liang, Y. Huang, Y. Xu, et al, *"Highly sensitive fiber Bragg grating refractive index sensors"* Applied Physics Letters, 2005, 86, 151122.

57. C. L. Zhao, L. Qi, S. Zhang, et al, *Simultaneous measurement of refractive index and temperature based on a partial cone-shaped FBG*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 178, 96-100.
58. Y. Wu, B. Yao, A. Zhang, et al, *Graphene-coated microfiber Bragg grating for high-sensitivity gas sensing*, Optics Letters, 2014, 39, 1235-1237.
59. P. T. Arasu, A. S. M. Noor, A. A. Shabaneh, et al, *Absorbance properties of gold coated fiber Bragg grating sensor for aqueous ethanol*, Journal of the European Optical Society-Rapid publications, 2014, 9, 14018.
60. A. Zhang, Y. Wu, B. Yao, et al, *Optimization Study on Graphene-Coated Microfiber Bragg Grating Structures for Ammonia Gas Sensing*, Photonic Sensors, 2015, 5, 84-90.
61. B. N. Shivananju, S. Yamdagni, R. Fazuldeen, et al, *CO₂ sensing at room temperature using carbon nanotubes coated core fiber Bragg grating*, Review of Scientific Instruments, 2013, 84, 65002.
62. B. N. Shivananju, S. Yamdagni, R. Fazuldeen, et al, *Highly Sensitive Carbon Nanotubes Coated Etched Fiber Bragg Grating Sensor for Humidity Sensing*, IEEE Sensors Journal, 2014, 14, 2615-2619.
63. B. N. Shivananju, G. R. Prashanth, S. Asokan, et al, *Reversible and irreversible pH induced conformational changes in self-assembled weak polyelectrolyte multilayers probed using etched fiber Bragg grating sensors*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 201, 37-45.
64. I.D. Sun, T. Guo, Y. Ran, et al, *In-situ DNA hybridization detection with a reflective microfiber grating biosensor*, Biosensors and Bioelectronics, 2014, 61, 541-546.
65. R. X. Tan, S. H. K. Yap, Y. C. Tan, et al, *Functionalized Fiber End Superstructure Fiber Bragg Grating Refractive Index Sensor for Heavy Metal Ion Detection*, Sensors, 2018, 18, 1821.
66. G. Gagliardi, M. Salza, P. Ferraro, et al, *Optical Fiber Sensing Based on Reflection Laser Spectroscopy*, Sensors, 2010, 10, 1823-1845.
67. P. S. Reddy, R. L. N. S. Parasad, K. Srimannarayana, et al, *Anovel method for high temperature measurements using fiber Bragg grating sensor*, Optica Applicata, 2010, 11(3), 3.

68. T. Fu, J. Fanb, C. Wang, et al, *A novel multifunctional optical fiber sensor based on FBG and fiber optic coupler*, Proc. of SPIE, 2008, 6933, 693317.
69. X. Chapeleau, P. Casari, D. Leduc, et al, *Determination of strain distributeion and temperature gradient profiles from phase measurements of embedded fibre Bragg gratings*, Journal of Optics: Pure Apply Optics, 2006, 8, 775-781.
70. K. O. Hill, F. Fujii, D. C. Johnson, et al, *Photosensitivity on optical fibre waveguides: application to reflection filter fabrication*, Apply Physics Letters, 1978, 32, 647-716.
71. G. Meltz, W. W. Morey, W. H. Glenn, *Formation of Bragg gratings in optical fibre by a transverse holographic method*, Optical Letters, 1989, 14, 823-828.
72. W. W. Morey, *Fibre Optic Grating Technology*, Proceedings of SPIE, 1995, 2574, 22-31.
73. A. Yariv, *Coupled – mode theory for guided – wave optics*, IEEE Journal of Quantum Electronics, 1973, 9(9), 919-933.
74. T. Erdogan, *Fibre grating spectra*, Journal of Lightwave Technology, 1997, 15(8), 1277-1294.
75. J. Skaar, L. Wang, T. Erdogan, *On the synthesis of fibre Bragg grating by layer peeling*, IEEE Journal of Quantum Electronics, 2001, 37(2), 165-173.
76. D. Marcuse, *The coupling of degenerate modes in two parallel dielectric waveguides*, The Bell System Technical Journal, 1971, 50, 1791-1816.
77. J. E. Sipe, L. Poladian, C. Martijn de Sterke, *Propagation through nonuniform grating structures*, Journal of the Optical Society of America, 1994, 11, 1307-1320.
78. M. LeBlanc, Y. Huang, M. Ohn, et al, *Distributed strain measurement based on a fibre Bragg grating and its reflection spectrum analysis*, Optical Letters, 1996, 21, 1405-1407.
79. M. G. Xu, H. Geiger, J. P. Dakin, *Optical in-fibre grating high pressure sensor*, Electron Letters, 1993, 29, 398-407.
80. H. N. Li, D. S. Li, G. Song, *Recent applications of fiber optic sensors to health monitoring in civil engineering*, Engineering Structures, 2004, 26, 1647.

81. Y. Lo, Y. Lin, Y. Chen, *A thermal fiber Bragg grating strain gauge with metal coating in measurement of thermal expansion coefficient*, *Sensors and Actuators A*, 2005, 117, 103–109.
82. P. Moyo, J. M. W. Brownjohn, R. Suresh, et al, *Development of fiber Bragg grating sensors for monitoring civil Infrastructure*, *Engineering Structures*, 2005, 27, 1828–1834.
83. A. Iadicicco, A. Cusano, S. Campopiano, et al, *Thinned fiber Bragg gratings as refractive index sensors*, *IEEE Sensors Journal*, 2005, 5, 1288-1295.
84. A. N. Chryssis, S. M. Lee, S. B. Lee, et al, *High sensitivity etched core fiber Bragg grating sensors*, *IEEE Photonics Technology Letters*, 2005, 17, 1253–1255.
85. A. Iadicicco, A. Cusano, A. Cutolo, et al, *Thinned fiber Bragg gratings as high sensitivity refractive index sensor*, *IEEE Photonics Technology Letters*, 2004, 16, 1149-1151.
86. A. Iadicicco, S. Campopiano, A. Cutolo, et al, *Self temperature referenced refractive index sensor by non-uniform thinned fiber Bragg gratings*, *Sensors and Actuators B*, 2006, 120, 231–237.
87. H. X. Feng, C. Z. Min, S. L. Yang, et al, *Design and characteristics of refractive index sensor based on thinned and microstructure fiber Bragg grating*, *Applied Optics*, 2008, 47, 504-511.
88. G. Tsigaridas, D. Polyzos, A. Ioannou, et al, *Theoretical and experimental study of refractive index sensors based on etched fiber Bragg gratings*, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2014, 209, 9-15.
89. A. Cusano, A. Iadicicco, S. Campopiano, et al, *Thinned and micro-structured fiber Bragg gratings: towards new allfiber high-sensitivity chemical sensors*”, *J. Opt. A: Pure Applied Optics*, 2005, 7, 734-741.
90. G. Ryu, M. Dagenais, M. T. Hurley, et al, *High specificity binding of lectins to carbohydrate-functionalized fiber Bragg gratings: A new model for biosensing applications*, *IEEE J. Quantum Electronics*, 2010. 16, 647–653.
91. A. Asseh, S. Sandgren, H. Ahlfeldt, et al, *Fiber optical Bragg grating refractometer*”, *Fiber and Integrated Optics*, 1998, 17, 51–62.

92. S. K. Srivastava, B. D. Gupta, *Fiber optic plasmonic sensors: past, present and future*, The Open Optics Journal, 2013, 7, 58–83.
93. A.I. Perez-Jimenez, D. Lyu, Z.X. Lu, et al, *Surface-enhanced Raman spectroscopy: benefits, trade-offs and future developments*, Chemical Science, 2020, 11, 4563.
94. J. Langer, D.J. Aberasturi, J. Aizpurua, et al, *Present and Future of Surface-Enhanced Raman scattering*, ACS Nano, 2020, 14, 28-117.
95. L. Ouyang, P. Dai, L. Yao, et al, *A functional Au array SERS chip for the fast inspection of pesticides in conjunction with surface extraction and coordination transferring*, Analyst, 2019, 144, 5528-5537.
96. Y. Yang, Y. Peng, C. Lin, et al, *Human ACE2-functionalized gold “virus-trap” nanostructures for accurate capture of SARS-CoV-2 and single-virus SERS detection*, Nano-Micro Letters, 2021, 13, 109.
97. A. Kuzminova, M. Procházka, O. Kylián, *Gas-phase synthesis of mesoporous films of Ag/C:H:N:O core-satellite nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy*, Materials Letters, 2021, 305, 130797.
98. G. Shi, K. Li, J. Gu, et al, *Fabrication of multifunctional SERS platform based on Ag NPs self-assembly Ag-AAO nanoarray for direct determination of pesticide residues and Baicalein in real samples*, Coatings, 2021, 11, 1054.
99. L. Litti, S. Trivini, D. Ferraro, et al, *3D Printed microfluidic device for magnetic trapping and SERS quantitative evaluation of environmental and biomedical analytes*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2021, 13, 34752–34761.
100. G. Barbillon, O. Graniel, M. Bechelany, *Assembled Au/ZnO nano-Urchins for SERS sensing of the pesticide thiram*, Nanomaterials, 2021, 11(9), 2174.
101. M. Zhang, X. Li, J. Pan, et al, *Ultrasensitive detection of SARS-CoV-2 spike protein in untreated saliva using SERS-based biosensor*, Biosensors and Bioelectronics, 2021, 190, 113421.
102. H.L. Chen, Z. Liu, O. Jiang, et al, *Nanocomposite of Au and black phosphorus quantum dots as versatile probes for amphibious SERS spectroscopy, 3D photoacoustic imaging and cancer therapy*, Giant, 2021, 8, 100073.

103. N. Li, Z. Hao, H. Cao, et al, *Acupressure mat-like nanostructure with improved SERS performance*, Optics and Laser Technology, 2022, 148, 107765.
104. Z. Hao, N. Li, H. Cao, et al, *Modified Ag nanoparticles on the regular array structure to improve the optical properties*, Journal of Luminescence, 2022, 243, 118684.
105. H. Cao, L. Guo, Z. Sun, et al, *Surface-enhanced fluorescence and application study based on Ag-wheat leaves*, Chinese Physics B, 2022, 31(3), 37803.
106. D. Xu, Y. Zhang, S. Zhang, et al, *Copper nano leaves SERS substrates with high surface roughness for sensitive detection crystal violet and rhodamine 6G*, Optics and Laser Technology, 2022, 145, 107502.
107. W. Xua, H. Bao, H. Zhang, et al, *Ultrasensitive surface-enhanced Raman spectroscopy detection of gaseous sulfur-mustard simulant based on thin oxide-coated gold nano cone arrays*, Journal of Hazardous Materials, 2021, 420, 126668.
108. D. A. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, John Wiley & Sons, 2002.
109. M. Fleischman, P. Hendra, A. McQuillan, *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*, Chemical Physics Letters, 1974, 26, 163-166.
110. R. Pilot, R. Signorini, C. Durante, et al, *A Review on Surface-Enhanced Raman Scattering*, Biosensors, 2019, 9, 57-100.
111. S. Y. Ding, E. M. You, Z. Q. Tian, et al, *Electromagnetic theories of surface enhanced Raman spectroscopy*, Chemical Society Reviews, 2017, 46, 4042-4076.
112. S. Lu, T. You, Y. Gao, et al, *Rapid fabrication of three-dimensional flower-like gold microstructures on flexible substrate for SERS applications*, Spectrochimica Acta: A, 2019, 212, 371-379.
113. K. Sugawa, T. Akiyama, Y. Tanoue, et al, *Particle size dependence of the surface-enhanced Raman scattering properties of densely arranged two dimensional assemblies of Au (core)-Ag (shell) nanospheres*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 17, 21182-21189.

114. P. Kambhampati, C. M. Child, M. C. Foster, et al, *On the chemical mechanism of surface enhanced Raman scattering: experiment and theory*, Journal of Chemical Physics, 1998, 108, 5013-5026.
115. S. Yan, R. An, Y. Zou, et al., *Fabrication of polymer colloidal/Au composite nanofilms for stable and reusable SERS-active substrates with highly-dense hotspots*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 302, 127107.
116. X. Gu, S. Tian, Y. Chen, et al., *A SERS-based competitive immunoassay using highly ordered gold cavity arrays as the substrate for simultaneous detection of β -adrenergic agonists*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 345(15), 130230.
117. W. Zhang, P. Man, M. Wang, et al., *Roles of graphene nanogap for the AgNFs electrodeposition on the woven Cu net as flexible substrate and its application in SERS*, Carbon, 2018, 133, 300e305.
118. C. Amicucci, C. D'Andrea, M. de Angelis, et al., *Cost effective silver nanowire-decorated graphene paper for drop-on SERS biodetection*, Nanomaterials, vol. 11, pp. 1495, 2021.
119. N. R. Barveen, T. J. Wang, Y. H. Chang, *Photochemical synthesis of Ag/Au/AgCl heterostructure from Ag nanowires as a reusable SERS substrate for ultrasensitive detection of analgesics and antibiotics*, Chemical Engineering Journal, 2021, 423, 130191.
120. Z. Yin, H. He, Z. Wang, et al., *Facile in situ photochemical synthesis of silver nanoaggregates for Surface-enhanced Raman scattering applications*, Nanomaterials, 2020, 10, 685.
121. T. B. Pham, V. H. Pham, H. Bui, et al., *Detection of Permethrin pesticide using silver nano-dendrites SERS on optical fibre fabricated by laser-assisted photochemical method*, Scientific Reports, 2019, 9, 12590.
122. Y. W. Cheng, C. W. Hsiao, Z. L. Zeng, et al., *The interparticle gap manipulation of Au-Ag nanoparticle arrays deposited on flexible and atmospheric plasma-treated PDMS substrate for SERS detection*, Surface and Coatings Technology, 2020, 389, 125653.

123. T. Yaseen, H. Pu, D. W. Sun, *Effects of ions on core-shell bimetallic Au@Ag NPs for rapid detection of phosalone residues in peach by SERS*, Food Analytical Methods, 2019, 12, 2094–2105.
124. T. Wang, S. Wang, Z. Cheng, et al., *Emerging core-shell nanostructures for surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection of pesticide residues*, Chemical Engineering Journal, 2021, 424(15), 130323.
125. G. Kumar, R. K. Soni, *Bimetallic Ag–Au alloy nanocubes for SERS based sensitive detection of explosive molecules*, Nanotechnology, 2020, 31, 505504.
126. M. Yang, L. Zhang, B. Chen, et al., *Silver nanoparticles decorated nanoporous gold for surface-enhanced Raman scattering*, Nanotechnology, 2017, 28, 055301(8pp).
127. J. Guo, F. Lu, Y. Zhang, et al., *Controllable corrosion-assisted fabrication of Au–Ag alloyed hollow nanocrystals for highly efficient and environmentally-stable SERS substrates*, Nanotechnology, 2018, 29, 455604.
128. J. Li, Q. Wang, J. Wang, et al., *Quantitative SERS sensor based on self-assembled Au@Ag heterogeneous nanocuboids monolayer with high enhancement factor for practical quantitative detection*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2021, 413, 4207-4215.
129. Z. Q. Cheng, Z. W. Li, R. Yao, et al., *Improved SERS performance and catalytic activity of dendritic Au/Ag bimetallic nanostructures based on Ag dendrites*, Nanoscale Research Letters, 2020, 15, 117.
130. M. Ceballos, I. Lopez, A. A. Morquecho, et al., *Zeptomolar detection of 4-aminothiophenol by SERS using silver nanodendrites decorated with gold nanoparticles*, Nanotechnology, 2022, 33(12), 125601.
131. Z. Yin, K. Xu, S. Jiang, et al., *Recent progress on two-dimensional layered materials for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications*, Materials Today Physics, 2021, 18, 100378.
132. D. Zhang, H. Pu, L. Huang, et al., *Advances in flexible surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates for nondestructive food detection: Fundamentals and recent applications*, Trends in Food Science & Technology, 2021, 109, 690–701.

133. W. Zhengkun, Y. Zhinan, W. Ning, et al., *Raman enhancement mechanism and experiments of cavity-enhanced AgNP decorated tapered fiber sensor*, Optics Letters, 2021, 46(17), 4300-4303.
134. H. Fu, H.M. Bao, H.W. Zhang, et al, *Quantitative surface-enhanced Raman spectroscopy for field detections based on structurally homogeneous silver-coated silicon nanocone arrays*, ACS Omega, 2021, 6, 18928–18938.
135. G. Yang, X. Fang, Q. Jia, et al, *Fabrication of paper-based SERS substrates by spraying silver and gold nanoparticles for SERS determination of malachite green, methylene blue, and crystal violet in fish*, Microchimica Acta, 2020, 187, 310.
136. X. Fan, H. Zhang, X.R. Zhao, et al, “*Three-dimensional SERS sensor based on the sandwiched G@AgNPs@G/PDMS film*”, Talanta, 2021, 233, 122481.
137. K. Xu, R. Zhou, K. Takei, et al, *Toward flexible Surface-enhanced Raman scattering (SERS) sensors for point-of-care diagnostics*, Advanced Science, 2019, 6, 1900925.
138. H. Zhu, J.F. Masson, C.G. Bazuin, *Templating gold nanoparticles on nanofibers coated with a block copolymer brush for nanosensor applications*, ACS Applied Nano Materials, 2020, 3, 516–529.
139. Q. Hao, M. Li, J. Wang, et al, *Flexible Surface-enhanced Raman scattering chip: A universal platform for Real-time interfacial molecular analysis with femtomolar sensitivity*, ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12(48), 54174–54180.
140. S. Liu, X. Tian, J. Guo, et al, *Multi-functional plasmonic fabrics: A flexible SERS substrate and anti-counterfeiting security labels with tunable encoding information*, Applied Surface Science, 2021, vol. 567, pp. 150861.
141. H.G. Lee, W. Choi, S.Y. Yang, et al, *PCR-coupled paper-based Surface-enhanced Raman scattering (SERS) sensor for rapid and sensitive detection of respiratory bacterial DNA*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 326, 128802.
142. M. Pisco, F. Galeotti, G. Quero, et al., *Nanosphere lithography for optical fiber tip nanoprobe*s, Light: Science & Applications, 2017, 6, e16229.

143. J. Cao, D. Zhao, Q. Mao, *Highly reproducible and sensitive fiber SERS probe fabricated by direct synthesis of closely packed AgNPs on the silanized fiber taper*, *Analyst*, 2017, 142, 596-602.
144. L. Li, S. Deng, H. Wang, et al., *A SERS fiber probe fabricated by layer-by-layer assembly of silver sphere nanoparticles and nanorods with a greatly enhanced sensitivity for remote sensing*, *Nanotechnology*, 2019, 30, 255503.
145. Y. Liu, F. Zhou, H. Wang, et al., *Micro-coffee-ring-patterned fiber SERS probes and their in-situ detection application in complex liquid environments*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 299, 126990.
146. F. L. Yap, P. Thoniyot, S. Krishnan, et al., *Nanoparticle cluster arrays for high-performance SERS through directed self-assembly on flat substrates and on optical fibers*, *ACS nano*, 2012, 6(3), 2056–2070.
147. T. B. Pham, H. Bui, V. H. Pham, et al., *Surface-enhanced Raman spectroscopy based on Silver nano-dendrites on microsphere end-shape optical fibre for pesticide residue detection*, *Optik*, 2020, 219, 165172.
148. H. Bui, V. H. Pham, T. B. Pham, et al., *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*, 2021, 32, 025109.
149. T. B. Pham, H. Bui, V. H. Pham, et al., *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*, 2022, 126, 112196.
150. K. Milenko, S. Fuglerud, S. B. Kjeldby, et al, *Micro-lensed optical fibers for a surface enhanced Raman scattering sensing probe*, *Optics Letters*, 2018, 43, 6029-6032.
151. T. T. K. Chi, N. T. Le, N. Q. Liem, et al, *Preparation of SERS substrates for the detection of organic molecules at low concentration*, *Communications in Physics*, 2016, 26, 261-268.
152. T. D. T. Ung, T. H. Nguyen, Q. L. Nguyen, *Large 2D-arrays of size-controllable silver nanoparticles prepared by hybrid deposition*. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 7, 035013.

153. U. T. D. Thuy, N. T. Tung, N. Q. Liem, et al., *Large-area cost-effective lithography-free infrared metasurface absorbers for molecular detection*, *APL Materials*, 2019, 7, 071102.
154. N. T. Q. Luong, D. T. Cao, C. T. Anh, et al, *Electrochemical Synthesis of Flower-Like Gold Nanoparticles for SERS Application*, *Journal of Electronic Materials*, 2019, 48(8), 5328-5332.
155. M. C. Nguyen, T. Q. N. Luong, T. C. Dao, et al, *Synthesis of wool roll-like silver nanoflowers in an ethanol/water mixture and their application to detect traces of the fungicide carbendazim by SERS technique*, *RSC Advances*, 2022, 12, 11583.
156. V. T. Thu, N. M. Cuong, T. C. Dao, et al, *Trace detection of ciprofloxacin antibiotic using surface-enhanced Raman scattering coupled with silver nanostars*, *Optik*, 2022, 260, 169043.
157. T. B. Nguyen, T. K. T. Vu, Q. D. Nguyen, et al, *Preparation of metal nanoparticles for surface enhanced Raman scattering by laser ablation method*, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, 3, 025016.
158. T. B. Nguyen, N. A. Nguyen, G. L. Ngo, *A Simple and Rapid Method to Produce SERS Substrates Using Au Nanoparticles Prepared by Laser Ablation and DVD Template*, *Journal of Electronic Materials*, 2020, 49, 311–317.
159. T. T. H. Pham, X. H. Vu, N. D. Dien, et al, *The structural transition of bimetallic Ag–Au from core/shell to alloy and SERS application*, *RSC Advances*, 2020, 10, 24577-24594.
160. T. H. Tran, M. H. Nguyen, V. T. Nguyen, *Facile fabrication of sensitive surface enhanced Raman scattering substrate based on CuO/Ag core/shell nanowires*, *Applied Surface Science*, 2020, 509, 145325.
161. C. Liao, Q. Wang, L. Xu, et al., *D-shaped fiber grating refractive index sensor induced by an ultrashort pulse laser*, *Applied Optics*, 2016, 55, 1525.
162. F. Sequeira, D. Duarte, L. Bilro, et al., *Refractive index sensing with d-shaped plastic optical fibers for chemical and biochemical applications*, *Sensors*, 2016, 16, 2119.

163. W. Xu, J. Flueckiger, S. Schmidt, et al., *A silicon photonic biosensor using phase-shifted Bragg gratings in slot waveguide*, Journal of Biophotonics, 2013, 6, 821.
164. P. T. Binh, P. V. Hoi, B. Huy, et al., *Highly-Sensitivity Refractometer Based on a D-shaped Fiber Bragg Grating Integrated into a Loop-mirror Optical Fiber Laser*, Communications in Physics, 2022, 32(1), 11-20.
165. H. Li, Y. Ren, Y. Li, et al., *Nanoparticle manipulation using plasmonic optical tweezers based on particle sizes and refractive indices*, Optics Express, 2022, 30(19), 34092.
166. M. L. Juan, M. Righini, R. Quidant, *Plasmon nano-optical tweezers*, Nature Photonics, 2011, 5, 349-356.
167. O. M. Marago, P. H. Jones, A. C. Ferrari, et al., *Optical trapping and manipulation of nanostructures*, Nature nanotechnology, 2013, 8, 807-819.
168. Y. Zhang, C. Min, X. Yuan, et al., *Plasmonic tweezers: for nanoscale optical trapping and beyond*, Light: Science & Applications, 2021, 10, 59.
169. K. G. Stamplecoskie and J. C. Scaiano, *Light Emitting Diode Irradiation Can Control the Morphology and Optical Properties of Silver Nanoparticles*, Journal of the American Chemical Society, 2010, 132, 1825-1827.
170. K. Setoura, S. Ito, H. Miyasaka, et al., *Fabrication of silver nanoparticles from silver salt aqueous solution at water-glass interface by visible CW laser irradiation without reducing reagents*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, 344, 168-177.
171. W. Li, B. Lu, A. Sheng, et al., *Spectroscopic and theoretical study on inclusion complexation of beta-cyclodextrin with permethrin*, Journal of Molecular Structure, 2010, 981, 194-203.
172. D. V. Lin, N. B. Colthup, W. G. Fateley, et al., *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*, Academic Press, San Diego, 1991.
173. X. Li, S. Zhang, Z. Yu, T. Yang, *Surface-enhanced Raman spectroscopic analysis of phorate and fenthion pesticide in apple skin using silver nanoparticles*, Applied Spectroscopy, 2014, 68(4), 483-487.

174. Y. Wang, M. L. Wang, X. Sun, et al., *Grating-like SERS substrate with tunable gaps based on nanorough Ag nanoislands/mothwing scale arrays for quantilative detection of cypermethrin*, Optics Express, 2018, 26(17), 22168.

PHỤ LỤC 1:

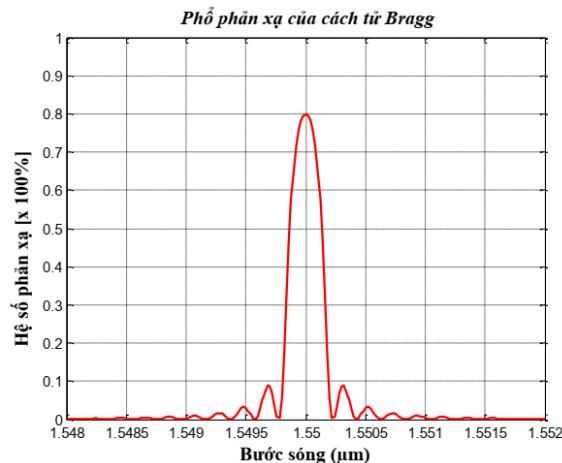
PHỔ CỦA FBG VÀ ỨNG DỤNG FBG TRONG LĨNH VỰC CẢM BIẾN

** Biểu diễn đặc trưng phổ phản xạ của FBG*

Đặc trưng phổ phản xạ của FBG đồng đều tại vùng bước sóng Bragg $\lambda_B = 1550$ nm được mô phỏng theo phương trình:

$$R(\delta\beta) = \frac{\kappa^2 \sinh^2(sL_B)}{s^2 \cosh^2(sL_B) + \delta\beta \sinh^2(sL_B)}$$

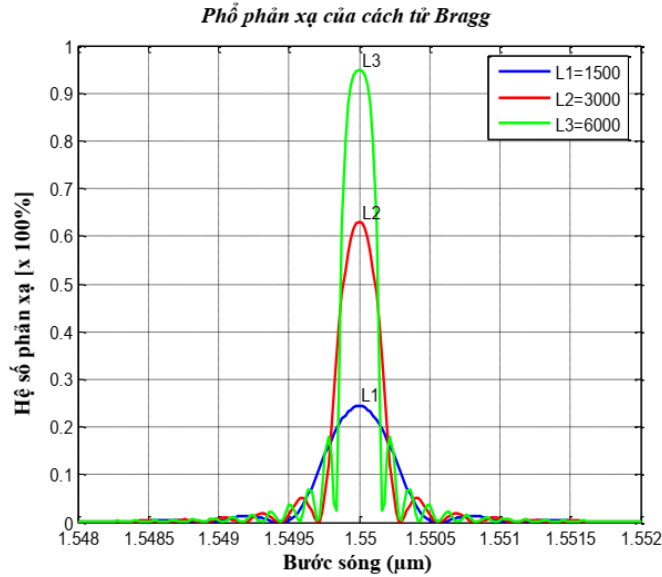
Thông qua phần mềm Matlab với thông số đầu vào được áp đặt: chu kỳ cách tử $\Lambda = 0,5353$ μm , chiều dài cách tử $L_B = 4 * 10^3$ μm , bán kính lõi sợi $r_f = 4,5$ μm , chiết suất của lõi sợi quang $n_c = 1,45$, chiết suất của lớp vỏ sợi quang $n_{cl} = 1,4464$, $\Delta n = 2,5 * 10^{-4}$, và được biểu diễn trong Hình 1.



Hình 1. Phổ phản xạ của FBG đồng nhất trong sợi quang tại bước sóng 1550 nm.

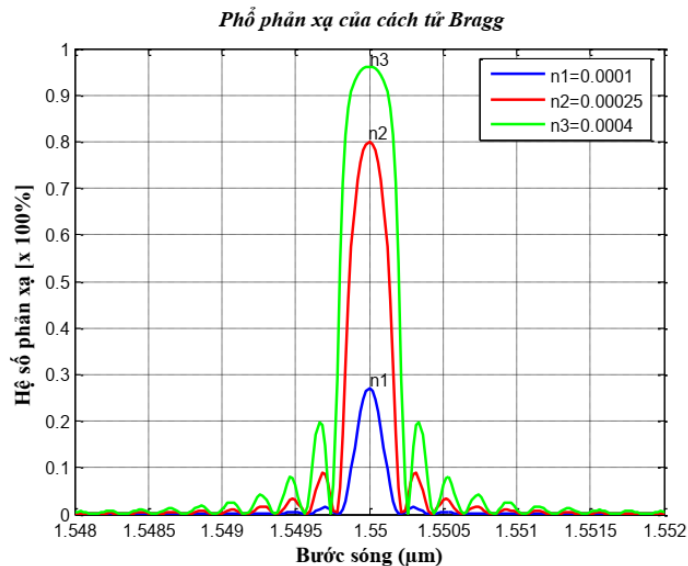
** Sự phụ thuộc của đặc trưng phổ phản xạ phổ vào các thông số cách tử*

Đặc trưng phổ phản xạ ánh sáng của cách tử Bragg phụ thuộc vào chiều dài và sự biến đổi chiết suất của cách tử được biểu diễn thông qua các kết quả mô phỏng. Đặc trưng phổ phụ thuộc vào chiều dài cách tử và chiều dài này được giới hạn trong một vài cm, và được chỉ ra trong Hình 2. Kết quả cho thấy độ rộng phổ và hệ số phản xạ của FBG phụ thuộc vào chiều dài cách tử và sự gia tăng chiều dài cách tử L_B dẫn đến việc giảm độ rộng phổ và tăng hệ số phản xạ của đỉnh phổ FBG tại bước sóng 1550 nm.



Hình 2. Phổ phản xạ của FBG đồng nhất trong sợi quang với độ dài thay đổi.

Ảnh hưởng của điều biến chiết suất Δn đến phổ phản xạ của FBG đồng nhất với các tham số mô phỏng sau: cho ba tham số khác nhau Δn của FBG, chu kỳ $\Lambda = 0,5353 \mu\text{m}$, chiều dài cách tử $L_B = 4 * 10^3 \mu\text{m}$, bán kính lõi sợi $r_f = 4,5 \mu\text{m}$, chiết suất của lõi sợi $n_c = 1,45$, chiết suất của vỏ sợi $n_{cl} = 1,4464$. Kết quả mô phỏng cho thấy cường độ đỉnh phổ phản xạ của FBG tại bước sóng phản xạ Bragg 1550 nm tăng nhanh khi sự điều biến chiết suất Δn có sự thay đổi nhỏ và độ rộng phổ phản xạ của FBG thì không giữ ổn định.



Hình 3. Phổ phản xạ của cách tử Bragg đồng nhất trong sợi quang với chiết suất thay đổi.

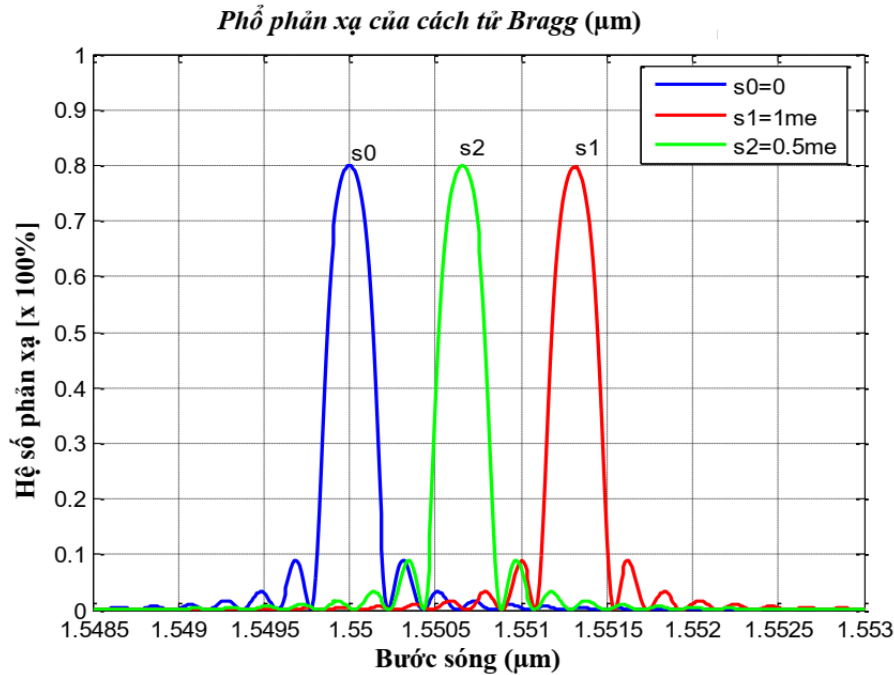
Đặc trưng phổ phản xạ của cách tử Bragg chỉ ra sự gia tăng độ dài của cách tử dẫn đến độ rộng phổ (FWHM) bị suy giảm. Sự phụ thuộc này được biểu diễn qua biểu thức:

$$\Delta\lambda_B \propto \frac{\lambda_B^2}{n_{eff}\pi L_B} \left[(\kappa L_B)^2 + \pi^2 \right]^{-\frac{1}{2}}$$

*** Ứng dụng cách tử Bragg sợi quang trong lĩnh vực cảm biến**

*** Cảm biến độ biến dạng**

Sự dịch chuyển của bước sóng phản xạ Bragg theo sự thay đổi của độ biến dạng áp đặt lên được mô phỏng với các thông số đầu vào: chu kỳ cách tử $\Lambda_0 = 0,5353 \mu\text{m}$, chiều dài cách tử $L_B = 4 * 10^3 \mu\text{m}$, bán kính lõi sợi $r_f = 4,5 \mu\text{m}$, chiết suất của lõi sợi quang $n_c = 1,45$, chiết suất của vỏ sợi quang $n_{cl} = 1,4464$, $\Delta n = 2,5 * 10^{-4}$, $p_{12} = 0,27$, $p_{11} = 0,121$, $\nu = 0,17$, và độ biến dạng ϵ thay đổi (0, 100 và 200 μstrain), được chỉ ra trong Hình 4.

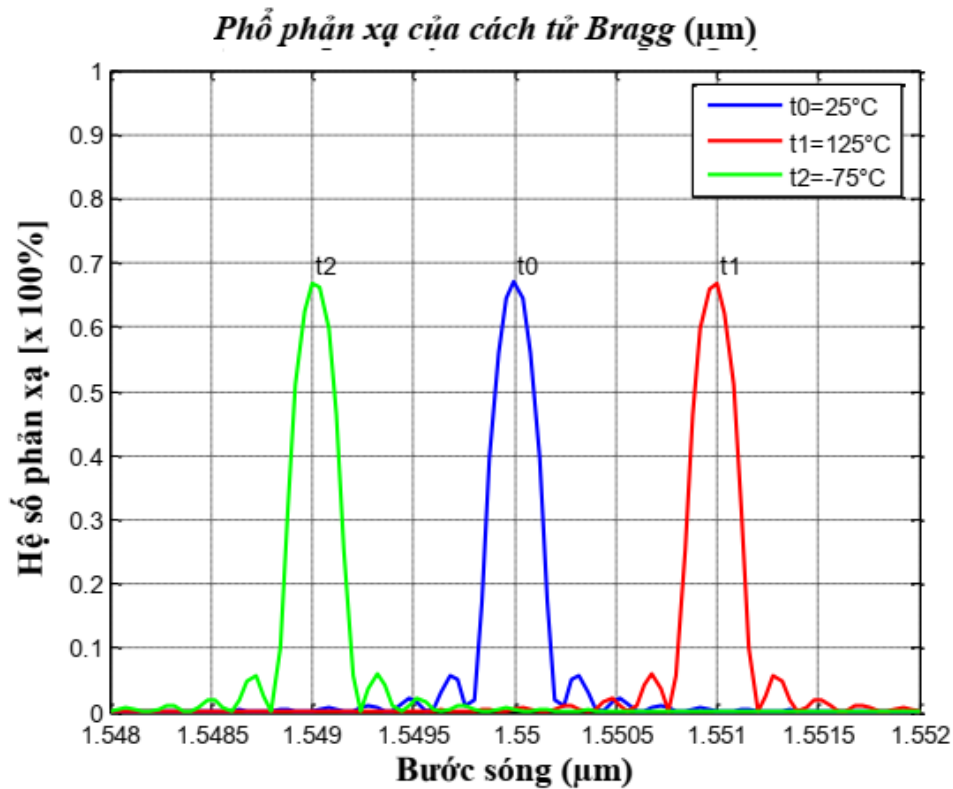


Hình 4. Phổ phản xạ của cách tử Bragg đồng nhất trong sợi quang tại các độ biến dạng khác nhau 0, 0.5x10³, 1x10³ $\mu\text{strains}$.

Kết quả mô phỏng cho thấy sự dịch chuyển của bước sóng về bước sóng dài khi biến dạng được áp đặt vào ở hai đầu của sợi quang với độ nhạy phổ biến $\sim 1,2 \text{ pm } \mu\epsilon^{-1}$.

* *Cảm biến nhiệt độ*

Sự dịch chuyển của bước sóng phản xạ Bragg theo nhiệt độ cũng được mô phỏng phổ phản xạ của cách tử Bragg với các thông số đầu vào: chu kỳ cách tử $\Lambda_0 = 0,5353 \mu\text{m}$, chiều dài cách tử $L_B = 4 * 10^3 \mu\text{m}$, bán kính lõi sợi quang $r_f = 4,5 \mu\text{m}$, chiết suất của lõi sợi quang $n_c = 1,45$, chiết suất của lớp phủ sợi quang $n_{cl} = 1,4464$, $\Delta n = 2,5 * 10^{-4}$, $\lambda_B = 1,55 \mu\text{m}$, $\alpha = 0,55 * 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, $\xi = 8,6 * 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ với các nhiệt độ được áp đặt: $-75 ^\circ\text{C}$, $25 ^\circ\text{C}$, $100 ^\circ\text{C}$, và kết quả được trình bày trong Hình 5.



Hình 5. Phổ phản xạ của FBG tại các nhiệt độ khác nhau.

Kết quả mô phỏng cũng đã chỉ ra sự dịch chuyển của bước sóng Bragg về bước sóng dài với nhiệt độ thay đổi, và sự dịch chuyển này được biết đến như một hàm tuyến tính của nhiệt độ với độ nhạy $\sim 13 \text{ pm } ^\circ\text{C}^{-1}$.

PHỤ LỤC 2:

GIỚI THIỆU VỀ MỘT SỐ HÓA CHẤT ĐỘC HẠI TRONG MÔI TRƯỜNG MÀ LUẬN ÁN NGHIÊN CỨU

Ngày nay, vấn đề an toàn vệ sinh thực phẩm với sự nhiễm bẩn các chất sinh học, hóa học trong môi trường sống như đất, nước, thực phẩm ... đang rất được quan tâm trong nước và trên thế giới. Đặc biệt ở Việt Nam hiện nay, loại thuốc bảo vệ thực vật họ lân hữu cơ (organophosphates): Dimethoate, Fenthion và họ cúc: Permethrin, Cypermethrin... đang được sử dụng rất rộng rãi trong nông nghiệp. Các loại thuốc này thuộc nhóm độc II và có tác dụng tốt trong phòng trừ sâu bệnh góp phần nâng cao năng suất cây trồng. Tuy nhiên việc quá lạm dụng và bất cẩn trong việc sử dụng đã và đang làm tồn dư các chất bảo vệ thực vật gây ô nhiễm các sản phẩm nông nghiệp, ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe của người sử dụng và cộng đồng.

Giới thiệu về chất Nitrate ảnh hưởng đối với sức khỏe con người

Nitrate là hợp chất vô cơ và chất dẫn xuất của nó là nitrite hiện diện trong nguồn nước, các loại rau, củ, quả và dưới dạng hóa chất bảo quản thực phẩm. Do tính chất dễ hòa tan và tích hợp, nên chất này dễ tồn lưu trong môi trường đất, nước rồi hấp thu vào rau củ từ việc sử dụng phân bón, sự ô nhiễm nguồn phân gia súc. Trong điều kiện tự nhiên nitrate bị vi khuẩn trong môi trường tác động tạo phản ứng oxy hóa chuyển thành nitrite. Chính chất này ngăn trở quá trình kết hợp của oxy với hemoglobin (hồng cầu) để tạo thành hợp chất bền vững methemoglobin, gây ra hội chứng thiếu oxy mô, trong y văn gọi là “hội chứng cyanose” với triệu chứng da, niêm xanh tím, khó thở, co giật, thậm chí tử vong. Ở người trưởng thành do có men khử nitrate nên khó có thể kích hoạt quá trình phân giải nitrate - nitrite; ngược lại ở trẻ em do hệ thống tiêu hóa có độ pH cao nên chưa hình thành men khử này. Chính vì vậy trẻ em dưới 12 tháng tuổi, đặc biệt dưới 6 tháng tuổi, nếu dùng nguồn nước hoặc rau quả nghiền có hàm lượng nitrate cao dễ bị ngộ độc (nên còn gọi là hội chứng “blue baby”). Theo Tổ chức Lương – Nông Liên Hợp Quốc (FAO: Food and Agriculture Organization) hàm lượng nitrate trên 100 ppm là giới hạn nguy hiểm. Trong một số rau, củ thường hiện diện hàm lượng nitrate cao như củ dền, cà rốt, khoai tây, cải

xoăn, rau pi-na, cải bắp...có hàm lượng từ 800 mg – 3.500 mgKNO₃/kg, tùy theo vùng địa lý và tập tính dùng phân bón có gốc nitơ (Hình 6).



Hình 6. Ảnh các loại rau chân vịt, cải xoăn, củ dền, khoai tây... thường chứa hàm lượng nitrate rất cao

Trong nguồn nước giếng có nơi chứa trên 100 ppm chất nitrate (Tiêu chuẩn nguồn nước uống là < 10 ppm nitrate; Tiêu chuẩn về nitrate của Việt Nam là 50 ppm) Trong ngành công nghệ thực phẩm, chỉ cho phép sử dụng muối nitrate (KNO₃, NaNO₃) từ 50 mg – 500 mg/kg tùy loại sản phẩm (nhằm mục đích chống nấm mốc và diệt khuẩn- đặc biệt là loại vi khuẩn kỵ khí Cl. botulinum, đồng thời tạo màu đỏ và hương vị hấp dẫn). Ngoài ra nitrate tự nó không phải là chất gây ung thư, nhưng là nghi phạm gián tiếp gây ra ung thư khi nó biến thành nitrite, rồi chất này kết hợp với gốc amine tự do trong thịt tạo thành phức chất nitrosamines trong quá trình xử lý nhiệt độ cao (đối với đồ hộp, lạp xương, xúc xích, cá xông khói...).

* Giới thiệu về chất bảo vệ thực vật

Chất bảo vệ thực vật (BVTV) là những chất độc có nguồn gốc tự nhiên hoặc tổng hợp hóa học được dùng trong nông nghiệp để phòng chống sự phá hoại của những sinh vật gây ra cho cây trồng và nông sản. BVTV được phân ra nhiều loại tùy theo công dụng (đối tượng) phòng trừ, cách xâm nhập của chất, nguồn gốc và thành phần hóa học. Chất BVTV có nguồn gốc khác nhau thì mức độ độc hại khác nhau và dựa vào nguồn gốc và mức độ độc hại được chia thành 4 nhóm cơ bản:

+ Nhóm hợp chất clo hữu cơ (Chlorinated hydrocarbon): bao gồm những hợp chất hữu cơ chứa ít nhất một nguyên tử liên kết cộng hóa trị của clo rất bền vững trong môi trường tự nhiên với thời gian bán phân hủy lớn. Chúng ít bị đào thải và tích lũy vào cơ thể sinh vật qua chuỗi thức ăn, đa phần là có hại đối với đời sống thủy sinh và sức khỏe của con người, và hiện nay loại này đã bị cấm sử dụng.

+ Nhóm lân hữu cơ (Organic phosphates) bao gồm những hợp chất hữu cơ có chứa phân tử phospho và đa số là este. Nhóm này có thời gian bán rã ngắn hơn nhóm clo hữu cơ và được sử dụng với liều lượng nhiều, thông dụng hơn. Tuy nhiên, chúng độc hơn và được sử dụng rộng rãi hơn. Nhóm này tác động vào thần kinh của côn trùng bằng cách ngăn cản sự tạo thành men Cholinestaza làm cho thần kinh hoạt động kém, làm yếu cơ, gây choáng váng và chết. Chất BVTV thuộc hợp chất phospho hữu cơ đã từng được sử dụng đại trà trong nông nghiệp với liều lượng lớn, gây ảnh hưởng trực tiếp đến nền nông nghiệp, gây ô nhiễm môi trường và sức khỏe con người, và hiện nay loại này cũng đã bị hạn chế sử dụng.

+ Nhóm carbamate bao gồm những hợp chất hữu cơ có nguồn gốc từ axit carbamic, thời gian tồn tại trong môi trường tự nhiên ngắn và kém bền vững trong tự nhiên, có độc tính cao đối với người và động vật. Những loại chất BVTV này tiêu diệt côn trùng bằng cách làm tác động trực tiếp vào men Cholinestaza của hệ thần kinh và có cơ chế gây độc, và hiện nay loại này cũng bị hạn chế sử dụng.

+ Nhóm cúc tổng hợp (Pyrethroide) bao gồm những hợp chất cấu tạo từ chất pyrethrin có trong cây cúc sát trùng (Pyrethrum). Những chất loại này rất dễ bay hơi và phân hủy nhanh trong cơ thể con người và môi trường nên được dùng để trừ sâu bọ cho rau, cây ăn quả. Chúng có hại đối với động vật dưới nước bao gồm cả cá, nhưng là ít độc hại hơn đối với động vật có vú và chim so với nhóm chất BVTV của nhóm lân và clo hữu cơ. Chúng là các chất không tồn tại bền vững và dễ bị phân hủy sinh học, cũng như dễ dàng bị phân hủy dưới tác động của ánh sáng hay oxy. Chúng được coi là thuộc số các chất BVTV an toàn nhất để sử dụng với các loại cây trồng trong ngành nông nghiệp để cung cấp lương thực và nông sản, và hiện nay loại này đang được sử dụng rộng rãi.

* *Chất bảo vệ thực vật Permethrin*

Chất Permethrin có tên hóa học là 2-dimethylcyclopropanecarboxylate, công thức phân tử: $C_{21}H_{20}Cl_2O_3$, với cấu trúc phân tử được chỉ trong Hình 7(a). Chất BVTV Permethrin là một hóa chất diệt côn trùng thông dụng và sinh vật ký sinh, chúng thuộc nhóm cúc tổng hợp là nhóm thuốc trừ sâu có cấu tạo có chất pyrethrin có trong cây cúc sát trùng (Pyrethrum). Chất BVTV Permethrin có chức năng như là một chất gây độc tố cho thần kinh, nhưng không gây hại nhanh động vật có vú và chim, nhưng là hóa chất rất độc đối với cá. Permethrin hoạt động bằng cách làm tê liệt và giết chết ve/mạt và trứng của chúng. Permethrin không cho thấy bất kỳ sự tác hại gen đáng chú ý nào hay ảnh hưởng đến hệ thống miễn dịch trên người và động vật nhưng theo phân loại của cơ quan bảo vệ môi trường mỹ (EPA), nó có khả năng gây ung thư. Trong danh mục thuốc vệ thực vật được phép sử dụng tại Việt Nam thì chất BVTV Permethrin là một trong số các hoạt chất có nhiều số lượng sản phẩm nhất trong số các loại hóa chất trừ sâu thuộc nhóm cúc.

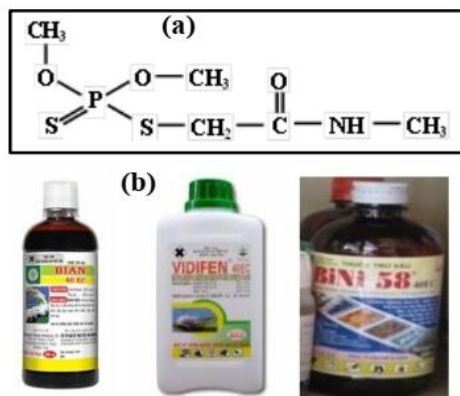


Hình 7. Cấu trúc phân tử (a) và các loại chất BVTV thương phẩm có chứa hoạt chất Permethrin (b).

* *Chất bảo vệ thực vật Dimethoate*

Chất Dimethoate có tên hóa học là 2-dimethoxyphosphinothioylthio-N-methylacetamide, công thức phân tử: $C_5H_{12}NO_3PS_2$, với cấu trúc phân tử được chỉ trong hình 8(a). Chất BVTV Dimethoate là một hóa chất được dùng trong thuốc trừ sâu và thuốc khử trùng, thuộc nhóm lân hữu cơ có chứa phospho và đa số là este. Nhóm này có thời gian bán rã ngắn hơn nhóm clo hữu cơ và được sử dụng với liều lượng nhiều, thông dụng hơn.

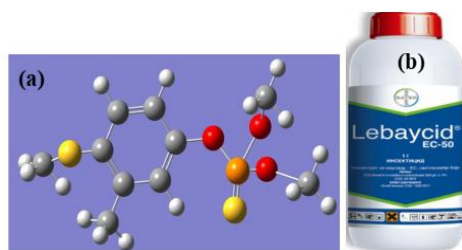
Chất Dimethoate gây ức chế hệ thần kinh, gây choáng cho động vật, có phổ tác động rộng, thuốc có tác động tiếp xúc, vị độc và xông hơi, đặc trị các loại côn trùng chích hút và nhện hại nhiều loại cây trồng như: bọ trĩ, bọ xít/ lúa; rầy/ xoài; rệp/ vải, mía; rệp sáp/ cà phê; nhện đỏ/ cây có múi. Trong danh mục thuốc vệ thực vật được phép sử dụng tại Việt Nam thì chất BVTV Dimethoate là một trong số các hoạt chất có số lượng sản phẩm lớn trong số các loại hóa chất trừ sâu thuộc nhóm lân hữu cơ.



Hình 8. Cấu trúc phân tử (a) và các loại chất BVTV thương phẩm có chứa hoạt chất Dimethoate (b).

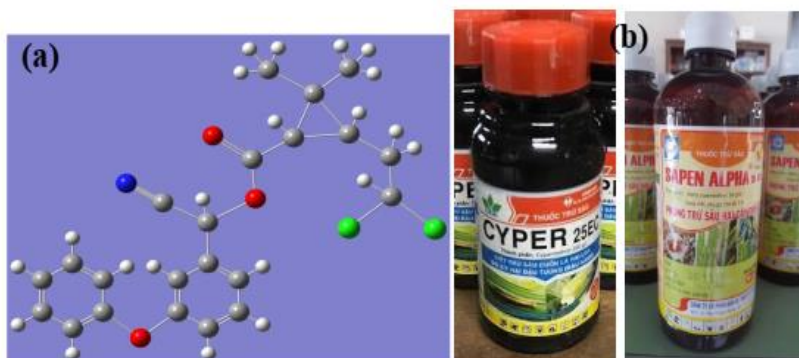
*** Chất bảo vệ thực vật Fenthion và Cypermethrin**

Chất Fenthion có tên hóa học là 0, 0 – dimethyl 0 – 4 – methylthio – m – tolyl phosphorothioat và có công thức hóa học C₁₀H₁₅O₃PS₂, và cấu trúc phân tử được trình bày trong Hình 9(a). Fenthion là một loại thuốc trừ sâu thuộc nhóm lân hữu cơ được sử dụng làm thuốc trừ sâu hại cây trồng, thuốc diệt chuột và thuốc diệt côn trùng, với phương thức hoạt động của nó là thông qua ức chế cholinesterase, chúng đặc biệt hiệu quả đối với ruồi giấm, rầy lá, bọ ngũ cốc, sâu đục thân, muỗi, ký sinh trùng động vật, ve, rệp, sâu non, và đã được sử dụng rộng rãi trong mía đường, gạo, ngô đồng, củ cải đường, trái cây táo và lê, trái cây họ cam quýt, quả hồ trăn, bông, ô liu, cà phê, ca cao, rau và dây leo. Fenthion được liệt kê là hợp chất độc vừa phải trong phân loại độc tính của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (EPA) và Tổ chức Y tế Thế giới, tuy nhiên chúng được đánh giá rất có hại cho môi trường, đặc biệt là các loài chim cho nên EPA đã phân loại Fenthion là thuốc trừ sâu sử dụng hạn chế.



Hình 9. Cấu trúc phân tử (a) và chất BVTV thương phẩm có chứa hoạt chất Fenthion (b).

Chất *Cypermethrin* có tên hóa học là 2-dimethylcyclopropane-1-carboxylate và có công thức hóa học $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$, và cấu trúc phân tử được trình bày trong Hình 10(a). *Cypermethrin* là một loại thuốc trừ sâu phổ rộng thuộc nhóm cúc tổng hợp được sử dụng làm thuốc trừ sâu trong các ứng dụng nông nghiệp thương mại quy mô lớn cũng như trong các sản phẩm tiêu dùng cho mục đích nội địa. Chúng hoạt động như một chất độc thần kinh tác dụng nhanh lên côn trùng, và dễ dàng bị phân hủy trên đất và thực vật nhưng có thể có hiệu quả trong nhiều tuần khi áp dụng cho các bề mặt trơ trong nhà. Tiếp xúc với ánh sáng mặt trời, nước và oxy sẽ đẩy nhanh quá trình phân hủy của nó. *Cypermethrin* rất độc đối với cá, ong và côn trùng thủy sinh, đối với con người thì độc hại vừa phải thông qua tiếp xúc với da hoặc ăn vào và có thể gây kích ứng cho da và mắt, và các triệu chứng của phơi nhiễm da bao gồm tê, ngứa ran, ngứa, cảm giác nóng rát, mất kiểm soát bàng quang, rối loạn, co giật và có thể tử vong. Hiện nay hoạt chất *Cypermethrin* được sử dụng rất rộng rãi và có rất nhiều sản phẩm thương mại trên thị trường thuốc bảo vệ thực vật.



Hình 9. Cấu trúc phân tử (a) và các chất BVTV thương phẩm có chứa hoạt chất *Cypermethrin* (b).