

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Nguyễn Văn Tiên

**NÂNG CAO TÍNH NĂNG ĐỂ SERS CẤU TRÚC MFON VÀ PHÁT TRIỂN
THIẾT BỊ RAMAN XÁCH TAY**

**Chuyên ngành: Vật lý chất rắn
Mã số: 9 44 01 04**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ

Hà Nội - 2023

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

Người hướng dẫn khoa học:

- 1. TS. Nguyễn Minh Huệ*
- 2. PGS. TS. Nghiêm Thị Hà Liên*

Phản biện 1: ...

Phản biện 2: ...

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi ... giờ ..', ngày ... tháng ... năm 202.

Có thể tìm hiểu luận án tại:

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

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Phương pháp quang phổ Raman được phát triển để nghiên cứu dao động phân tử, từ đó khám phá cấu trúc, tính đối xứng, cấu trúc điện tử, động học, liên kết hóa học của phân tử. Do các rào cản về công nghệ như là nguồn sáng đơn sắc có cường độ cao, máy quang phổ có độ phân giải lớn và phong nền tạp quang thấp, đầu thu quang học nhạy..., nên tới tận cuối những năm 1980, quang phổ Raman mới trở thành phương pháp phổ biến trong nghiên cứu các hợp chất hóa học một cách định tính cũng như định lượng.

Sự xuất hiện của kỹ thuật thu phổ Raman biến đổi Fourier (FT-Raman), đầu thu quang học CCD, nguồn laser và các kính lọc giao thoa đã tạo ra cách mạng cho thiết bị thu phổ Raman, mở rộng hơn nữa các lĩnh vực ứng dụng của phương pháp này.

Thời gian gần đây, sự xuất hiện của các máy đo phổ Raman xách tay/cầm tay trên thị trường đã và đang tạo ra làn sóng thứ ba trong lịch sử phát triển của lĩnh vực thiết bị quang phổ Raman. Ý tưởng chấp cánh cho thế hệ thiết bị này không chỉ dừng lại ở việc tạo thiết bị đo phổ nhỏ gọn để có thể mang tới hiện trường và thực hiện việc đo phổ, mà còn là tạo ra thiết bị giúp cho những người sử dụng không chuyên nhanh chóng có được câu trả lời cho nghiệp vụ của mình. Câu hỏi đó có thể là chất lượng nguyên liệu đầu vào có đảm bảo hay không?, chất cần phát hiện có trong mẫu không?, mẫu phẩm này là chất hóa học gì, có thành phần chính là gì? chất lỏng này có được mang lên máy bay hay không?.... Năng lực tính toán và tốc độ của các thế hệ chip vi xử lý hiện đại, công nghệ điện toán đám mây, cùng với thuật toán hóa lượng, học máy, trí tuệ nhận tạo AI cho phép hiện thực hóa ý tưởng này trên một thiết bị nhỏ gọn.

Phương pháp phổ Raman sở hữu điểm mạnh là có thể nhanh chóng đưa ra các thông tin đặc trưng, được ví như là vân tay của các chất hóa học và có thể áp dụng cho nhiều loại vật liệu khác nhau ở thể rắn, lỏng và khí. Ngoài ra, phương pháp đo phổ Raman còn là phương pháp đo không tiếp xúc, không phá hủy mẫu, không yêu cầu phải chuẩn bị mẫu đo – thường thì chỉ cần chiếu vào mẫu và đo (point-and-shoot). Đặc biệt là một số thiết bị đo phổ Raman có cấu hình hệ quang cho phép đo xuyên bao bì, xuyên các lớp bảo vệ mẫu như là nhựa, thủy tinh. Những tính chất ưu việt và thuận lợi cho người sử dụng này giúp cho thiết bị quang phổ Raman ngày càng trở nên phổ biến trong hoạt động của lực lượng an ninh, biên phòng, xử lý sự cố môi trường, phòng hóa ... Kích thước nhỏ gọn và tính phổ dụng của các thiết bị Raman xách tay/cầm tay còn cho phép tích hợp chúng lên dây chuyền sản xuất của các ngành như hóa chất, sinh học, dược phẩm, dầu khí. Đặc biệt, trong bối cảnh phát triển của công nghệ 4.0, nền tảng công nghệ internet vạn vật (IoT), thiết bị Raman xách tay có rất nhiều tiềm năng trong lĩnh vực chế tạo cảm biến cho công nghệ giám sát dây chuyền sản xuất PAT (processes analytical technology).

Bên cạnh các điểm mạnh, phương pháp phổ Raman cũng có những hạn chế. Một yếu điểm chính là cường độ tín hiệu tán xạ Raman thấp do đó phương pháp này khó áp dụng cho các trường hợp cần xác định, phân tích mẫu lượng vết có nồng độ thấp. Nhiều kỹ thuật đo phổ Raman đã được phát triển để khắc phục yếu điểm này như là phương pháp phổ Raman cưỡng bức, phổ Raman kết hợp đối Stokes (CARS), tăng cường tán xạ Raman dựa vào hiệu ứng mũi nhọn kim loại TERS và tăng cường tán xạ Raman bề mặt SERS. Trong số các phương pháp nêu trên, phương pháp SERS không yêu cầu nhiều về trang thiết bị như laser xung cực ngắn, bộ dịch nano met cho đầu tip..., và có thể sử dụng kết hợp với các thiết bị đo phổ Raman thông thường. Các đế SERS có thể giúp tăng cường

tín hiệu Raman lên cỡ 10^8 lần hoặc thậm chí cao hơn, cho phép thực hiện các phép đo phổ của đơn phân tử. Từ khi được vô tình phát hiện đầu những năm 1970, đã có rất nhiều nghiên cứu tìm hiểu bản chất vật lý và giải thích cơ chế tăng cường tín hiệu Raman bề mặt, các phương pháp chế tạo và ứng dụng khác nhau. Các nghiên cứu ứng dụng kết hợp để SERS với thiết bị đo phổ Raman xách tay cũng được công bố nhiều trong những năm gần đây. Trong đó phải kể tới những nghiên cứu trong các lĩnh vực khó và đòi hỏi khắt khe như là y tế và an toàn thực phẩm.

Với nhu cầu áp dụng để SERS ngày càng lớn, trên thị trường đã xuất hiện các đế SERS thương mại, được cung cấp bởi hơn mười nhà sản xuất, trong đó có các hãng lớn như là Horiba, Ocean optics, Silmeco Tại thời điểm hiện tại, giá thành của đế SERS thương mại còn có giá thành cao, chưa tương xứng để dùng như là vật liệu tiêu hao. Nhiều nghiên cứu vẫn đang được thực hiện, một mặt nhằm tăng tính năng của đế SERS, mặt khác tìm phương pháp, vật liệu chế tạo để SERS có giá thành thấp, hoặc có thể sử dụng lại.

Chủ đề về SERS cũng được nhóm nghiên cứu thuộc viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam quan tâm nghiên cứu và đã đạt được nhiều thành tựu. Nhóm đã phát triển phương pháp chế tạo đế SERS dựa trên hạt nano bạc trên đế silic và hạt nano bạc dính lên dây nano silic để phát hiện chất hữu cơ ở nồng độ thấp. Đặc biệt nhóm đã phát triển phương pháp SERS để giải quyết bài toán nhức nhối ở Việt Nam đó là phát hiện lượng vết thuốc trừ sâu, chất bảo vệ thực vật.

Bên cạnh các nhóm lớn này, phương pháp quang phổ Raman được quan tâm nghiên cứu, phát triển và ứng dụng ở nhiều đơn vị khác như là Viện Vật lý, Đại học Sư phạm Hà Nội, Đại học Thái Nguyên, Đại học Việt Nhật, Viện thuốc phóng – thuốc nổ... Tuy nhiên, theo tìm hiểu của chúng tôi, tại thời điểm luận án này bắt đầu được tiến hành nghiên cứu, việc xây dựng một hệ đo Raman xách tay nói chung cũng như thiết bị Raman phục vụ giám sát an ninh nói riêng vẫn còn là chủ đề mở ở Việt Nam. Hơn nữa, các nghiên cứu về đế SERS vẫn thiên về tìm phương pháp chế tạo mà chưa đi vào tìm hiểu các hiện tượng, quá trình vật lý để có thể tối ưu hóa chúng.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Trong khuôn khổ của luận án này, ba mục tiêu lớn đã được đặt ra:

- Một là xây dựng thử nghiệm thiết bị đo phổ Raman xách tay định hướng tới ứng dụng phục vụ công tác kiểm tra an ninh.

- Hai là nghiên cứu chế tạo để tăng cường tán xạ Raman bề mặt SERS dựa trên các cấu trúc có độ tuần hoàn lớn. Các cấu trúc dạng này một mặt cho phép đối chứng các kết quả thực nghiệm với mô phỏng lý thuyết. Mặt khác, đặc tính tuần hoàn giúp cho các đế SERS loại này có phổ Raman thu được đạt độ đồng đều theo không gian khi thu thập tín hiệu từ các vị trí khác nhau của đế và độ lặp lại cao. Các yếu tố này vô cùng thiết yếu, giúp cho việc nghiên cứu tối ưu hóa tính năng của đế SERS chế tạo được. Cụ thể là tập trung nghiên cứu nâng cao hiệu suất của đế SERS bằng cách triệu tiêu kênh tán xạ vào các mode dẫn sóng của đế.

- So với các máy quang phổ Raman tiêu chuẩn trong phòng thí nghiệm, máy xách tay thường có độ nhạy thấp hơn do đó laser thường có công suất cao hơn để bù lại chất lượng tín hiệu. Tuy nhiên công suất laser kích lớn dễ kéo theo việc cháy, phá hủy mẫu hoặc đế SERS. Do đó mục tiêu thứ ba được đặt ra là xây dựng phương pháp đo mẫu trên đế SERS tránh được các hạn chế nêu trên để có thể kết hợp sử dụng đế SERS với thiết bị quang phổ xách tay.

3. Các nội dung nghiên cứu chính của luận án

Để đạt được các mục tiêu đã đề ra, các nội dung nghiên cứu sau đã được nghiên cứu sinh thực hiện:

a) Về xây dựng hệ thí nghiệm, phát triển và thử nghiệm thiết bị

- Thiết kế chế tạo máy quang phổ Raman xách tay sử dụng laser diode 638 nm và máy quang phổ mini Avantes. Khảo sát đánh giá độ nhạy, độ phân giải của thiết bị chế tạo được.

- Nghiên cứu thuật toán xử lý phổ thô bao gồm lọc nhiễu và loại phong nền huỳnh quang.

- Sử dụng thiết bị thu thập và xây dựng thư viện phổ Raman của một số loại vật liệu nổ thông dụng. Nghiên cứu thuật toán tự động định danh vật liệu nổ thông qua so sánh phổ thu được với thư viện phổ chuẩn.

- Thiết kế, chế tạo bàn dịch mẫu ngẫu nhiên và thử nghiệm, đối chiếu phương pháp thu phổ quét mẫu ngẫu nhiên với phương pháp truyền thống chiếu và thu phổ tại một điểm.

b) Chế tạo và tối ưu để SERS dựa trên cấu trúc màng kim loại trên hạt vi cầu polystyrene (MFON):

- Nghiên cứu chế tạo hạt vi cầu polystyrene có độ đồng đều cao và kích thước điều khiển được trong khoảng 200 nm đến 1000 nm.

- Chế tạo màng hạt polystyrene đơn lớp xếp chặt và các cấu trúc có độ tuần hoàn cao.

- Nghiên cứu chế tạo để SERS dựa trên cấu trúc màng kim loại trên hạt vi cầu polystyrene. Xây dựng mô hình và mô phỏng lý thuyết tăng cường tán xạ Raman bề mặt do hiệu ứng tập trung trường gần qua đó tối ưu hóa tính năng của để SERS chế tạo được.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Thiết bị thu phổ Raman xách tay

1.1.1. Lịch sử phát triển của các thiết bị phổ di động

Phần này trình bày lịch sử phát triển của các thiết bị phổ di động. Các thiết bị phổ di động khởi nguồn chủ yếu từ các hoạt động quân sự, an ninh, phòng chống khủng bố, ứng cứu thảm họa. Sự phát triển của công nghệ cho phép tối ưu chỉ số kích thước, khối lượng và công suất tiêu thụ SWaP (Size, Weight, and Power) làm thiết bị ngày càng nhỏ gọn, tiện lợi hơn.

Đối với thiết bị phổ xách tay, hiệu năng của máy quang phổ chỉ là một tiêu chí cần được cân nhắc trong nhiều tiêu chí cần phải tối ưu khác như là đáp ứng được các tiêu chuẩn quân sự, giao diện thuận tiện ngay cả khi mang đồ bảo hộ, và thuật toán để đưa ra các chỉ dẫn xử lý tình huống dựa trên thư viện phổ, dữ liệu.

1.1.2. Các công nghệ tiên tiến tích hợp trong thiết bị đo phổ Raman xách/cầm tay

Thiết bị thu phổ Raman có ba khối chính là nguồn laser, mẫu đo và máy quang phổ. Tùy vào yêu cầu đối với thiết bị, ba khối chính này được thiết kế và tích hợp khác nhau.



Hình 1.5. Một số dạng máy quang phổ Raman xách/cầm tay.

Xu hướng thu nhỏ, tối giản kích thước của thiết bị quang phổ Raman xách tay vẫn đang được một số công ty theo đuổi, tuy nhiên hướng phát triển chính hiện nay vẫn là phát triển thư viện và thuật toán, tối ưu hóa các ứng dụng trong việc đo mẫu và giao diện với người sử dụng.

1.1.2.1. Nguồn laser sử dụng cho thiết bị phổ Raman xách tay

Các nguồn laser diode là một trong những công nghệ lõi giúp thu nhỏ kích thước và giảm giá thành cho các thiết bị thu phổ nói chung cũng như thiết bị phổ Raman cầm tay nói riêng. Laser diode ngoài ưu điểm có kích thước nhỏ gọn, biến đổi trực tiếp từ năng lượng điện thành ánh sáng laser. Công nghệ vật liệu laser bán dẫn mới và các cấu trúc thấp chiều như giếng lượng tử, chấm lượng tử, tạo ra laser diode có dải bước sóng để lựa chọn rất lớn, gần như trải liên tục từ vùng UV tới vùng hồng ngoại sóng ngắn.

Về mặt kinh tế kỹ thuật, bước sóng laser phải phù hợp với vùng phổ nhạy sáng của đầu thu phổ thông trên thị trường, và phải là chủng loại laser diode dùng cho linh kiện phụ trợ phổ biến cho các ngành công nghiệp khác để có thể giảm giá thành của thiết bị. Về mặt hiệu ứng khi tia laser tương tác với mẫu, cần cân nhắc một số vấn đề sau đây.

Với cùng cường độ laser kích, bước sóng càng ngắn tín hiệu sẽ càng khỏe hơn. Tuy nhiên, năng lượng của photon ở bước sóng ngắn có thể gây ra chuyển mức năng lượng điện tử trong phân tử. Quá trình tái hợp khi điện tử trở về mức năng lượng cơ bản sẽ gây ra phonon nền huỳnh quang.

Bên cạnh việc lựa chọn được bước sóng của laser kích, các thông số kỹ thuật sau của laser cần được đặc biệt quan tâm bao gồm: độ rộng vạch phổ, độ ổn định của bước sóng, độ sạch của phổ, độ ổn định công suất, chất lượng chùm tia của laser và cách ly quang học.

1.1.2.2. Máy quang phổ mini và kính lọc tạp quang

a) Máy quang phổ mini

Yếu tố thứ hai giúp thu gọn thiết bị thu phổ Raman đó là công nghệ chế tạo máy quang phổ mini. Nhu cầu của thị trường đối với các cảm biến quang học có sử dụng máy quang phổ mini ngày càng tăng. Nhiều nghiên cứu đã được thực hiện để phát triển thiết bị quang phổ mini. Trong đó có bốn hướng chính: một là tiểu hình hóa máy quang phổ sử dụng các phần tử khúc xạ, hai là sử dụng kính lọc sắc dải hẹp, ba là phổ biến đổi Fourier, và bốn là sử dụng thuật toán để tái lập thông tin phổ.

b) Kính lọc tạp quang

Công nghệ chế tạo kính lọc sắc holographic, giao thoa màng mỏng cũng có vai trò rất lớn trong việc làm nhỏ gọn thiết bị thu phổ Raman. Thay vì phải dùng máy đơn sắc, máy quang phổ hai hoặc ba tầng để loại bỏ nền tạp quang, nay chỉ cần một miếng kính nhỏ đặt trên đường quang của hệ.

1.1.2.3 Các loại đầu dò Raman

Một trong các yếu tố quan trọng khi thiết kế và làm lên sự thành công của thiết bị Raman cầm tay đó là sự thuận tiện cho người sử dụng cho hoạt động nghiệp vụ của mình. Đầu dò được thiết kế để thuận tiện việc đo mẫu ở các dạng lỏng, rắn, bột ... một số trường hợp còn phải thuận tiện thao tác cho kỹ thuật viên mặc đồ bảo hộ, phòng hóa.

1.2. Tăng cường tán xạ Raman bề mặt SERS

Hiện tượng tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS) trên bề mặt kim loại được phát hiện lần đầu tiên từ những năm 1970 bởi nhóm nghiên cứu của Fleischman. Có hai cơ chế chính tạo lên sự tăng cường tín hiệu tán xạ Raman bề mặt đang được công nhận rộng rãi hiện nay đó là cơ chế điện từ (EM) và cơ chế hóa học (CM) trong đó cơ chế điện từ là chủ đạo.

Hướng nghiên cứu chế tạo đế SERS chất lượng cao, đại trà cho các phân tích thông thường ở trong các phòng thí nghiệm cũng như trên hiện trường đang được quan tâm trong những năm gần đây là SERS trên nền vật liệu lai nano kim loại/silic. Tận dụng được những ưu thế của công nghệ silicon các đế SERS loại này có hai ưu điểm nổi trội đó là độ lặp lại cao và hệ số tăng cường tán xạ Raman lớn.

Mặc dù đế SERS trên nền vật liệu kim loại/ silic có nhiều đặc tính ưu việt, và đã được nghiên cứu phát triển trong thời gian tương đối lâu như đã trình bày ở trên. Tuy vậy, vẫn còn cần tiếp tục có những nghiên cứu trong phương pháp chế tạo nhằm tạo ra các đế SERS giá thành rẻ, và nâng cao tính năng hơn nữa. Một trong các phương pháp để nâng cao tín hiệu tán xạ Raman trên đế SERS kim loại/ silic đó là triệt tiêu kênh tán xạ vào mod dẫn sóng.

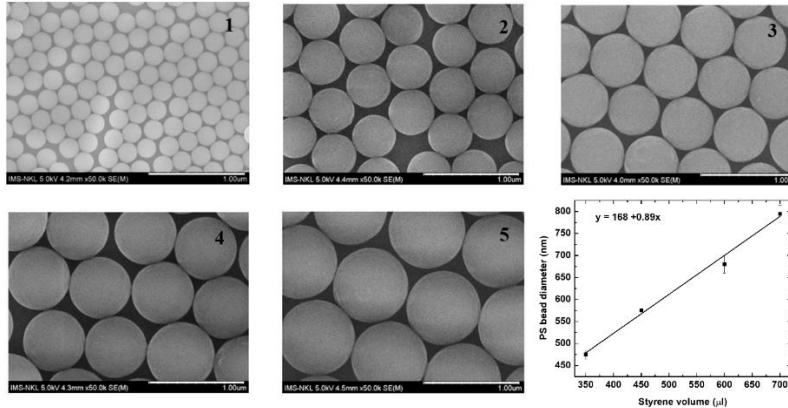
CHƯƠNG 2. TỔNG HỢP HẠT POLYSTYREN VÀ CHẾ TẠO MÀNG ĐƠN LỚP HẠT PS CÓ CẤU TRÚC TUẦN HOÀN

Chương này của luận án trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo hạt vi cầu polystyrene (PS) có độ đồng đều cao và kích thước thay đổi, điều khiển được trong khoảng 200 đến 1000 nm. Các nghiên cứu sử dụng các hạt vi cầu PS này để chế tạo màng đơn lớp xếp chặt và các cấu trúc tuần hoàn phục vụ nghiên cứu chế tạo đế SERS cũng được đề cập tới. Đây là một trong những mục tiêu chính của luận án này. Trước khi đi vào chi tiết việc chế tạo hạt vi cầu PS và màng đơn lớp, các phương pháp chế tạo đế SERS dựa trên hạt vi cầu cũng được nghiên cứu tổng quan và trình bày sau đây.

2.1. Tổng hợp hạt vi cầu polystyrene

Trong luận án này, phương pháp trùng hợp nhũ tương (emulsion polymerization) được sử dụng để chế tạo các hạt vi cầu PS. Phương pháp này đơn giản dễ thực hiện, chỉ yêu cầu một số dụng cụ cơ bản để chế tạo ra các hạt vi cầu đơn phân tán, chất lượng cao, kích thước điều khiển được.

Hạt vi cầu PS được tạo ra trong quá trình trùng hợp nhũ tương của styrene trong dung dịch natri lauryl sunfat (SDS), kali persunfat (KPS) và ethanol với vai trò lần lượt là chất tạo nhũ tương, chất khơi mào phản ứng và môi trường khuếch tán.



Hình 2.3. Ảnh của các hạt PS chế tạo được và đồ thị kích thước của hạt PS phụ thuộc vào thể tích styrene cho vào phản ứng.

Kích thước của hạt PS được kiểm soát thông qua lượng styrene cho vào phản ứng. Để thu được hạt PS chất lượng cao, đơn phân tán, có hình dạng gần như là hình cầu và có độ đồng đều cao, lượng kali persunfat và natri lauryl sunfat trong mỗi 70 ml dung dịch còn ethanol được xác định theo công thức sau:

$$W = W_0(V / 4.5)$$

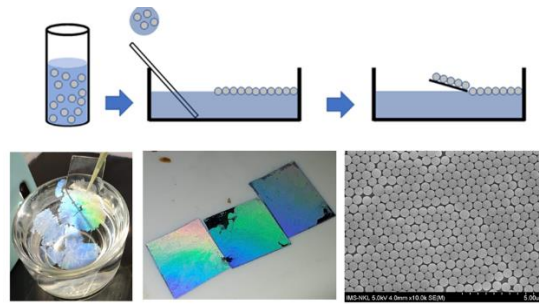
trong đó W và W_0 lần lượt là khối lượng của kali persunfat và natri lauryl sunfat đo bằng gram và V là thể tích styren (đo bằng mililit) cho vào phản ứng.

. Các hạt PS có kích thước trong khoảng từ 200 – 1000 nm có thể dễ dàng tổng hợp được theo phương pháp này. Chất lượng của các hạt PS có thể dễ dàng thấy được trên các ảnh SEM (Hình 2.3). Độ lệch chuẩn của đường kính của các hạt đã tổng hợp được nhỏ hơn 5%. Kích thước của hạt phụ thuộc tuyến tính vào lượng styrene cho vào phản ứng (đồ thị trong Hình 2.3). Tính chất này có thể được sử dụng để thay đổi kích thước hạt PS tối ưu cho từng ứng dụng, như là tối ưu để SERS cho các bước sóng laser kích khác nhau.

2.2. Chế tạo màng đơn lớp hạt polystyren xếp chặt và các cấu trúc tuần hoàn cao

2.2.1. Tạo màng hạt polystyren đơn lớp xếp chặt

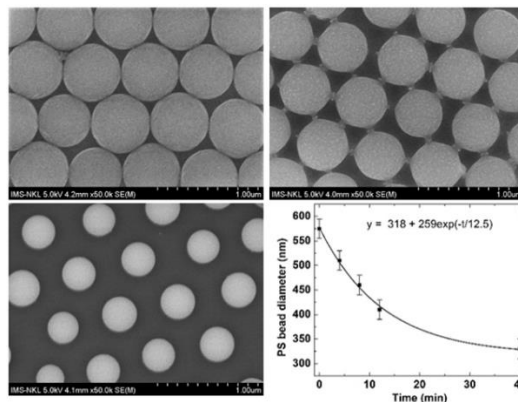
Màng đơn lớp xếp chặt của các hạt vi cầu có nhiều vai trò và ứng dụng như đã nêu ở trên. Nhiều phương pháp chế tạo màng này đã được nghiên cứu và phát triển ví dụ như là phủ quay, phương pháp Langmuir-Blodgett, phương pháp thả - vớt. Trong đó phương pháp thả-vớt tương đối đơn giản, không đòi hỏi dụng cụ đặc biệt, tạo được diện tích mẫu lớn như minh họa trên Hình 2.4.



Hình 2.4. Sơ đồ quy trình chế tạo màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS

2.2.2. Tạo các cấu trúc tuần hoàn sử dụng hạt vi cầu bằng kỹ thuật ăn mòn oxygen plasma

Trong nghiên cứu này, khoảng cách giữa các hạt PS trên màng đơn lớp xếp chặt được điều chỉnh trong plasma oxy áp suất thấp. Các thông số quy trình được tối ưu hóa là áp suất 0,5 mbar, công suất RF 240W và tốc độ dòng oxy 200 sccm. Trong điều kiện này, đường kính của các hạt giảm nhẹ bằng cách ăn mòn đồng nhất trên toàn bộ diện tích bề mặt của hạt trong khi vẫn giữ được dạng hình cầu. Hình 2.6 a) -c) là hình ảnh SEM của màng đơn lớp xếp chặt hạt PS sau 0, 4 và 40 phút ăn mòn trong plasma oxy tương ứng. Trong mười phút đầu tiên, tốc độ ăn mòn gần như tuyến tính đạt khoảng 14 nm mỗi phút. Các hạt giảm đường kính ban đầu từ 574 nm xuống 510 nm sau khi được ăn mòn trong 4 phút; đến 410 nm sau 12 phút. Tỷ lệ ăn mòn này là vừa phải, cho phép kiểm soát chính xác độ rộng của khe hở. Tuy nhiên, khi thời gian ăn mòn được tăng thêm, tốc độ ăn mòn trở nên chậm hơn theo cấp số nhân (Hình 2.6d). Điều này có thể là do sự tích tụ điện tích trên các hạt PS. Một hàng rào điện thế ngăn các ion oxy tương tác với các hạt PS, do đó làm chậm tốc độ ăn mòn. Như thể hiện trong Hình 2.6d, các điểm dữ liệu thực nghiệm khớp với một hàm số mũ nghịch biến.



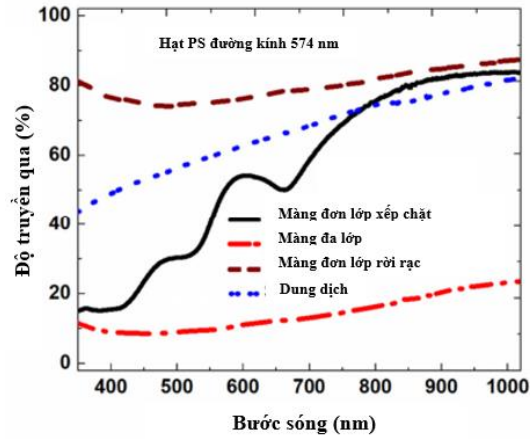
Hình 2.6. a)-c) Ảnh SEM của màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS đường kính 574 nm sau 0, 4 và 40 phút ăn mòn trong plasma oxy tương ứng; d) Đồ thị quy luật thay đổi đường kính hạt PS theo thời gian ăn mòn.

2.3. Xây dựng phương pháp xác định kích thước hạt PS bằng phổ truyền qua

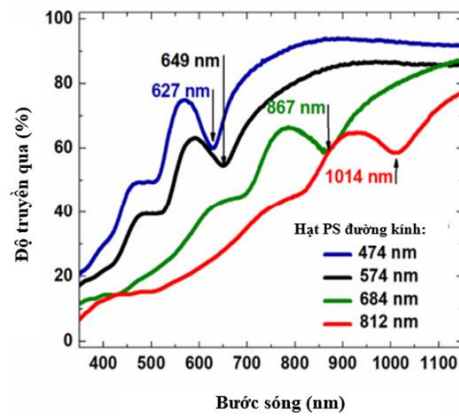
2.3.1. Phổ truyền qua của màng đơn lớp các hạt vi cầu polystyrene xếp chặt

Kết quả đo phổ truyền qua đối với hạt vi cầu PS 574 nm được thể hiện trên Hình 2.7. Trong khi các đường nét đứt là trơn và không có vị trí đặc biệt thì đối với đường biểu diễn phổ của màng đơn lớp xếp chặt xuất hiện cực tiểu. Vị trí cực tiểu này dịch chuyển về phía bước sóng dài khi kích thước của hạt vi cầu PS tăng lên (Hình 2.8). Các công trình lý thuyết chỉ ra rằng đối với một màng đơn lớp xếp chặt các hạt vi cầu PS lý tưởng (

$\varepsilon_{sphere} = 2,56$), vị trí của các cực tiểu trong phổ truyền qua xuất hiện tại bước sóng sao cho tham số $Z = (\sqrt{3}d) / 2\lambda$ thỏa mãn các điều kiện $Z = 0.71, 0.85, 1.00, 1.34, 1.55$.



Hình 2.7. Phổ truyền qua của màng đơn lớp không xếp chặt (đường màu nâu); dung dịch hạt PS (đường màu xanh); màng đơn lớp xếp chặt (đường màu đen); màng đa lớp hạt không trật tự.

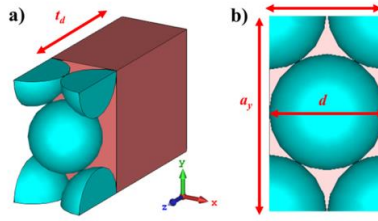


Hình 2.8. Phổ truyền qua của màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS các kích thước: hạt PS 477 nm-màu xanh da trời; PS 574 nm-màu đen; PS 684 nm-màu xanh lá cây; PS 812 nm-màu đỏ.

2.3.2. Mô hình mô phỏng màng polystyren đơn lớp xếp chặt

Để tính toán chúng tôi sử dụng phương pháp FDTD trong phần mềm mô phỏng CST để mô phỏng phổ truyền qua của màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS. Cấu trúc của mô hình được mô phỏng là màng đơn lớp xếp chặt các hạt điện môi với hằng số điện môi ε_{sphere} trên đế điện môi với hằng số điện môi ε_{sub} . Như thể hiện trên Hình 2.9a lớp đầu tiên của ô đơn vị cơ sở gồm một hạt cầu với đường kính d tiếp xúc với các phần tử của hạt cầu ở các góc, lớp thứ hai của ô đơn vị là đế điện môi với bề dày là t_d .

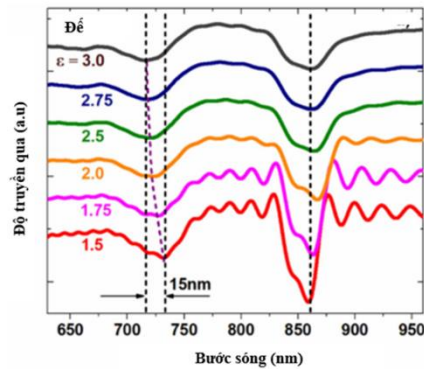
Sóng điện từ tới có phương vuông góc với bề mặt của cấu trúc. Thành phần điện trường và từ trường của sóng điện từ hướng dọc theo trục Oy và Ox tương ứng. Nguồn phát và nguồn thu được đặt hai bên của cấu trúc dọc theo trục Oz để đo các tham số tán xạ truyền qua $S_{21}(\omega)$ của sóng điện từ khi tương tác với màng đơn lớp hạt vi cầu PS và đế điện môi. Sau đó độ truyền qua (T) được xác định bởi biểu thức: $T(\omega) = |S_{21}(\omega)|$.



Hình 2.9. Ô đơn vị cơ sở để tính toán của màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS trên đế điện môi: a) góc nhìn phối cảnh; b) góc nhìn từ trên xuống.

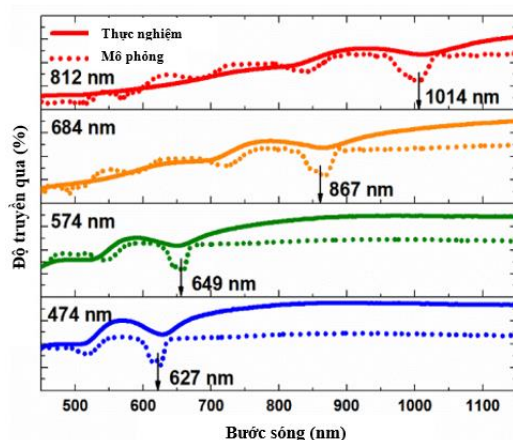
2.3.3. Kết quả mô phỏng phổ truyền qua của màng polystyren đơn lớp xếp chặt

Hình 2.10 thể hiện kết quả tính toán phổ truyền qua khi hằng số điện môi của đế thay đổi trong khoảng từ 1.5 đến 3. Dải hằng số điện môi này bao phủ toàn bộ các chế độ thủy tinh điện hình hiện nay. Khi hằng số điện môi của đế thay đổi trong khoảng từ 1.5 đến 3, vị trí của cực tiểu đầu tiên ($Z = 0.7$) gần như không thay đổi trong khi đó vị trí của cực tiểu thứ hai ($Z = 0.85$) bị dịch xanh (15 nm).



Hình 2.10. Kết quả tính toán phổ truyền qua của màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS đường kính 701 nm trên đế điện môi với hằng số điện môi của hạt vi cầu PS là $\epsilon_{sphere} = 2.25$ và hằng số điện môi của đế thay đổi trong khoảng từ 1.5 đến 3.

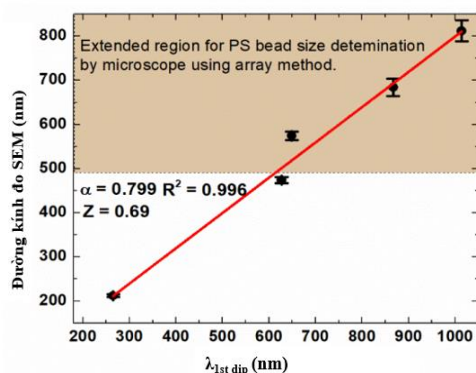
Kết quả mô phỏng phổ truyền qua của màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS trên đế thủy tinh được so sánh với kết quả thực nghiệm và thể hiện trên Hình 2.12. Các đường mô phỏng đều xuất hiện vị trí cực tiểu tại vị trí bước sóng trùng với vị trí cực tiểu của các đường thực nghiệm. Do các màng hạt vi cầu PS thực nghiệm không phải là các tinh thể photonic 2D lý tưởng nên độ che phủ thấp hơn các màng hạt lý tưởng dùng trong tính toán dẫn đến độ truyền qua thực nghiệm sẽ lớn hơn độ truyền qua mô phỏng. Ngoài ra vì sự không hoàn hảo của các màng đơn lớp hạt vi cầu PS thực nghiệm nên các cực tiểu gần như biến mất trên phổ truyền qua. Chỉ có cực tiểu đầu tiên ($Z = 0.7$) là còn có thể nhận thấy trên phổ truyền qua.



Hình 2.12. Phổ truyền qua của màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS: đường nét liền là kết quả thực nghiệm và đường nét đứt là kết quả mô phỏng. Tham số mô phỏng là $\varepsilon_{\text{sphere}} = 2.25(n=1.5)$ và $\varepsilon_{\text{matrix}} = 1.52(n=1.5)$, đường kính của hạt vi cầu PS là: 507, 525, 701 và 820 nm.

2.3.4. Kết quả thực nghiệm

Mối liên hệ giữa đường kính hạt vi cầu PS và bước sóng vị trí cực tiểu trên phổ truyền qua của màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS được thể hiện trên Hình 2.13. Những điểm dữ liệu này được khớp bằng hàm tuyến tính đơn giản với hệ số góc là 0.799. Tham số Z tính theo hệ số góc của đồ thị là $Z = 0.69$, giá trị này phù hợp với giá trị lý thuyết là $Z = 0.7$. Kết quả này xác nhận sự đúng đắn của mô hình lý thuyết.



Hình 2.13. Đồ thị biểu diễn đường kính hạt vi cầu PS theo bước sóng vị trí của cực tiểu trong phổ truyền qua. Tham số Z xác định theo đường dốc của đồ thị bằng $Z = 0.69$, phù hợp với giá trị lý thuyết $Z = 0.7$ được sử dụng trong mô phỏng.

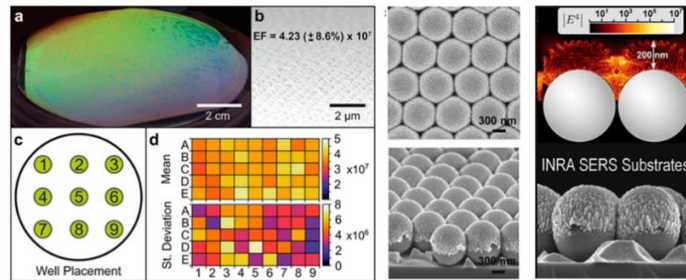
CHƯƠNG 3. TỐI ƯU HIỆU SUẤT ĐỂ SERS CẤU TRÚC MFON

Chương này trình bày xác kết quả nghiên cứu của nghiên cứu sinh về chế tạo, tối ưu hóa và nâng cao hiệu suất của đế SERS có cấu trúc MFON bằng cách triệt tiêu kênh suy hao tín hiệu vào đế.

3.1. Tính chất quang học của cấu trúc MFON

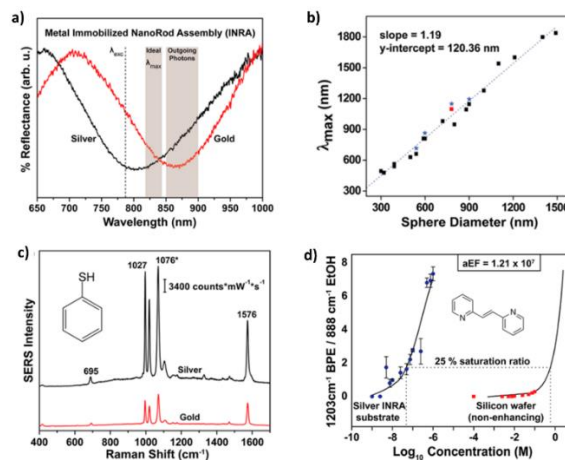
3.1.1 Hiệu ứng tăng cường tán xạ Raman bề mặt SERS trên cấu trúc MFON

Greeneltch và đồng nghiệp đã minh chứng khả năng nâng quy mô chế tạo để SERS cấu trúc MFON, và khảo sát đánh giá tính năng tăng cường tán xạ Raman bề mặt trên diện tích lớn. Như thấy trên Hình 3.1, cấu trúc MFON có thể được chế tạo trên diện tích lớn có kích thước bằng với phiến silic thương mại đường kính 10 cm. Hệ số tăng cường tán xạ Raman EF được khảo sát bằng thực nghiệm tại 9 vị trí các nhau trên phiến. Tại mỗi vị trí, tín hiệu tán xạ Raman của ethanolic benzenethiol được đo theo năm hàng từ A đến E, mỗi hàng gồm 10 điểm đo. Giá trị trung bình của hệ số tăng cường EF và độ lệch chuẩn được biểu diễn trên Hình 3.1d. Trên toàn phiến hệ số tăng cường $EF = 4.23(\pm 8.6\%) \times 10^7$.



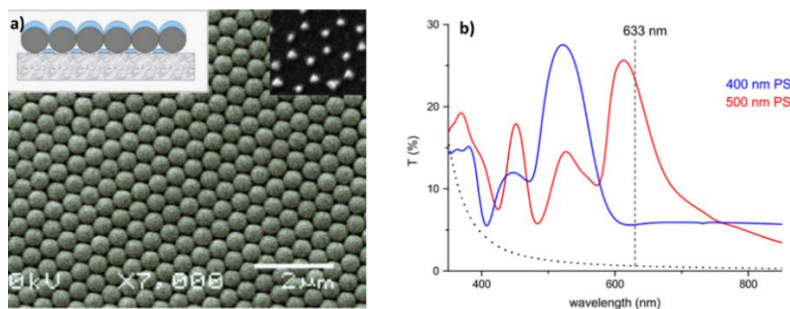
Hình 3.1. Chế tạo để SERS cấu trúc MFON có độ đồng đều cao trên phiến silic, phân bố trường gần và các hot-spot.

Phổ phản xạ khuếch tán của cấu trúc MFON có vùng cực tiểu tương ứng với cộng hưởng plasmon bề mặt LSPR. Bước sóng cộng hưởng LSPR của cấu trúc này phụ thuộc vào kích thước của hạt vi cầu được sử dụng. Thông qua việc thay đổi kích thước của hạt vi cầu, ta có thể điều chỉnh bước sóng cộng hưởng trong dải khá rộng tại 330 nm (hạt vi cầu 160 nm) đến 1838 nm (hạt vi cầu 1490 nm) như trên Hình 3.2b.



Hình 3.2 Tối ưu để SERS cấu trúc MFON cho các bước sóng laser kích khác nhau.

3.1.2. Phổ truyền qua dị thường của cấu trúc MFON



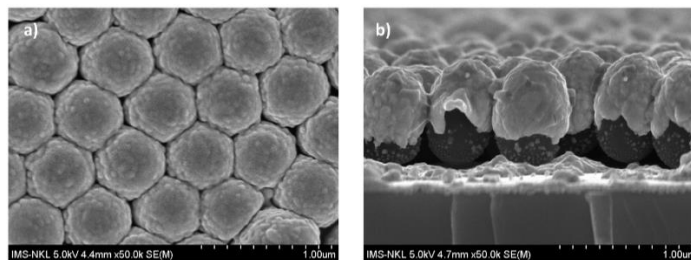
Hình 3.4 Ảnh SEM và mô hình của cấu trúc MFON, phổ truyền qua dị thường của cấu trúc MFON.

Phổ truyền qua dị thường của cấu trúc MFON được phát hiện bởi Farcau và cộng sự. Hình 3.4b là phổ truyền qua của cấu trúc MFON phủ bạc trên các hạt PS có kích thước 400 và 500 nm (tương ứng với đường màu xanh và màu đỏ trên Hình 3.4b). So với phổ truyền qua của lớp bạc cùng độ dày (đường đứt nét) thì rõ ràng có những đỉnh phổ truyền qua khác biệt rõ ràng. Vị trí của đỉnh phổ truyền qua phụ thuộc vào kích thước của hạt PS. Hiện tượng ánh sáng truyền qua dị thường của cấu trúc MFON tương tự như hiện tượng ánh sáng truyền qua mảng các lỗ có kích thước nhỏ hơn bước sóng trên tấm kim loại – EOT.

3.2. Chế tạo và khảo sát đặc trưng của đế SERS cấu trúc MFON

3.2.1. Chế tạo đế SERS cấu trúc MFON

Các màng đơn lớp xếp chặt từ các hạt polystyrene 212 ± 3 , 477 ± 7 , 574 ± 10 , 684 ± 20 , and 812 ± 24 nm sau khi được bẫy và dồn chặt trên mặt nước (như đã trình bày ở chương 2), được vớt lên miếng silic sạch và miếng silic đã được phủ bạc. Sau khi được để khô tự nhiên, một lớp bạc với độ dày 200 nm được phủ lên chúng bằng phương pháp bốc bay chùm điện tử. Độ dày này của lớp bạc được lựa chọn phù hợp với kết quả nghiên cứu tối ưu của tác giả Zao Yi và đồng nghiệp, hơn nữa là để đảm bảo chặn hết phổ nền của lớp hạt vi cầu PS. Lớp bạc được bốc bay bằng máy bốc bay chùm điện tử Leybold Univex 400, tại chân không 5×10^{-6} Torr và tốc độ bốc bay 5 Å/s. Độ dày của lớp màng kim loại được kiểm soát thông qua cảm biến thạch anh.

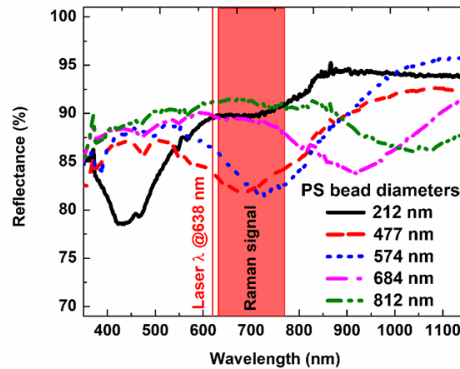


Hình 3.5. Ảnh SEM mặt cắt ngang của đế SERS cấu trúc MFON trên lớp nền kim loại.

3.2.2. Khảo sát tính chất quang và khả năng tăng cường tán xạ Raman của đế SERS cấu trúc MFON

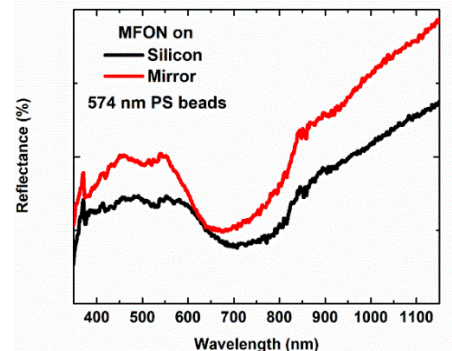
Để nghiên cứu tính chất quang học của đế SERS cấu trúc MFON chế tạo được chúng tôi đo phổ phản xạ của đế SERS cấu trúc MFON với các kích thước hạt PS khác nhau trên silic. Không giống như phổ phản xạ của

lớp màng bạc trên đế phẳng, trên phổ phản xạ của đế cấu trúc MFON trên silic xuất hiện những hõm rộng. Bước sóng vị trí của hõm xác định theo kích thước của hạt PS và có thể điều chỉnh từ vùng ánh sáng nhìn thấy đến hồng ngoại. Những hõm này có liên hệ với cộng hưởng plasmon bề mặt phụ thuộc vào kích thước của hạt PS.



Hình 3.6. Phổ phản xạ của đế SERS cấu trúc MFON trên silic

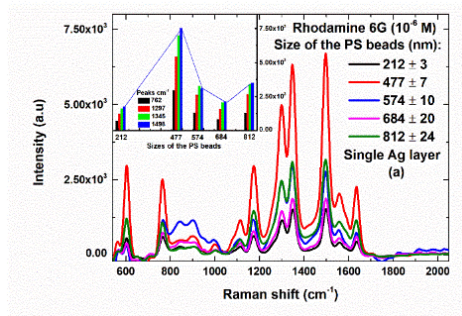
Hình 3.7 trình bày phổ phản xạ ghi nhận được của MFON trên lớp nền kim và trên đế silic. Hai phổ phản xạ này gần như tương tự nhau, ngoại trừ phổ phản xạ của cấu trúc trên đế có lớp kim loại cao hơn phổ phản xạ của đế cấu trúc MFON trên silic và bước sóng vị trí hõm có sự dịch chuyển về vùng tím.



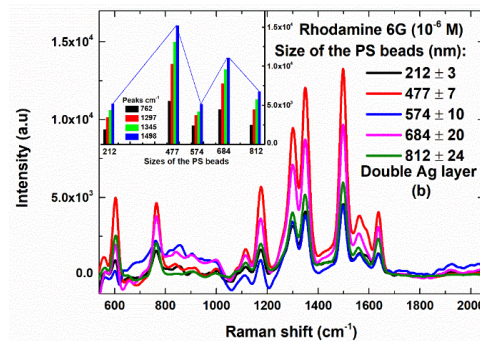
Hình 3.7. Phổ phản xạ của đế SERS cấu trúc MFON trên silic và trên lớp kim loại.

Hình 3.8 và Hình 3.9 trình bày kết quả đo phổ Raman của dung dịch Rhodamine 6G nồng độ 10^{-6} M sử dụng các đế SERS cấu trúc MFON trên silic và trên lớp kim loại nền. Cường độ các đỉnh Raman của Rhodamine 6G tăng lên và đạt cực đại khi đường kính hạt PS tăng từ 212 đến 477 nm. Tiếp tục tăng kích thước hạt PS thì cường độ các đỉnh Raman của Rhodamine 6G lại giảm. Xu hướng thay đổi này có thể hiểu được từ cơ chế điện từ của hiệu ứng SERS. Theo cơ chế điện từ hiệu ứng tăng cường sẽ mạnh nhất khi bước sóng cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ nằm trong vùng giữa bước sóng của nguồn laser và bước sóng của photon tán xạ Raman. Như thể hiện trên Hình 3.6 bước sóng của nguồn laser kích thích là 638 nm được đánh dấu bằng đường thẳng đứng màu đỏ và các bước sóng của tán xạ Raman Stokes và được đánh dấu là dải hình chữ nhật màu đỏ tương ứng. Bước sóng tại vị trí hõm trên phổ phản xạ của đế SERS cấu trúc MFON dịch chuyển về phía sóng dài từ vùng xanh sang vùng hồng ngoại khi đường kính hạt thay đổi từ 212 đến 812 nm. Đối với đế SERS cấu trúc MFON được chế tạo dựa trên hạt PS đường kính 477 nm, bước sóng cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ và bước sóng tán xạ thỏa mãn

điều kiện tăng cường cực đại đã phân tích ở trên. Do đó để SERS dựa trên hạt PS đường kính 477 nm đạt hiệu suất tăng cường mạnh nhất. Kết quả này phù hợp với những công bố bởi Greeneltch và Yi.

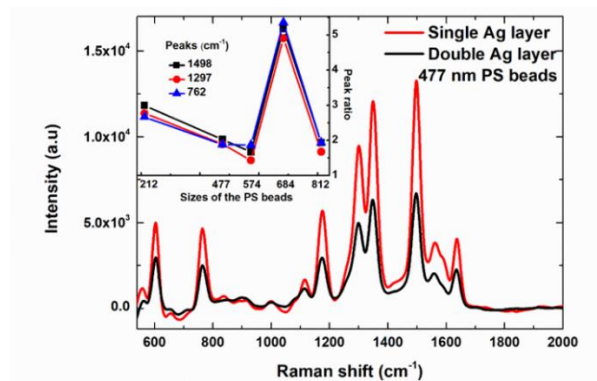


Hình 3.8. Kết quả đo SERS của Rhodamine nồng độ 10^{-6} M sử dụng để cấu trúc MFON trên silic



Hình 3.9. Kết quả đo SERS của Rhodamine nồng độ 10^{-6} M sử dụng để cấu trúc MFON trên lớp kim loại nền.

Hình 3.10 biểu diễn phổ Raman của Rhodamine 6G trên các đế SERS cấu trúc MFON chế tạo từ hạt PS 477 nm trên silic và trên lớp kim loại nền. Ảnh hưởng của lớp nền kim loại đến hiệu suất của đế SERS cấu trúc MFON có thể nhận thấy rõ ràng. Cường độ của các đỉnh Raman trong vùng từ 500 đến 1800 cm^{-1} được tăng lên gấp đôi. Hiệu ứng này cũng quan sát thấy đối với các đế SERS chế tạo từ các hạt PS kích thước khác như thể hiện trên hình bên trong của Hình 3.9. Như vậy lớp kim loại nền cải thiện hiệu suất tăng cường tín hiệu Raman cỡ vài lần trong dải kích thước hạt PS từ 200 – 800 nm.



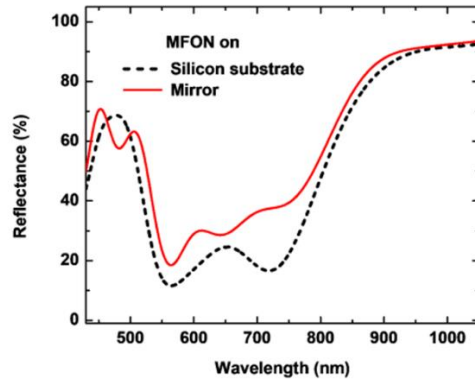
Hình 3.10. Phổ Raman của Rhodamine 6G nồng độ 10^{-6} M trên đế SERS cấu trúc MFON với đường kính hạt PS là 477 nm: đường màu đen để trên silic; đường màu đỏ để trên lớp kim loại nền. Hình nhỏ phía trên bên trái là tỷ lệ cường độ các đỉnh Raman của R6G trên các đế cấu trúc MFON khác nhau.

3.3. Mô phỏng tính chất quang của cấu trúc MFON

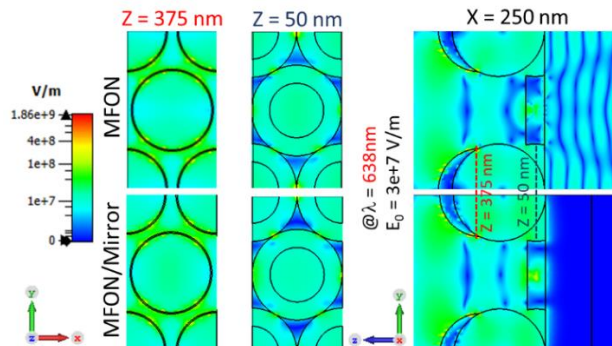
Để nghiên cứu ảnh hưởng của lớp kim loại nền đến cấu trúc MFON chúng tôi đã thực hiện mô phỏng phổ phản xạ và phân bố điện trường trong cấu trúc MFON trên silic và trên lớp kim loại nền bằng phương pháp 3D FTDT sử dụng phần mềm mô phỏng thương mại CST. Phổ phản xạ mô phỏng được tiếp tục xử lý bằng bộ lọc biến đổi Fourier nhanh (FFT) để loại bỏ các thành phần tần số cao.

Kết quả mô phỏng phổ phản xạ của cấu trúc MFON được trình bày trên Hình 3.12: đường nét đứt màu đen là phổ phản xạ của cấu trúc MFON trên silic và đường nét liền màu đỏ là phổ phản xạ của cấu trúc MFON trên lớp kim loại nền. Phổ mô phỏng lặp lại một cách định tính các kết quả thực nghiệm được thể hiện trong Hình 3.7. Lớp bạc dưới cùng được ngăn cách với chòm bạc bởi một màng đơn lớp xếp chặt các hạt PS 500 nm. Tuy nhiên, nó vẫn có thể ảnh hưởng và làm tăng đáng kể độ phản xạ của cấu trúc MFON trong vùng cộng hưởng.

Khi nghiên cứu phổ phản xạ của cấu trúc MFON trên đế silic và trên lớp kim loại, quan sát thấy rằng lớp kim loại làm cho độ phản xạ cao hơn đáng kể ở vùng hõm, bước sóng dài hơn bị ảnh hưởng nhiều hơn Hình 3.12. Ảnh hưởng bất đối xứng bước sóng này của lớp gương kim loại hoạt động có lợi cho phép đo SERS tán xạ ngược.



Hình 3.12. Kết quả mô phỏng bằng phần mềm CST phổ phản xạ của cấu trúc MFON trên silic và trên lớp kim loại. Tham số được sử dụng để mô phỏng như sau: đường kính của hạt PS $d = 500\text{nm}$, bề dày màng bạc $t_s = 100\text{nm}$ và bề dày của đế là $t_d = 500\text{nm}$. Hằng số điện môi của hạt cầu PS (ϵ_p) và của silic (ϵ_s) thay đổi theo tần số ánh sáng trong vùng quang học được trích xuất trực tiếp từ kết quả thực nghiệm được công bố.



Hình 3.13. Kết quả mô phỏng phân bố điện trường trên cấu trúc MFON trên silic và trên lớp kim loại nền. Lớp kim loại nền làm thay đổi phân bố trường địa phương của cấu trúc MFON. Nó ngăn cản trường xuyên vào trong đế.

Hình 3.13 cho thấy sự phân bố điện trường được mô phỏng bằng CST trong cấu trúc MFON trên silic và trong cấu trúc MFON trên lớp kim loại. Các hình ảnh nhìn từ trên xuống cho thấy các điểm nóng nơi có điện trường tập trung cao nằm ở phần tiếp giáp giữa các hạt vi cầu. Điện trường tăng gần 100 lần đối với cấu trúc MFON trên đế silic. Chuyển đổi sang hệ số tăng cường SERS ($EF = \left(\frac{E}{E_0}\right)^2$), chúng tôi nhận được EF cỡ 10^8 . Bên cạnh đó, lớp kim loại nền làm thay đổi phân bố của trường địa phương trên cấu trúc MFON trên lớp kim loại nền.

Góc nhìn bên cho thấy nhiều vị trí hơn của các điểm nóng. Chúng xuất hiện ở vành của các nắp bạc, ở đáy của hạt cầu, giữa các hạt vi cầu và tam giác bạc. Có thể thấy rõ rằng lớp phủ kim loại không làm thay đổi mô hình của trường. Nó giúp tập trung hơn nữa điện trường tại các điểm nóng. Ngoài ra, lớp kim loại gương ngăn trường rò rỉ vào trong đế, giải thích sự gia tăng độ phản xạ của cấu trúc MFON trên lớp kim loại.

CHƯƠNG 4. XÂY DỰNG THIẾT BỊ ĐO PHỔ RAMAN XÁCH TAY

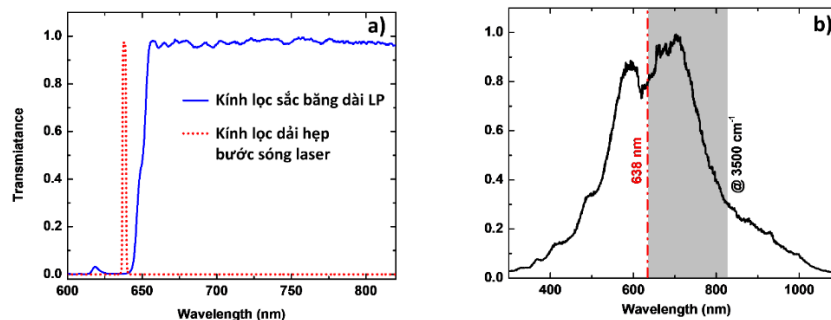
Chương này trình bày các kết quả nghiên cứu, các giải pháp đã được ứng dụng trong xây dựng thiết bị quang phổ Raman xách tay trong thời gian nghiên cứu sinh thực hiện luận án. Trong đó, nội dung tập trung trình bày chi tiết về thiết kế, cấu tạo của thiết bị và các kỹ thuật giúp nâng cao chất lượng tín hiệu như là thuật toán lọc nhiễu, loại bỏ nền huỳnh quang, thuật toán nhận biết phổ tự động, kỹ thuật đo mẫu ngẫu nhiên.

4.2. Xây dựng hệ đo phổ Raman xách tay

4.2.1. Hệ đo phổ Raman xách tay sử dụng laser kích 638 nm

Laser diode ổn định tần số sử dụng cách tử hologram khối (VHG) của hãng Ondax được sử dụng làm nguồn ánh sáng đơn sắc kích thích phổ tán xạ Raman. Kích thước của laser tương đối nhỏ gọn ($25,4 \text{ mm} \times 76,2 \text{ mm}$), tương đối dễ dàng tích hợp cho các thiết bị xách tay. Bước sóng phát của laser được ổn định tại 638 nm, độ rộng phổ 0.05 nm.

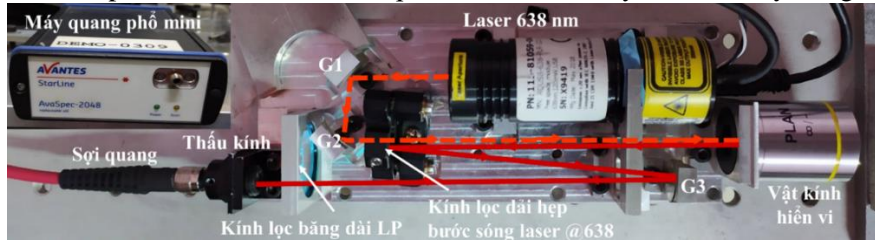
Hình 4.3b) biểu diễn đường cong nhạy phổ của máy quang phổ mini Avantes được sẽ được tích hợp thành máy đo phổ Raman. Bước sóng ánh sáng kích 638 nm được lựa chọn để giảm phong nền huỳnh quang, và vẫn đảm bảo tín hiệu tán xạ Raman nằm trong vùng nhạy phổ cực đại của máy quang phổ.



Hình 4.3. a) Phổ truyền qua của kính lọc tạp quang dải hẹp và băng dài LP b) Phổ độ nhạy của máy quang phổ mini.

Từ các thông số nêu trên của các cấu kiện quang được lựa chọn, có thể thấy rằng thiết bị đo phổ Raman được xây dựng sẽ đảm bảo đo hiệu quả trong dải đo từ 290 cm^{-1} đến 3500 cm^{-1} . Đây cũng là dải đo phổ biến của các thiết bị đo phổ Raman xách tay, và cũng đảm bảo đủ thông tin đặc trưng để có thể định danh được vật liệu.

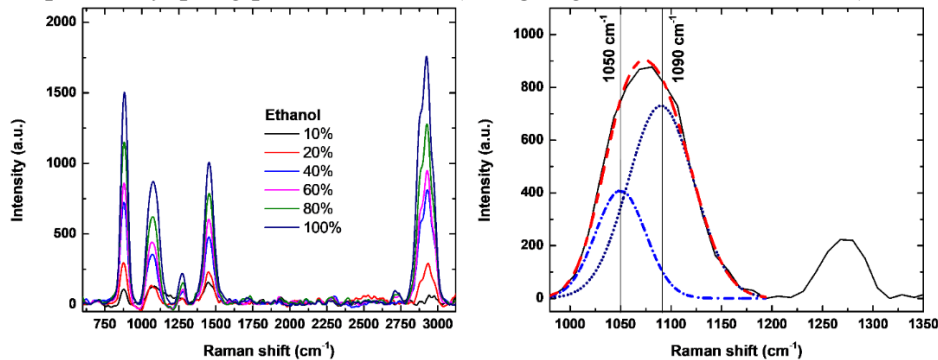
Hình 4.4 là ảnh chụp cấu tạo của thiết bị đo phổ Raman xách tay đã được xây dựng.



Hình 4.4. Ảnh chụp cấu tạo thiết bị đo phổ Raman xách tay sử dụng laser kích 638 nm.

4.2.2 Khảo sát đánh giá máy hoạt động của máy đo phổ Raman xách tay thử nghiệm

Thiết bị được thử nghiệm bằng cách đo phổ tán xạ Raman của cồn ethanole ở các nồng độ khác nhau. Hình 4.7 là phổ Raman của cồn ở các nồng độ từ 10% đến 100%. Kết quả thu được khá tương đồng với các công bố khác, tuy nhiên độ phân giải phổ còn kém. Thiết bị chưa phân giải được hoàn toàn hai vạch 1055 cm^{-1} và 1090 cm^{-1} khi nhìn bằng mắt. Khi phân tích kỹ hơn bằng phổ vùng 1000 cm^{-1} có thể thấy bằng phổ này là chồng chập của hai vạch phổ tại vị trí 1050 cm^{-1} và 1090 cm^{-1} . Độ phân giải phổ cỡ 40 cm^{-1} của thiết bị phù hợp và quyết định bởi độ phân giải thấp của máy quang phổ mini 1,2 nm (tương ứng với 19 cm^{-1} tại 900 nm) được sử dụng.

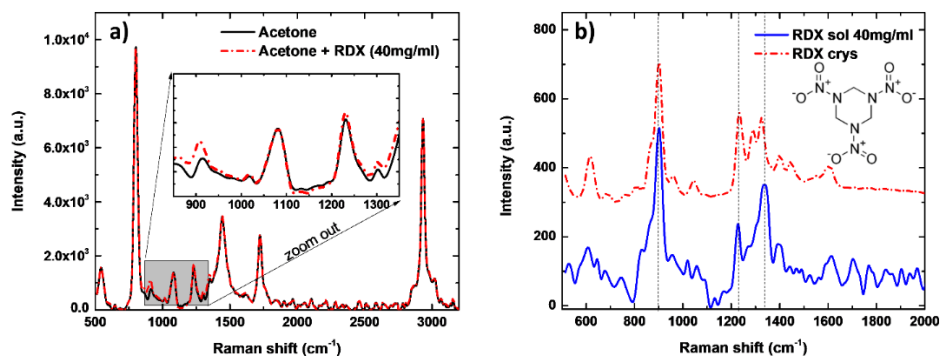


Hình 4.7. Phổ Raman của cồn ethanole tại các nồng độ khác nhau

Ngưỡng nhạy của thiết bị với thuốc nổ RDX cũng được thử nghiệm. Bột thuốc nổ RDX có độ tinh khiết cao được pha loãng trong dung môi acetone và xác định nồng độ nhỏ nhất vẫn xác định được phổ Raman đặc trưng của RDX. Hình 4.9a biểu diễn phổ tán xạ Raman của acetone và acetone có pha thêm RDX (40 mg/ml). Nhìn qua thì hai phổ gần như giống nhau, tuy nhiên khi phóng đại (zoom) vào dải phổ $900 - 1400\text{ cm}^{-1}$ thì vẫn thấy những khác biệt nhỏ. Sau khi chuẩn hóa tín hiệu bằng phổ vùng 3000 cm^{-1} và trừ hai phổ cho nhau ta thu được đường phổ màu xanh đường nét liền như trên hình Hình 4.9b. Đường phổ này hoàn toàn trùng khớp với phổ Raman của tinh thể RDX (đường màu đỏ đứt nét). Phổ thể hiện rõ ràng các đỉnh phổ đặc trưng tại các vị trí: 1350 cm^{-1} (mode dao động đối xứng của nhóm NO_2); 1590 cm^{-1} (dao động bất đối xứng của nhóm NO_2); 1200 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} (mode dao động gập của nhóm C-H); 860 cm^{-1} , (mode dao động của nhóm C-N-C); 890 cm^{-1} (mode dao động xoắn của mạch vòng) phù hợp với cấu tạo của phân tử RDX và các công bố khác. Trên hình này ta cũng thấy rằng,

tại vùng số sóng 900 cm^{-1} hai đỉnh phổ 890 cm^{-1} và 860 cm^{-1} gần như bị chồng đè lên nhau do độ phân giải của thiết bị chưa cao, như đã trình bày ở trên.

Ở nồng độ 40 mg/ml các đỉnh phổ tán xạ mạnh vẫn còn rõ ràng tuy nhiên các đỉnh yếu hơn nằm lẫn trong nhiễu. Do đó nồng độ RDX này được xem là ngưỡng nhỏ nhất có thể xác định được.



Hình 4.9. Phổ Raman của thuốc nổ RDX: Đường không liền nét – phổ Raman của RDX tinh khiết; Đường liền nét – phổ Raman của RDX trong acetone (40mg/ml).

4.2.3 Thuật toán làm trơn phổ và loại nhiễu nền huỳnh quang

Phổ Raman thô được làm trơn bằng phương pháp Savitski – Golay. Phương pháp Savitski – Golay có ưu điểm vượt trội trong khả năng loại nhiễu mà ít làm dịch vị trí các đỉnh phổ, không làm biến dạng (mở rộng) đỉnh phổ.

Để hoàn toàn tự động hóa việc trừ nhiễu nền huỳnh quang, trong phần mềm phương pháp khớp hàm đa thức thích nghi đã được sử dụng. Sau mỗi lần khớp hàm đa thức với đường nền, phần mềm sẽ tự động so sánh, nếu giá trị của đường phổ lớn hơn đường đa thức thì sẽ được gán bằng với giá trị của đường đa thức. Sau đó quá trình khớp hàm lại được thực hiện lại với đường phổ đã được hiệu chỉnh. Bằng cách này, ảnh hưởng của đỉnh phổ lên đường khớp đa thức sẽ được giảm dần sau mỗi bước tương tác.

4.2.4 Thuật toán định danh phổ

Do sự đặc trưng của phổ tán xạ Raman của các chất khác nhau. Bằng cách so sánh, đối chiếu phổ Raman thu được với phổ trong thư viện phổ mẫu ta có thể định danh được chất đang đo. Việc đối chiếu này có thể được thực hiện một cách tự động thông qua các hàm đánh giá sự tương đồng của các phổ.

Hệ số tương quan là số đo của sự tương đồng giữa hai tín hiệu. Hệ số tương quan có giá trị trong khoảng $[0,1]$, hệ số tương quan càng lớn thì sự tương đồng càng cao. Khi so sánh với thư viện phổ, nếu hệ số tương quan lớn hơn giá trị ngưỡng đặt trước thì sẽ được gán tên của phổ đó trong thư viện. Giá trị ngưỡng của hệ số tương quan được xác định từ thực nghiệm.

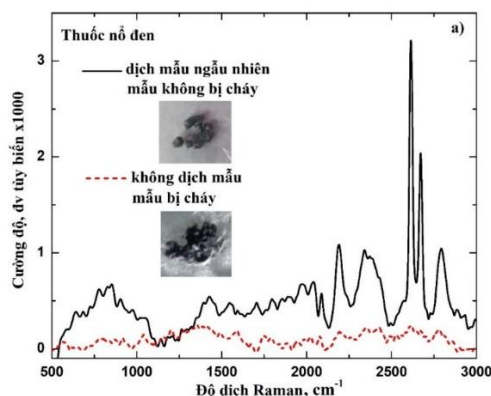
4.3. Kỹ thuật lấy mẫu phổ ngẫu nhiên

4.3.1. Hạn chế cháy, phá hủy mẫu khi đo phổ Raman

So với thiết bị đo phổ Raman trong phòng thí nghiệm, thiết bị xách tay thường có cảm biến quang chất lượng thấp hơn và không làm lạnh. Do đó cường độ của laser kích thường lớn hơn để bù lại chất lượng của tín

hiệu. Tuy nhiên, cường độ laser lớn đôi khi phá hủy mẫu, đặc biệt là các mẫu tối màu và các đế SERS do nhiệt ra tại điểm hội tụ của laser hoặc các quá trình phản ứng quang xúc tác.

Thiết bị quét và dịch mẫu mini là một bàn dịch chuyển XY nhỏ được gắn động cơ bước dịch chuyển liên tục theo các bước ngẫu nhiên khác nhau theo thời gian và theo chiều X,Y. Điểm hội tụ của laser vạch ra vết dịch đặc ngẫu nhiên trong diện tích (3×3 mm) của mẫu đo. Thiết bị này có thể dễ dàng tích hợp vào các hệ đo phổ Raman do không phải tác động vào cấu trúc bên trong của máy.

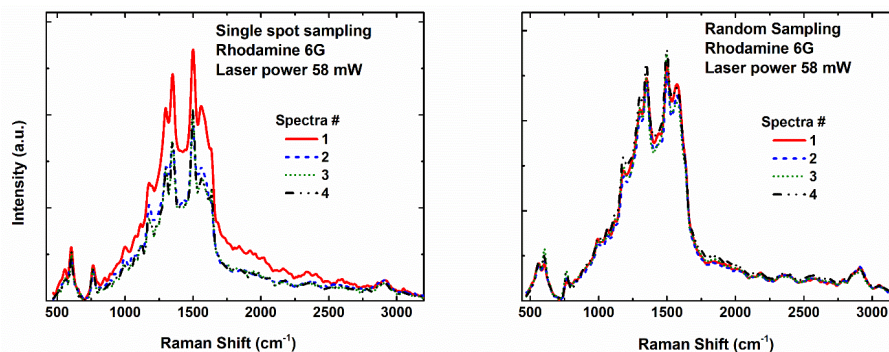


Hình 4.14. Phổ Raman của thuốc nổ đen đo được khi sử dụng bộ dịch mẫu ngẫu nhiên.

Modul dịch mẫu ngẫu nhiên một mặt hoạt động khá hiệu quả trong việc hạn chế cháy mẫu, mặt khác giúp đo phổ trung bình trên diện tích mẫu lớn hơn, phổ có tính đại diện hơn. Như thấy trên Hình 4.14, đường màu đen là phổ Raman của thuốc nổ đen đo được khi sử dụng modul dịch mẫu ngẫu nhiên. Khi không sử dụng modul dịch mẫu, phổ đo được là đường nhiều do thuốc nổ đen bị cháy.

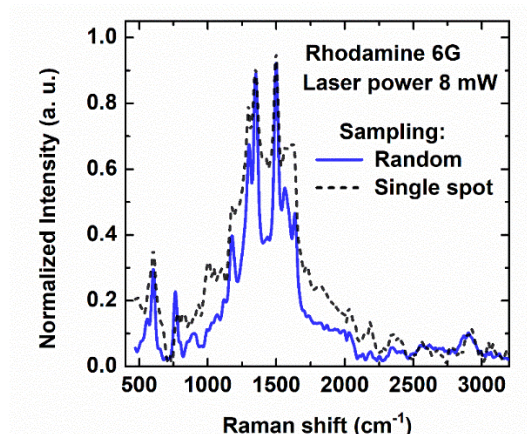
4.3.2. Cải thiện chất lượng tín hiệu SERS

Modul dịch mẫu ngẫu nhiên cũng được áp dụng cho đo mẫu sử dụng đế SERS và thể hiện rõ nhiều ưu điểm. Một mặt, kỹ thuật này cho phép chúng tôi đo phổ trung bình theo không gian trên một khu vực tương đối lớn của các mẫu. Mặt khác, nó giúp ngăn ngừa các mẫu và đế SERS khỏi các hư hỏng do tia laser gây ra. Dữ liệu thực nghiệm cũng cho thấy kỹ thuật này cho phép sử dụng chùm tia laser công suất hàng chục mili oát để kích thích các mẫu SERS trong khi vẫn giữ nguyên độ phân giải.



Hình 4.15. Kết quả đo phổ Raman Rhodamine 6G trên đế SERS cấu trúc MFON và máy quang phổ Raman cầm tay: a) Chế độ đo đơn điểm; b) Chế độ đo lắc mẫu. Công suất nguồn đo là 58 mW.

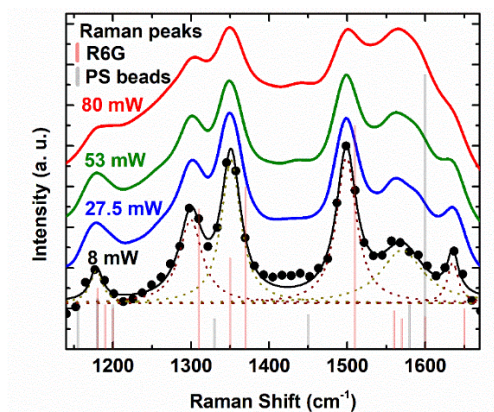
Có thể thấy rằng, khác với xu hướng giảm cường độ phổ trên hình Hình 4.15a, các phổ trên Hình 4.15b gần như nằm chồng khít lên nhau. Sự chuyển động của bàn dịch đảm bảo rằng các tín hiệu từ các vùng mới trên đế SERS được thu thập và ngăn ngừa các mẫu bị hư hại do tia laser gây ra. Như vậy, chế độ lấy mẫu ngẫu nhiên cải thiện đáng kể độ ổn định và khả năng lặp lại của phổ Raman. Tính ổn định cao của tín hiệu cũng mở ra khả năng sử dụng kỹ thuật lấy mẫu ngẫu nhiên để thực hiện phân tích định lượng sử dụng đế SERS bằng máy quang phổ Raman di động.



Hình 4.16. Kết quả đo phổ Raman của Rhodamine 6G trên đế SERS cấu trúc MFON và máy quang phổ Raman cầm tay: đường nét đứt-chế độ đo đơn điểm; đường nét liền-chế độ đo lắc mẫu. Công suất nguồn laser là 8 mW.

Hình 4.16 cho thấy phổ Raman thu được khi công suất laser được đặt ở mức nhỏ nhất 8 mW. Đường nét liền và đường nét đứt là phổ thu được ở chế độ đo lắc mẫu ngẫu nhiên và chế độ đo đơn điểm tương ứng. Có thể nhận thấy rõ ràng là các đỉnh phổ Raman được thu bằng kỹ thuật lắc mẫu ngẫu nhiên hẹp hơn đáng kể so với các đỉnh được đo ở chế độ lấy mẫu đơn điểm.

Sử dụng chế độ lắc mẫu ngẫu nhiên, sự thay đổi của phổ Raman thu được khi công suất laser được điều chỉnh từ 8 đến 80 mW đã được khảo sát. Hình 4.17 biểu diễn một số phổ Raman đại diện được thu ở các công suất laser khác nhau để chứng minh hiệu ứng.



Hình 4.17. Phổ Raman của Rhodamine 6G thu được ở các công suất khác nhau. Đỉnh phổ Raman rộng ra khi tăng công suất của laser. Các đường nét liền là dữ liệu thực nghiệm và đường nét đứt là các đỉnh được khớp bằng hàm Lorentz. Các vạch thẳng đứng là vị trí các đỉnh Raman của Rhodamine và hạt PS.

Khi công suất laser được tăng lên, vạch phổ Rhodamine 6G bị mở rộng ra rõ rệt. Cường độ các đỉnh Raman cũng tăng tương ứng nhưng với tốc độ khác nhau. Ở công suất laser thấp, các đỉnh nhỏ ở 1178 và 1636 cm^{-1} xuất hiện rõ ràng. Tuy nhiên, ở công suất laser cao, những đỉnh phổ này lẫn vào vai của những đỉnh lớn hơn và hầu như không thể nhận ra.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Luận án đã đạt được những kết quả sau:

1. Luận án đã xây dựng thành công thiết bị đo phổ tán xạ Raman trên cơ sở phân tích, lựa chọn các thành phần. Điểm đặc biệt của thiết bị là kích thước nhỏ gọn, dễ dàng mang vác vận chuyển phục vụ đo đạc tại hiện trường. Một số thành phần chính của thiết bị như sau:

- Nguồn sáng sử dụng laser diode bước sóng 638 nm, với độ bán rộng là 0.01 nm, công suất 120mW có thể làm việc ở cả chế độ xung và chế độ liên tục.

- Máy quang phổ Avantes (AvaSpec-UL2048L) đầu thu kiểu CMOS có thể hiện ảnh, sử dụng cách tử phẳng 300 vạch/mm, không làm lạnh, nhạy trong dải bước sóng từ 300 nm đến 1100 nm.

- Hệ lắc mẫu: luận án nghiên cứu chế tạo hệ lắc mẫu dịch chuyển hai chiều.

2. Luận án đã xây dựng thuật toán nhận biết phổ Raman trên cơ sở đó thực hiện thành công định danh một số vật liệu nổ và tiền chất thuốc nổ thông dụng. Luận án đã xác định ngưỡng nhạy của thiết bị đối với thuốc nổ RDX ở dạng lỏng là 40mg/ml và đối với cồng ở nồng độ 10% về thể tích thiết bị vẫn phát hiện được.

3. Luận án đã chế tạo thành công các hạt nano polystyren các kích 212 \pm 3 nm, 477 \pm 7 nm, 574 \pm 10 nm, 684 \pm 20 nm, và 812 \pm 24 nm bằng phương pháp trùng ngưng cổ điển. Các hạt nano polystyren chế tạo được có dạng hình cầu và đơn phân tán, các đặc tính này thuận lợi cho việc sử dụng hạt nano polystyren làm mặt nạ để chế tạo các cấu trúc nano.

4. Luận án đã chế tạo thành công các màng đơn lớp xếp chặt hạt nano polystyren bằng phương pháp thả vớt và đưa lên đế silic, thủy tinh. Các màng hạt chế tạo được là đơn lớp và có độ xếp chặt cao tạo thành cấu trúc lục lăng. Đây là đặc tính thuận lợi để chế tạo các đế tăng cường tán xạ Raman bề mặt có trật tự cao và dễ lặp lại.

5. Luận án đã đề xuất, xây dựng thành công phương pháp đánh giá, xác định kích thước hạt nano polystyren bằng cách đo phổ truyền qua của màng đơn lớp xếp chặt cho kết quả so sánh được với phương pháp chụp ảnh SEM truyền thống. Ưu điểm của phương pháp này là không đòi hỏi các thiết bị đắt tiền như máy SEM, TEM mà vẫn có thể đánh giá được kích thước của các hạt nano. Phương pháp này có thể áp dụng cho các hạt nano từ các loại vật liệu khác.

6. Luận án đã chế tạo thành công đế SERS cấu trúc màng kim loại phủ lên màng đơn lớp xếp chặt hạt nano polystyren (MFON). Các đế SERS dạng này có trật tự cao, đồng đều và dễ lặp lại. Kết quả tối ưu hiệu suất tăng cường tín hiệu Raman theo kích thước hạt cho thấy đế SERS với kích thước hạt PS là 477 nm cho hiệu suất tăng cường mạnh nhất.

7. Luận án đã nghiên cứu và đề xuất phương pháp nâng cao hiệu suất tăng cường tín hiệu Raman của đế SERS cấu trúc MFON bằng cách sử dụng lớp kim loại nền ở phía dưới lớp màng đơn lớp hạt PS. Cấu trúc này cải thiện hiệu suất tăng cường tín hiệu Raman lên khoảng 2- 5 lần tùy theo kích thước hạt PS và vị trí đỉnh Raman.

KIẾN NGHỊ

Công trình nghiên cứu của luận án cho thấy tính khả thi của việc xây dựng thiết bị đo phổ Raman hoàn chỉnh có kích thước nhỏ gọn, dễ dàng vận chuyển. Tuy nhiên vẫn còn rất nhiều khía cạnh cần được tiếp tục nghiên cứu phát triển và khảo sát thêm nhằm nâng cao hiệu năng của thiết bị như: nâng cao độ phân giải, ngưỡng nhạy, khả năng tự động của thiết bị...

Các kết quả chế tạo và tối ưu đế SERS cấu trúc MFON mới chỉ áp dụng với chất thử là Rhodamine 6G, các nghiên cứu cần tiếp tục để đánh giá khả năng phát hiện vật liệu nổ ở dạng vết bằng đế SERS cấu trúc MFON và thiết bị thu phổ Raman mà luận án đã xây dựng thành công. Ngoài ra cần tiếp tục có những nghiên cứu về khả năng định lượng của đế SERS cấu trúc MFON.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Thiết kế xây dựng thành công thiết bị đo phổ Raman xách tay thử nghiệm sử dụng laser diode 638 nm có kích thước nhỏ, gọn.

2. Đưa ra phương pháp đo phổ ngẫu nhiên và chế tạo modul dịch mẫu mini. Modul dịch mẫu mini cho phép thu tín hiệu từ một diện tích mẫu lớn và hạn chế phá hủy mẫu khi đo. Modul dịch mẫu cũng giúp cải thiện chất lượng phổ khi đo với đế SERS.

3. Xây dựng phương pháp xác định kích thước hạt vi cầu PS bằng phổ truyền qua của màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS.

4. Chứng minh bằng thực nghiệm và mô phỏng việc triệt tiêu kênh suy hao tín hiệu vào đế có thể giúp cải thiện hệ số tăng cường tán xạ Raman của đế SERS theo cấu trúc MFON lên hơn hai lần.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. Tien Van Nguyen, Linh The Pham, Khuyen Xuan Bui, Lien Ha Thi Nghiem, Nghia Trong Nguyen, Duong Vu, Hoa Quang Do, Lam Dinh Vu and Hue Minh Nguyen, *Size Determination of Polystyrene Sub-Microspheres Using Transmission Spectroscopy*, Appl. Sci. 2020, 10, 5232.
2. T V Nguyen, L T Pham, B X Khuyen, D C Duong, L H T Nghiem, N T Nguyen, D Vu, D Q Hoa, V D Lam, and H M Nguyen, *Effects of metallic underlayer on SERS performance of a metal film over nanosphere metasurface*, J. Phys. D: Appl. Phys. 55 (2022) 025101.
3. Nguyen Van Tien, Nguyen Trong Nghia, Nghiem Thi Ha Lien, Vu Duong, Do Quang Hoa, Duong Chi Dung, Phan Nguyen Nhue, Nguyen Minh Hue, *Improvement of Sers Signal Measured by Portable Raman Instrument Using Random Sampling Technique*, Vietnam Journal of Science and Technology 60(2) (2022)237-244.
4. Tien Thanh Pham, Dinh Dat Pham, Thi An Hang Nguyen, Minh Thong Vu, Lien Ha Thi Nghiem, Tien Van Nguyen, Daisuke Tanaka, Duc Cuong Nguyen, *Synthesis And Optical Characterization of Asymmetric Multilayer Metal-Insulator Nanocrescent In Aqueous Solutions*, Applied Physics Express 13, 122004 (2020).
5. Nguyễn Văn Tiên, Nghiêm Thị Hà Liên, Nguyễn Trọng Nghĩa, Đỗ Quang Hòa, Vũ Dương, Nguyễn Văn Tính, Dương Chí Dũng, Nguyễn Minh Huệ, *Phát triển thử nghiệm thiết bị xách tay nhận biết chất nổ bằng phương pháp phổ tán xạ Raman*, Tạp chí Kỹ thuật và Trang bị, số 230 (11/2019), tr21-23.
6. T. V. Nguyen, L. H. T. Nghiem, N. T. Nguyen, T. Nguyen-Tran, H. M. Nguyen, *Polystyrene Sub-Microspheres: Synthesis and Fabrication of Highly Ordered Structures*, The 6th Academic Conference on Natural Science for Young Scientists, Master & Phd Students from Asean Countries (CASEAN - 6), 23 - 26, Oct. 2019, Thai Nguyen, Viet Nam.
7. Nguyễn Văn Tiên, Nghiêm Thị Hà Liên, Nguyễn Trọng Nghĩa, Vũ Dương, Dương Chí Dũng, Nguyễn Minh Huệ, *Đề Sers Cấu Trúc Màng Kim Loại Phủ Trên Màng Đơn Lớp Xếp Chặt Hạt Nano Polystyren*, Hội Nghị Quang Học - Quang Phổ Toàn Quốc Lần Thứ 11 (HNQHQP-11), 04-07, Tháng 11, 2020, Hoa Binh, Viet Nam.