

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC**

**VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

---



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

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ**

**Vật lý**

**Hà Nội – Năm 2023**

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**  
-----

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

Chuyên ngành: Vật lý chất rắn

Mã số: 9 44 01 04

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ**

**Vật lý**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

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

**Hà Nội – Năm 2023**

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu do tôi thực hiện dưới sự hướng dẫn của TS. Nguyễn Minh Huệ và PGS. TS. Nghiêm Thị Hà Liên cùng sự cộng tác của các đồng nghiệp. Các kết quả nghiên cứu được thực hiện tại Viện Vật lý - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Các số liệu và kết quả trong luận án này là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất cứ luận án nào khác.

*Hà Nội, ngày tháng năm 2023*

Tác giả

**Nguyễn Văn Tiến**

## LỜI CẢM ƠN

Tôi xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc tới thầy cô hướng dẫn của tôi, TS. Nguyễn Minh Huệ và PGS.TS. Nghiêm Thị Hà Liên đã tận tâm hướng dẫn khoa học, định hướng nghiên cứu và tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn các thầy cô và Ban Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ, lãnh đạo Trung tâm Điện tử học lượng tử, lãnh đạo Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo mọi điều kiện về thời gian, cơ sở vật chất, tài chính và hồ sơ thủ tục giúp tôi hoàn thành luận án.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn đến chị Nguyễn Thị Diệu Hồng và Phòng Sau Đại học, Học viện Khoa học và Công nghệ đã quan tâm giúp đỡ tôi hoàn thành các thủ tục, hồ sơ trong quá trình học tập, nghiên cứu.

Tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành đến GS.TS. Vũ Đình Lãm, Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ và nhóm nghiên cứu của Giáo sư đã giúp đỡ tôi thực hiện nội dung tính toán, mô phỏng trong luận án.

Tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành đến PGS. TS. Dương Chí Dũng và Bộ môn Khí tài quang học – Học viện Kỹ thuật Quân sự đã cho phép tôi tiếp cận hệ bốc bay chùm tia điện tử Leybold Univex 400 để thực hiện nội dung chế tạo đế SERS trong luận án.

Tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành đến PGS. TS. Nguyễn Trần Thuật và Trung tâm Nano & Năng lượng – Trường Đại học Khoa học và Tự nhiên đã tạo điều kiện để tôi sử dụng các thiết bị trong phòng sạch thực hiện nội dung nghiên cứu chế tạo các cấu trúc tuần hoàn sử dụng hạt vi cầu polystyren bằng kỹ thuật ăn mòn oxygen plasma.

Tôi xin chân thành cảm ơn TS. Phạm Tiến Thành, Trường Đại học Việt Nhật và nhóm nghiên cứu đã tạo điều kiện cho tôi thực hiện hợp tác nghiên cứu chế tạo các cấu trúc đơn lớp ngẫu nhiên hạt vi cầu polystyren.

Tôi xin chân thành cảm ơn các cô, chú, anh, chị và các bạn trong nhóm NanoBioPhotonics - Viện Vật lý đã quan tâm giúp đỡ, đồng viên tôi trong quá trình học tập và nghiên cứu.

Cuối cùng, tôi xin bày tỏ lòng cảm ơn đến gia đình, bạn bè, các đồng nghiệp đã luôn động viên, giúp đỡ tôi vượt qua khó khăn để đạt được những kết quả nghiên cứu như ngày hôm nay.

TÁC GIẢ

**Nguyễn Văn Tiến**

## MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN .....	iii
LỜI CẢM ƠN .....	iv
MỤC LỤC .....	i
DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT .....	iii
DANH MỤC CÁC BẢNG.....	v
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ .....	vi
MỞ ĐẦU .....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN .....	8
1.1. Tăng cường tán xạ Raman bề mặt SERS.....	8
1.1.1. Các phương pháp chế tạo đế SERS .....	11
1.1.1.1. Hạt nano kim loại trong dung dịch huyền phù.....	11
1.1.1.2. Hạt nano kim loại cố định trên đế cứng .....	15
1.1.1.3. Cấu trúc nano chế tạo trực tiếp trên đế rắn .....	18
1.1.2. Đế SERS dựa trên hạt polystyren vi cầu.....	21
1.2. Thiết bị thu phổ Raman xách tay .....	24
1.2.1. Lịch sử phát triển các thiết bị phổ di động .....	24
1.2.2. Các công nghệ tiên tiến tích hợp trong thiết bị đo phổ Raman xách/cầm tay.....	29
1.2.2.1. Nguồn laser sử dụng cho thiết bị phổ Raman xách tay.....	32
1.2.2.2. Máy quang phổ mini và kính lọc tạp quang.....	37
a) Máy quang phổ mini .....	37
b) Kính lọc tạp quang .....	40
1.2.2.3. Các loại đầu dò Raman .....	41
1.3. Tiềm năng kết hợp thiết bị quang phổ Raman cầm tay và đế SERS.....	42
CHƯƠNG 2. TỔNG HỢP HẠT POLYSTYREN VÀ TẠO MÀNG ĐƠN LỚP HẠT POLYSTYREN CÓ CẤU TRÚC TUẦN HOÀN .....	44
2.1. Tổng hợp hạt vi cầu polystyren .....	45
2.2. Tạo màng đơn lớp hạt polystyren xếp chặt và các cấu trúc tuần hoàn cao .....	48
2.2.1. Tạo màng hạt polystyren đơn lớp xếp chặt.....	48
2.2.2. Tạo các cấu trúc tuần hoàn sử dụng hạt vi cầu bằng kỹ thuật ăn mòn oxygen plasma .....	51
2.3. Xây dựng phương pháp xác định kích thước hạt polystyren bằng phổ truyền qua.....	53
2.3.1. Phổ truyền qua của màng đơn lớp các hạt vi cầu polystyren xếp chặt .....	53
2.3.2. Mô hình mô phỏng màng polystyren đơn lớp xếp chặt.....	55

2.3.3.	Kết quả mô phỏng phổ truyền qua của màng polystyren đơn lớp xếp chặt .....	56
2.3.4.	Kết quả thực nghiệm.....	58
2.4.	Kết luận chương 2 .....	60
CHƯƠNG 3. TỐI ƯU HIỆU SUẤT ĐỂ SERS CẤU TRÚC MFON .....		62
3.1.	Tính chất quang học của cấu trúc MFON .....	63
3.1.1.	Hiệu ứng tăng cường tán xạ Raman bề mặt SERS cấu trúc MFON.....	63
3.1.2.	Phổ truyền qua dị thường của cấu trúc MFON.....	66
3.2.	Chế tạo và khảo sát các đặc tính của đế SERS cấu trúc MFON .....	67
3.2.1.	Chế tạo đế SERS cấu trúc MFON .....	67
3.2.2.	Khảo sát tính chất quang và khả năng tăng cường tán xạ Raman của đế SERS cấu trúc MFON chế tạo được.....	68
3.3.	Mô phỏng tính chất quang của cấu trúc MFON .....	72
3.4.	Kết luận chương 3 .....	76
CHƯƠNG 4. XÂY DỰNG THIẾT BỊ ĐO PHỔ RAMAN XÁCH TAY .....		78
4.1.	Lý thuyết tán xạ Raman cổ điển .....	78
4.2.	Xây dựng hệ đo phổ Raman xách tay.....	83
4.2.1.	Hệ đo phổ Raman xách tay sử dụng laser kích 638 nm.....	83
4.2.2.	Khảo sát đánh giá máy hoạt động của máy đo phổ Raman xách tay thử nghiệm.....	87
4.2.3.	Thuật toán làm trơn phổ và loại nhiễu nền huỳnh quang .....	90
4.2.4.	Thuật toán định danh phổ .....	92
4.3.	Kỹ thuật lấy mẫu phổ ngẫu nhiên.....	94
4.3.1.	Hạn chế cháy, phá hủy mẫu khi đo phổ Raman .....	94
4.3.2.	Cải thiện chất lượng tín hiệu SERS .....	96
4.4.	Kết luận chương 4 .....	100
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....		102
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ .....		104
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....		106

## DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Nghĩa tiếng Anh	Nghĩa tiếng Việt
AFM	Atomic Force Microscope	Kính hiển vi lực nguyên tử
AI	Artificial Intenlligence	Trí tuệ nhân tạo
BS	Beam Splitter	Bộ chia chùm
CARS	Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy	Phổ Raman kết hợp đối Stoke
CCD	Charge Coupled Device	Cảm biến ảnh tích điện kép
CM	Chemical Mechanism	Cơ chế hóa học
CMOS	Complementary Metal Oxide-Semiconductor	Bán dẫn ô-xít kim loại bổ sung
CVD	Chemical Vapor Deposition	Lắng đọng hơi hóa học
DDA	Discrete Dipole Approximation	Xấp xỉ lưỡng cực rời rạc
DFB	Distribute Feedback	Phản hồi phân bố
EBL	Electron-Beam Lithography	Khắc chùm tia điện tử
EF	Enhancement Factor	Hệ số tăng cường
EM	Electromagnetic Mechanism	Cơ chế điện từ
EOT	Extraordinary optical transmission	Phổ truyền qua dị thường
FDTD	Finite Difference Time Domain Method	Phương pháp sai phân hữu hạn trong miền thời gian
FIB	Focused Ion Beam Lithography	Khắc chùm ion hội tụ
FWHM	Full Width At Half Maximum	Độ rộng tại nửa đỉnh biên độ
HCP	Hexagonal Close Packed	Cấu trúc lục lăng xếp chặt
KPS	Potassium Persulfate	Kali Persunfat
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy	Phổ kích thích bằng laser
LP	LongPass Filter	Kính lọc băng dài
LSPR	Localized Surface Plasmon Resonance	Cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ



MFON	Metal Film Over Nanospheres	Màng kim loại trên hạt vi cầu
NA	Numerical Aperture	Khẩu độ số
NIR	Near Infrared Reflectance Spectroscopy	Phổ phản xạ hồng ngoại gần
NIL	Nanoimprint Lithography	Khắc đóng dấu nano
NSL	Nanosphere Lithography Technique	Kỹ thuật khắc mặt nạ vi cầu
ORS	Orbital Raster Scanning	Bộ lắc chùm tia
PAT	Processes Analytical Technology	Công nghệ giám sát dây chuyền sản xuất
PDMS	Polydimethylsiloxane	Polydimethylsiloxane
PS	Polystyrene	Polystyren
PSPs	Propagating Surface Plasmons	Plasmon bề mặt lan truyền
SDS	Sodium Lauryl Sulfate	Natri Lauryl Sunfat
SEM	Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét
SERS	Surface Enhanced Raman Scattering	Tăng cường tán xạ Raman bề mặt
SLM	Single-Longitudinal Mode	Đơn mode dọc
SNR	Signal To Noise Ratio	Tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu
SORS	Spatially Offset Raman Spectroscopy	Kỹ thuật đo phổ Raman lệch tâm
SPP	Surface Plasmon Polariton	Plasmon polariton bề mặt
TEC	Thermoelectric Cooling	Làm lạnh bằng bơm nhiệt điện
TERS	Tip Enhanced Raman Scattering	Tăng cường tán xạ Raman dựa vào hiệu ứng mũi nhọn kim loại
UV	Ultraviolet Visible	Vùng cực tím - khả kiến
VHG	Volume Holographic Grating	Cách tử holograph khối
XRF	X-Ray Fluorescence	Phổ huỳnh quang tia X

**DANH MỤC CÁC BẢNG**

Bảng 1.1. Phân loại các thiết bị đo phổ di động .....	26
Bảng 1.2. Một số loại máy quang phổ Raman cầm tay thương mại.....	30
Bảng 4.1. Vị trí vạch phổ Raman của một số liên kết và nhóm chức hóa học.....	81
Bảng 4.2. Bảng hệ số tương quan giữa phổ Raman của một số loại vật liệu nổ.....	92

## DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Cơ chế tăng cường tán xạ Raman bề mặt SERS; b) cơ chế điện từ EM; c) cơ chế truyền điện tử CM.....	9
Hình 1.2. Số lượng bài báo chủ đề Raman nói chung và SERS nói riêng hàng năm .....	10
Hình 1.3. Một số vật liệu SERS phổ biến. ....	11
Hình 1.4. Ảnh SEM các cấu trúc nano vàng: (a) nano cầu; (b) nano tam giác, và (c) nano sao. ....	13
Hình 1.5. So sánh phổ SERS của rhodamine 6G nồng độ 5 $\mu\text{M}$ trong dung dịch của hạt nano vàng hình sao, tam giác, và đám cầu. ....	14
Hình 1.6. (a) Sơ đồ quy trình để cố định các hạt nano vàng trên đế thạch anh; (b) Ảnh SEM hạt nano vàng cố định trên đế thạch anh; (c) Phổ SERS của đế tiếp xúc với nước biển nhân tạo chứa 25 ppm Naphtalene (iii) và đế trong nước biển nhân tạo (để trống) (ii). Để so sánh phổ Raman, (i), của Naphtalene trạng thái rắn cũng được hiển thị. Đỉnh Naphtalene được đánh dấu bằng các đường nét đứt.....	16
Hình 1.7. (a) Ảnh SEM của hạt nano vàng trên giấy lọc; (b) Phổ SERS của TNT. Hình nhỏ biểu diễn sự phụ thuộc cường độ SERS của nhóm $\text{NO}_2$ theo nồng độ. ....	18
Hình 1.8. Sơ đồ biểu diễn quy trình khắc nano để chế tạo màng kim loại trên lớp nano cầu (FON), mảng hạt nano tuần hoàn hoặc mảng lỗ rỗng nano.....	19
Hình 1.9. Ảnh AFM để SERS linh hoạt được chế tạo bằng phương pháp (a) kết hợp kỹ thuật khắc mềm với khắc nano, và (b) in nano bằng tia cực tím cuộn tới cuộn. ....	20
Hình 1.10. Sơ đồ của hai quá trình sử dụng để chế tạo đế SERS. ....	21
Hình 1.11. Hình minh họa kỹ thuật khắc mặt nạ vi cầu NSL. Có ba loại cấu trúc nano được chế tạo thông qua sáu quy trình chế tạo (Quy trình I – VI): (I) Mảng tam giác bạc (a1 – a2); (II) mảng nano huỳnh quang (b1 – b2) và (III) mảng vòng nano (b1 – b3); (IV) mảng cột nano được chế tạo bằng cách sử dụng lắng đọng góc xiên (c1 – c2); (V) mảng cầu rỗng. ....	23
Hình 1.12. Ảnh SEM của đế SERS AgFON với hạt PS 505 nm (a), AuNP – AgFON (b), hình ảnh mặt cắt của AuNP – AgFON (c). (d) Phổ Raman của đế màng	

AuNP – AgFON, AgFON và AuNP – Ag. (e), (f)) Ảnh Raman của AuNP – AgFON so với AgFON nm sử dụng laser kích thích bước sóng 785 nm . . . . .	24
Hình 1.13. Một số mốc thời gian đánh dấu nhu cầu đối với thiết bị phổ di động . . . . .	25
Hình 1.14. a) Thiết bị LOPAIR [78], b) thiết bị trình sát hóa học cầm tay . . . . .	26
Hình 1.15. Các yêu cầu đối với một thiết bị phổ xách tay. . . . .	28
Hình 1.16. a) Quá trình tán xạ ánh sáng trên phân tử, b) sơ đồ cấu tạo của thiết bị đo phổ Raman. . . . .	29
Hình 1.17. Một số dạng máy quang phổ Raman xách/cầm tay . . . . .	30
Hình 1.18. Một số loại bước sóng laser diode phổ biến . . . . .	32
Hình 1.19. Ảnh hưởng của bước sóng laser kích lên phong nền huỳnh quang. Phổ Raman của nicotine thu được với bước sóng laser kích 532 nm và 785 nm . . . . .	34
Hình 1.20. Yêu cầu đối với độ sạch phổ của laser kích . . . . .	35
Hình 1.21. Một số cấu hình laser diode ổn định bước sóng . . . . .	36
Hình 1.22. Một số dạng đóng gói của laser diode. . . . .	37
Hình 1.23. Mô hình máy quang phổ mini. . . . .	38
Hình 1.24. Máy quang phổ mini sử dụng cách tử truyền qua. . . . .	38
Hình 1.25. Máy quang phổ mini cấu hình sử dụng cách tử parabol. . . . .	39
Hình 1.26. Thanh cảm biến Si và InGaAs; đường đáp ứng phổ của đầu thu chế tạo từ vật hai loại vật liệu này. . . . .	39
Hình 1.27. Một số loại kính lọc tạp quang thường dùng cho phổ Raman: a) lọc bước sóng laser; b) lọc dải dài; c) kính lọc Notch . . . . .	40
Hình 1.28. Một số dạng đầu dò Raman. . . . .	41
Hình 1.29. Ứng dụng đầu dò Raman trong phẫu thuật điều trị ung thư . . . . .	42
Hình 1.30. Ứng dụng máy quang phổ Raman cầm tay, để SERS và các thuật toán hóa lượng trong nhận biết chất độc tại hiện trường . . . . .	43
Hình 2.1. Phản ứng hóa học và cấu trúc hóa học của chất tạo nhũ tương . . . . .	45
Hình 2.2. Các quá trình trùng hợp nhũ tương . . . . .	46
Hình 2.3. Ảnh của các hạt PS chế tạo được và đồ thị kích thước của hạt PS phụ thuộc vào thể tích styren cho vào phản ứng . . . . .	47
Hình 2.4. Sơ đồ quy trình chế tạo màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS. . . . .	49
Hình 2.5. Ảnh SEM của các màng đơn lớp hạt PS có đường kính (a) 477 nm, (b) 574 nm, (c) 684 nm, và (d) 812 nm. . . . .	51

- 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. ....52
- 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. ....54
- 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. ....54
- 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. ....56
- 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. ....56
- Hình 2.11. 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 đế là  $\epsilon_{sub} = 2.5$  và hằng số điện môi của hạt vi cầu PS thay đổi trong khoảng từ 2 đến 4. ....57
- 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  $\epsilon_{sphere} = 2.25$  ( $n = 1.5$ ) và  $\epsilon_{sub} = 2.5$  ( $n_{sub} = 1.58$ ), đường kính của hạt vi cầu PS là: 507, 525, 701 và 820 nm. ....58
- 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. ....59
- Hình 3.1. Chế tạo đế SERS cấu trúc MFON có độ đồng đều cao trên phiến silic, phân bố trường gần và các hot-spots ..... 63
- Hình 3.2. Tối ưu đế SERS cấu trúc MFON cho các bước sóng laser kích khác nhau . ....64
- Hình 3.3. Phân bố của hot spot trên đế SERS cấu trúc MFON . ....65
- Hình 3.4. Ảnh SEM và mô hình của cấu trúc MFON, phổ truyền qua dị thường của cấu trúc MFON ..... 66
- Hình 3.5. Ảnh SEM mặt cắt ngang của đế SERS cấu trúc MFON trên lớp nền kim loại ..... 67

Hình 3.6. Phổ phản xạ của đế SERS cấu trúc MFON trên silic.....	68
Hình 3.7. Phổ phản xạ của đế SERS trên silic và trên lớp kim loại nền.....	69
Hình 3.8. Kết quả đo SERS của đế cấu trúc MFON trên silic với chất thử là Rhodamine nồng độ $10^{-6}$ M.....	70
Hình 3.9. Kết quả đo SERS của đế cấu trúc MFON trên lớp kim loại nền với chất thử là Rhodamine nồng độ $10^{-6}$ M.....	71
Hình 3.10. Phổ Raman của Rhodamine nồng độ $10^{-6}$ M trên đế SERS cấu trúc MFON với đường kính hạt PS là 477 nm: đường màu đen đế trên silic; đường màu đỏ đế 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. ....	71
Hình 3.11. Sơ đồ bố trí mô hình tính toán đối với cấu trúc MFON: (a), (b) góc nhìn từ trên xuống và góc nhìn bên của ô cơ sở; (c) góc nhìn bên và góc nhìn phối cảnh của mẫu mở rộng. ....	73
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 ( $\epsilon_p$ ) và của silic ( $\epsilon_s$ ) thay đổi theo tần số ánh sáng trong vùng quang học được trích xuất trực tiếp từ kết quả thực nghiệm được công bố .....	75
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.....	76
Hình 4.1. Các hình thái (mode) dao động của phân tử khí CO <sub>2</sub> . ....	81
Hình 4.2. a) Phổ phát xạ của laser diode 638 nm ở các nhiệt độ khác nhau và b) Đỉnh phổ laser phụ thuộc vào nhiệt độ.....	83
Hình 4.3. a) Phổ truyền qua của kính lọc tạp quang dải hẹp và băng dải LP b) Phổ độ nhạy của máy quang phổ mini. ....	84
Hình 4.4. Ảnh chụp cấu tạo thiết bị đo phổ Raman xách tay sử dụng laser kích 638 nm. ....	85
Hình 4.5. Bó sợi quang 7 sợi một đầu các sợi được xếp hình hoa và một đầu được xếp thẳng. ....	85
Hình 4.6. Ảnh thiết bị đo phổ Raman xách tay thử nghiệm. ....	87

Hình 4.7. Phổ Raman của cồn etanol tại các nồng độ khác nhau. ....	88
Hình 4.8. Sự phụ thuộc cường độ phổ Raman của etanol vào nồng độ.....	88
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 axeton (40mg/ml).....	89
Hình 4.10. Phổ Raman của thuốc nổ TNT có nền huỳnh quang. ....	90
Hình 4.11. Khớp đường nền huỳnh quang bằng hàm đa thức bậc 7 theo thuật toán thích nghi.....	91
Hình 4.12. Phổ Raman của vật liệu nổ gốc a) $\text{-NO}_3$ và b) $\text{-ClO}_4$ . ....	94
Hình 4.13. Khối quét và dịch mẫu ngẫu nhiên.....	95
Hình 4.14. Phổ Raman của thuốc nổ đen đo được khi sử dụng bộ dịch mẫu ngẫu nhiên. ....	95
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. ....	96
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.....	97
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 .....	98
Hình 4.18. a) Độ rộng của đỉnh phổ Raman được tính theo dữ liệu khớp bằng hàm Lorentz; b) Cường độ của các đỉnh Raman ở các công suất laser khác nhau. Độ rộng của đỉnh phổ tăng tuyến tính trong khi đó cường độ đỉnh bị bão hòa khi tăng công suất laser.....	100

## MỞ ĐẦU

Tán xạ Raman được đặt theo tên nhà vật lý người Ấn Độ Chandrashekhara Venkata Raman. Năm 1928, ông đã công bố kết quả nghiên cứu của mình về hiện tượng tán xạ không đàn hồi của ánh sáng, qua đó giải thích sự dịch chuyển bước sóng của ánh sáng tán xạ so với ánh sáng kích thích khi tương tác với các phân tử [1]. Từ hiện tượng độ dịch chuyển bước sóng của ánh sáng tán xạ phụ thuộc vào cấu trúc của phân tử hóa học, 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 [2]. Do các rào cản về công nghệ yêu cầu như là nguồn sáng đơn sắc có cường độ cao, máy quang phổ có độ phân giải lớn và thông 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 [3], [4].

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. Là không quá khi có nhà khoa học ví vai trò của phương pháp phổ Raman là “người khổng lồ được đánh thức” [5]. Minh chứng của điều này là sự phổ biến của phương pháp phổ Raman trong nghiên cứu hóa học, vật liệu tiên tiến trong đó có thể kể tới như là vật liệu nano [6], [7], vật liệu hai chiều [8], vật liệu graphene, fullerenes [9], [10], vật liệu mềm (soft-matters) [11]. Không chỉ dừng ở đó, phương pháp phổ Raman đã tiến xa hơn nữa và trở thành phương pháp nghiên cứu thường quy cho nhiều ngành khác nhau, từ những ngành tưởng chừng như không liên quan như là lịch sử nghệ thuật [12], nông nghiệp và an toàn thực phẩm [13], [14], tới khoa học hình sự [15], sinh học [16], [17], dược phẩm [18], y học [19], [20]... Do vậy, không có gì đáng ngạc nhiên khi phương pháp quang phổ Raman cũng đã được các nhà khoa học lựa chọn, thử nghiệm trong các nghiên cứu tìm kiếm phương pháp kiểm tra, xác định nhanh virus Corona [21], [22] khi đại dịch COVID-19 bùng phát.



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 [23]–[25]. 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 [26], 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?... [27]–[29]. Năng lực tính toán và tốc độ của các thế hệ chip vi xử lý hiện đại, công nghệ điện toán đám mây [30], [31], cùng với thuật toán hóa lượng [32]–[34], học máy, trí tuệ nhận tạo AI [35], [36] 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) [37]. 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 [38]. 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 [39], [40]. 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) [29].

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 [41], phổ Raman kết hợp đối Stoke (CARS) [42], tăng cường tán xạ Raman dựa vào hiệu ứng mũi nhọn kim loại TERS [43] và tăng cường tán xạ Raman bề mặt SERS [44]. 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 đề 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 [45], [46]. Từ khi được vô tình phát hiện đầu những năm 1970 [47], 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 [48]–[52]. Các nghiên cứu ứng dụng kết hợp đề 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 [53], [54] và an toàn thực phẩm [55], [56].

Với nhu cầu áp dụng đề SERS ngày càng lớn, trên thị trường đã xuất hiện các đề SERS thương mại, được cung cấp bởi hơn mười nhà sản xuất, trong đó có các hãng lớn như là Horiba, Ocean optics, Silmeco ... [57]–[59]. Tại thời điểm hiện tại, giá thành của đề 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 đề SERS, mặt khác tìm phương pháp, vật liệu chế tạo đề SERS có giá thành thấp, hoặc có thể sử dụng lại [60]–[62].

Tại Việt Nam, từ khi đất nước còn rất nhiều khó khăn do chiến tranh, bao vây cấm vận, quang phổ Raman cũng đã được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu và ứng dụng tại các trường đại học và viện nghiên cứu lớn như trường Đại học Tổng Hợp nay là trường Đại học Khoa học Tự nhiên. Trong thời gian gần đây, những năm 2005, nhóm nghiên cứu của Trường Đại học khoa học Tự nhiên đã nghiên cứu, xây dựng hệ đo tán xạ Raman được kích thích bằng laser He-Ne và laser Argon trên cơ sở nâng cao độ nhạy của máy quang phổ cách tử kép GD1000. Các tác giả đã ứng dụng hệ đo để xác định

thành phần cacbua hydro thơm trong chế phẩm dầu mỏ [63]. Kết quả ghi nhận được cho độ nhạy cao hơn sử dụng nguồn kích đèn thủy ngân áp suất cao. Các nghiên cứu gần đây của nhóm tập trung vào nâng cao độ nhạy và độ phân giải phổ Raman sử dụng hiệu ứng tăng cường trường điện từ bề mặt của các hạt nano kim loại và điện môi. Nhóm cũng có nhiều nghiên cứu phát triển các phương pháp chế tạo đế SERS sử dụng xung laser bán phá kim loại [64] và sử dụng hạt nano vàng [65].

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 [66] và hạt nano bạc dính lên dây nano silic để phát hiện chất hữu cơ ở nồng độ thấp [67]. 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 [68]–[71].

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.

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

- Một là nghiên cứu chế tạo đế 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 triệt tiêu kênh tán xạ vào các mode dẫn sóng của đế.

- Hai 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.

- 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.

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

a) Chế tạo và tối ưu đế SERS cấu trúc màng kim loại trên hạt vi cầu polystyren (MFON):

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

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

- Nghiên cứu chế tạo đế SERS dựa trên cấu trúc màng kim loại trên hạt vi cầu polystyren. 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 đế SERS chế tạo được.

b) 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 bỏ 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.

### **Bố cục của luận án**

Nội dung của luận án trình bày về các kết quả đã đạt được khi thực hiện các mục tiêu nghiên cứu đã nêu ở trên. Về mặt lộ trình thời gian, kết quả và hệ quả của từng nghiên cứu được kế thừa và sử dụng khi nghiên cứu sinh thực hiện các nghiên cứu của mình. Tuy nhiên, về mặt khoa học, các vấn đề này tương đối độc lập với nhau. Do vậy, các nội dung nghiên cứu này được trình bày trong các chương riêng biệt. Cụ thể, quyền luận án được bố cục như sau:

#### **Mở đầu**

Giới thiệu về lĩnh vực nghiên cứu quang phổ Raman; Trình bày về sự cấp thiết của các vấn đề được nghiên cứu và các nội dung nghiên cứu chính của luận án.

#### **Chương một: Tổng quan**

Trình bày tổng quan các công nghệ nguồn của thiết bị quang phổ Raman xách tay, để tăng cường tán xạ Raman SERS và triển vọng ứng dụng trong công tác thực nghiệm tại hiện trường khi kết hợp với các thiết bị phổ cầm tay.

**Chương hai: Tổng hợp hạt polystyren và tạo màng đơn lớp hạt polystyren cấu trúc tuần hoàn**

Đưa ra các kết quả nghiên cứu chế tạo hạt polystyren có kích thước điều khiển được từ 200 nm đến 1000 nm và các cấu trúc tuần hoàn sử dụng hạt polystyren. Kết quả thực nghiệm và mô phỏng phương pháp xác định kích thước hạt polystyren bằng phổ truyền qua được đề cập tới ở chương này.

### **Chương ba: Tối ưu hiệu suất đế SERS cấu trúc MFON**

Các kết quả nghiên cứu chế tạo đế SERS trên cấu trúc màng kim loại phủ lên hạt vi cầu và các nghiên cứu thực nghiệm cũng như mô phỏng khi tối ưu tính năng của dạng đế SERS này được đề cập tới ở đây. Trong đó nêu bật vai trò của việc tận dụng hiệu ứng truyền qua dị thường EOT (Extraordinary optical transmission), và dập tắt kênh dẫn sóng vào các mode dẫn sóng.

### **Chương bốn: Xây dựng thiết bị đo phổ Raman xách tay**

Tóm lược cơ sở lý thuyết tán xạ Raman qua đó rút ra các yêu cầu khi xây dựng thiết bị đo phổ Raman; Nêu ra các yếu tố thực nghiệm chính ảnh hưởng tới chất lượng phổ Raman thu được và các phương pháp khắc phục. Các kết quả nghiên cứu, xây dựng, khảo sát và đánh giá thiết bị đo phổ Raman xách tay chế tạo được nói chung và khi kết hợp với đế SERS nói riêng cũng được nêu ra trong chương này.

### **Kết luận và kiến nghị**

Chương này tổng hợp lại các kết quả nghiên cứu chính mà nghiên cứu sinh đã thực hiện được trong luận án và đưa ra các hướng nghiên cứu tiếp theo để phát triển các kết quả đã đạt được.

## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

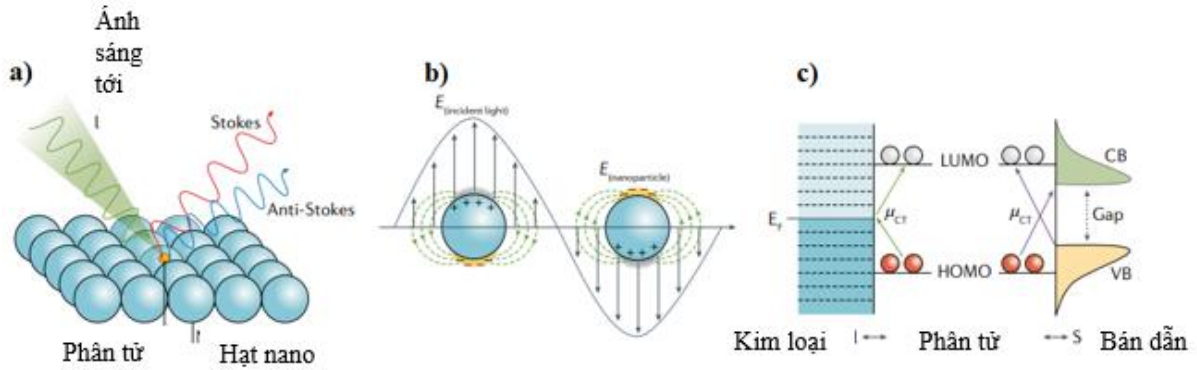
Phương pháp quang phổ Raman đã chuyển mình từ một phương pháp đòi hỏi các thiết bị công nghệ kỹ thuật cao, người vận hành có trình độ khoa học kỹ thuật và được đào tạo cơ bản, thành một phương pháp được tích hợp trong các thiết bị xách/cầm tay nhỏ gọn mà một kỹ thuật viên bình thường cũng có thể sử dụng cho công việc của mình. Sau hơn 90 năm từ khi hiện tượng tán xạ Raman được khám phá, có vô số tài liệu nghiên cứu, giáo trình và sách tham khảo trình bày bản chất vật lý của quá trình tán xạ Raman, ứng dụng của phổ Raman trong nghiên cứu cấu tạo và động học của phân tử, và nhiều lĩnh vực khác [72]–[76]. Trong khuôn khổ của luận án, chương này tập trung trình bày khái quát, tổng hợp các thông tin về các thành tựu gần đây trong lĩnh vực thiết bị thu phổ Raman xách tay, để tăng cường tán xạ Raman bề mặt và tiềm năng ứng dụng của việc kết hợp thiết bị Raman cầm tay với các đế SERS.

### 1.1. 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 khi họ quan sát thấy sự tăng cường tín hiệu tán xạ Raman của các phân tử pyridine trên bề mặt điện cực bạc có độ nhám cao [47]. Tuy nhiên tại thời điểm đó, các tác giả cho rằng kết quả này là do diện tích hiệu dụng của bề mặt nhám lớn dẫn tới có nhiều phân tử bám trên bề mặt hơn. Các nghiên cứu ngay sau đó chỉ ra rằng đơn thuần tăng diện tích hiệu dụng bề mặt không thể dẫn tới tăng cường tín hiệu tán xạ Raman tới bốn đến năm bậc [77].

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 (Hình 1.1) [78]. Nếu như trong cơ chế hóa học, thì quá trình truyền điện tích (charge transfer) giữa phân tử mẫu và đế tạo lên sự tăng cường tín hiệu Raman. Lý thuyết và thực nghiệm chỉ ra rằng theo cơ chế này thì tiết diện tán xạ Raman của tổ hợp phân tử-kim loại có thể tăng lên  $10^2$  tới  $10^3$  lần so với tiết diện tán xạ Raman của phân tử không tiếp xúc với bề mặt kim loại [79]. Còn theo cơ chế điện từ thì

sự tăng cường tán xạ Raman là do sự tăng cường của điện trường kích thích quanh những cấu trúc kim loại có kích thước nhỏ hơn bước sóng và khe giữa chúng (hot-spots) khi có cộng hưởng plasmon bề mặt. Trong điều kiện tối ưu thì hệ số tăng cường theo cơ chế EM có thể đạt tới  $10^{10}$  -  $10^{11}$  lần [80].



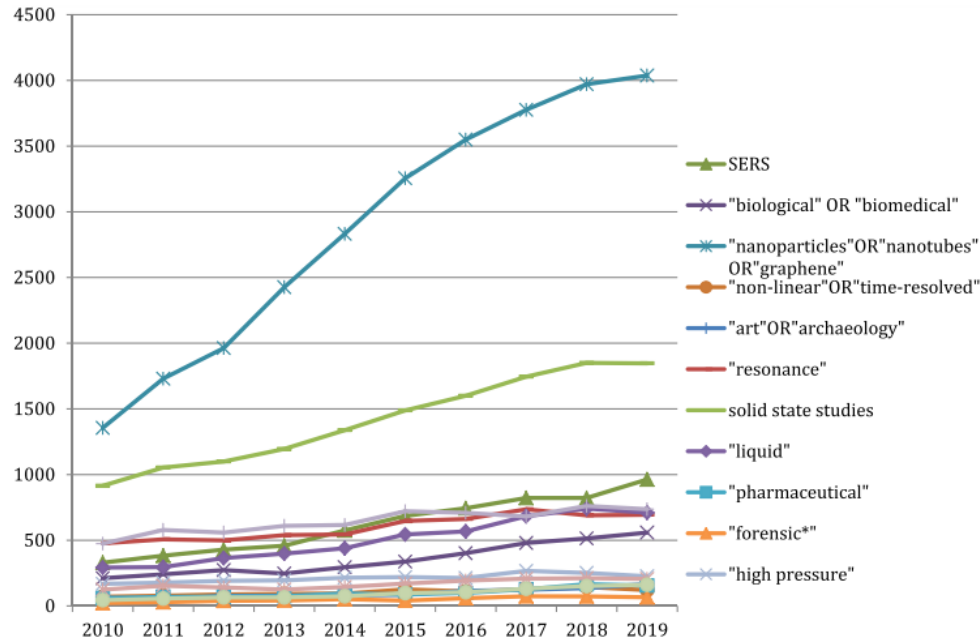
Hình 1.1. Cơ chế tăng cường tán xạ Raman bề mặt SERS; b) cơ chế điện từ EM; c) cơ chế truyền điện tử CM [81].

Từ cuối những năm 1980 đầu 1990 những nghiên cứu về SERS bắt đầu chuyển từ nghiên cứu cơ bản sang nghiên cứu ứng dụng [81]. Tuy nhiên để đưa SERS từ một hiện tượng vật lý được phát hiện trong phòng thí nghiệm từ những năm 1970 trở thành công cụ phân tích và là chủ đề nghiên cứu được nhiều người quan tâm hiện nay là nhờ vào sự phát triển và trưởng thành của công nghệ, vật liệu nano trong đó đóng vai trò chủ đạo là các kỹ thuật tổng hợp hạt nano kim loại. Bằng các phương pháp kiểm soát kích thước, hình dạng, vật liệu, trạng thái bề mặt của các cấu trúc nano kim loại ta có thể thay đổi cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ và qua đó tối ưu hóa hệ số tăng cường tán xạ Raman [82], [83]. Số lượng bài báo về SERS những năm gần đây là vô cùng lớn (Hình 1.2), bao gồm cả những nghiên cứu cơ bản tìm kiếm vật liệu SERS mới và những nghiên cứu ứng dụng. Những kết quả chính được tổng hợp khá đầy đủ trong một số bài tổng quan của các tác giả Han, Van Duyne, Schlucker, Smith, Brolo, Yao He, Langer [81]–[86].

Để SERS thương mại cũng dần trở lên phổ biến cho các ứng dụng phát hiện, nhận biết hóa chất lượng vết. Thị trường này cũng giúp định hướng các nghiên cứu chế tạo để



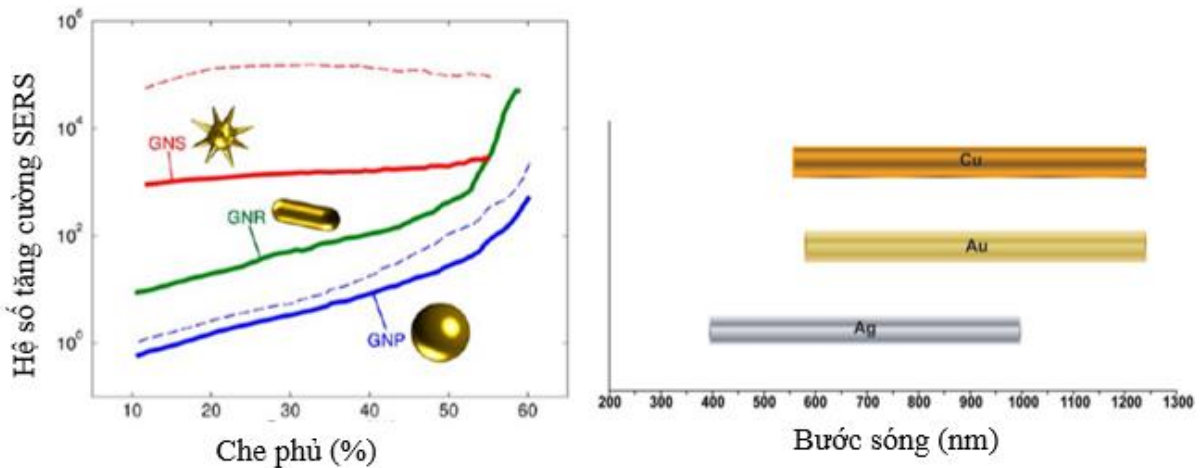
SERS hiệu năng cao giá thành thấp, hoặc có thể tái sử dụng qua đó thúc đẩy hơn nữa sự phát triển, và hiện thực hóa tiềm năng của phương pháp hữu dụng này.



Hình 1.2. Số lượng bài báo chủ đề Raman nói chung và SERS nói riêng hàng năm [87].

Các kim loại như là đồng (Cu), vàng (Au) và bạc (Ag) được dùng phổ biến trong chế tạo để SERS truyền thống. Trong đó vàng và bạc thường được sử dụng nhiều hơn do ít bị tác động của môi trường hơn. Các kim loại này cũng có cộng hưởng plasmon trong vùng khả kiến và hồng ngoại gần do đó phù hợp với các hệ đo phổ Raman thông thường (Hình 1.3).

Nhiều nghiên cứu tập trung vào kiểm soát điều khiển hình dạng, kích thước của các hạt nano kim loại nêu trên để tối ưu hóa khả năng tăng cường tán xạ Raman (Hình 1.3). Trong đó điển hình là hạt nano kim loại hình sao [89], [90], hạt nano kim loại dạng lõi vỏ (SHINERS) [91], cluster hạt nano vàng bọc silica [92], mảng hạt nano vàng hình nấm [93] và mảng kim loại trên mảng hạt polystyren đơn lớp xếp chặt MFON [94].



Hình 1.3. Một số vật liệu SERS phổ biến [44][88].

Hiệu ứng SERS cũng được nghiên cứu với các kim loại như là Li, Na, K, Rb, Cs, Al, Ga, In, Pt, Rh và hợp kim của chúng [88]. Trong đó nhôm Al được quan tâm nghiên cứu bởi tiềm năng phát triển để SERS cho laser kích vùng tử ngoại UV [95], [96]. Ngoài ra, từ bản chất tăng cường tán xạ Raman do hiệu ứng tăng cường điện trường ở vùng trường gần, các cấu trúc quang tử photonic từ vật liệu điện môi cũng được phát triển cho ứng dụng SERS. Trong đó ưu điểm của vật liệu điện môi giúp giảm hiệu ứng quang nhiệt và hiệu ứng quang xúc tác thường thấy ở các hạt nano kim loại [97].

### 1.1.1. Các phương pháp chế tạo để SERS

Hiện nay, các loại để SERS phổ biến nhất được sử dụng có thể được phân loại theo ba loại chung sau: (1) hạt nano kim loại ở trạng thái lơ lửng; (2) các hạt nano kim loại cố định trên các bề mặt rắn; và (3) cấu trúc nano được chế tạo trực tiếp trên bề mặt vật rắn bằng phương pháp khắc nano và tổng hợp dựa trên khuôn mẫu. Mỗi loại để được thảo luận bên dưới.

#### 1.1.1.1. Hạt nano kim loại trong dung dịch huyền phù

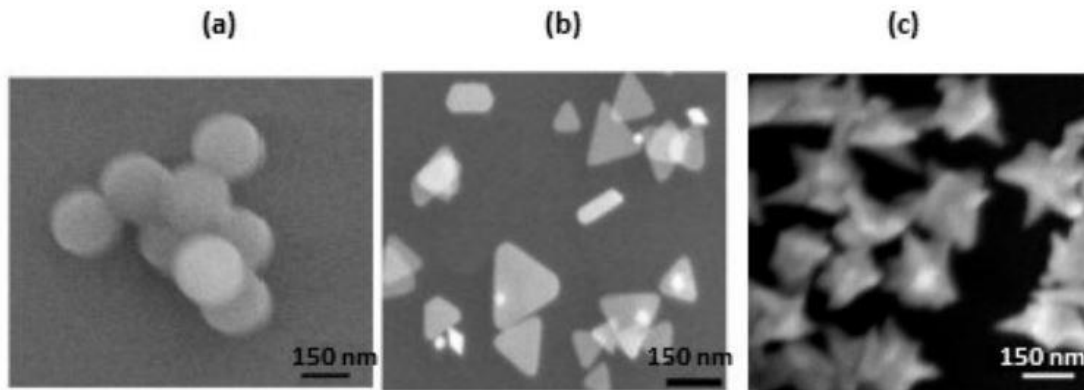
Dung dịch huyền phù hạt nano kim loại có thể được chế tạo bằng phương pháp hóa học hoặc vật lý. Một trong các phương pháp vật lý là bắn phá kim loại quý bằng laser xung trong môi trường lỏng [98], [99]. Trong phương pháp này những hạt nano

bạc, vàng hay là đồng được chế tạo bằng cách đặt khối bia kim loại trong nước hoặc dung môi hữu cơ. Laser xung hội tụ trên bia được hấp thụ và tạo ra một dòng plasma nhanh chóng mở rộng ra chất lỏng xung quanh với sự phát ra sóng xung kích, nguội đi và phân hủy trong vòng nano đến micro giây. Các vật liệu cỡ nguyên tử bắn ra từ bia tương tác với các mẫu có trong chất lỏng dẫn đến sự tạo mầm, tăng trưởng và hình thành hạt nano. Ưu điểm của phương pháp này là các hạt nano không bị bám dính những phân tử chất hữu cơ hoặc ion. Kính hiển vi điện tử truyền qua cho thấy là các hạt nano có dạng hình cầu (hoặc gần như dạng cầu). Kích thước của hạt nano phụ thuộc vào thời gian chiếu laser và độ pH của nước. Điều kiện tối ưu cho hoạt tính SERS được chế tạo đối với hạt nano bạc và vàng được tổng hợp trong nước ở pH là 10,3. Thời gian chiếu laser dài hơn thường dẫn đến những hạt nano vàng và bạc có kích thước nhỏ hơn. Độ mạnh của hiệu ứng SERS phụ thuộc vào kích thước hạt và bước sóng laser kích. Nếu các hạt có kích thước quá nhỏ, độ dẫn điện hiệu dụng và tính chất tán xạ ánh sáng giảm dần kết quả là làm giảm hiệu ứng SERS. Khi các hạt tăng kích thước, hiệu ứng SERS cũng tăng vì nó phụ thuộc vào số lượng electron có trong hạt nano. Nhưng khi kích thước hạt đạt đến cỡ bước sóng ánh sáng kích thích, hiệu ứng SERS giảm vì các hạt được ưu tiên kích thích trong các chế độ không bức xạ. Phổ SERS sử dụng các hạt nano được chế tạo bằng phương pháp cắt laser có thể thu được bằng cách thêm mẫu trực tiếp vào dung dịch keo huyền phù và tập trung tia laser kích thích vào dung dịch huyền phù [99] hoặc bằng cách đặt các hạt nano trên bề mặt và cấy các hạt nano với một lượng mẫu đã biết [100], [102].

Tổng hợp hóa học ướt các hạt nano có đặc tính SERS là phương pháp khử ion bạc, vàng trong dung dịch (thường là trong nước) sử dụng các chất khử như citrat, sodium borohydride, hydrazine, or hydroxylamine hydrochloride. Phương pháp khử hóa học cũng sử dụng các tác nhân liên kết với bề mặt của các hạt nano để ngăn chặn sự kết đám bằng lực đẩy tĩnh điện hoặc lực Steric. Những chất xúc tác thường được sử dụng là natri citrat, dodecanethiol, polyethylen glycol (PEG), cetrimonium bromide (CTAB), axit tannic, hydroxylamine hydrochloride, và polyvinylpyrrolidone (PVP).

Kích thước của các hạt nano được kiểm soát bằng độ mạnh và nồng độ của chất khử. Nghiên cứu cho thấy chất khử mạnh hơn ví dụ như natri borohydride tạo ra các hạt

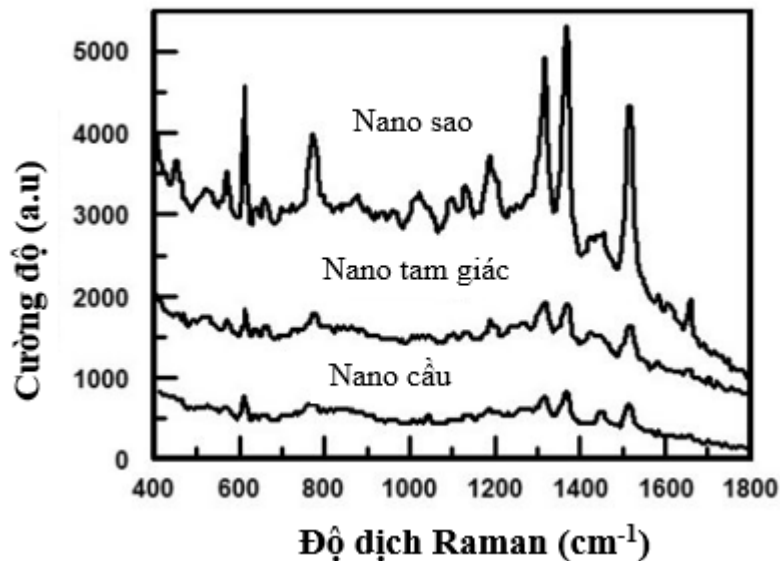
nano có kích thước nhỏ hơn trong khi các chất khử yếu hơn như là natri citrate tạo ra các hạt nano có kích thước lớn hơn. Các giai đoạn tạo mầm và tăng trưởng trong quá trình khử sẽ quyết định phân bố kích thước của các hạt nano. Trong quá trình tạo mầm, nguyên tử kim loại kết hợp và tạo thành các cụm và cuối cùng tạo thành các mầm tinh thể. Trong giai đoạn tăng trưởng, mầm tinh thể gia tăng kích thước và tạo thành các hạt nano. Hình dạng của các hạt nano được kiểm soát bằng cách thêm chất hoạt động bề mặt trong quá trình tổng hợp [101]. Những chất hoạt động bề mặt sẽ làm thay đổi năng lượng bề mặt và kiểm soát quá trình tạo hạt. Chất hoạt động bề mặt ổn định các mặt phẳng tinh thể cụ thể trong cấu trúc nano đang tăng trưởng do đó cho phép kiểm soát sự tăng trưởng trên mặt phẳng đó. Tùy thuộc vào chất hoạt động bề mặt và vật liệu hạt được chọn, rất nhiều hình dạng hạt nano có thể được tạo ra như nano thanh [101], khối lập phương nano [101], [103], nano cầu [101], [104-106], nano tam giác [101], [103-105], dây nano [101], [103], tấm nano [101], [103], và nano sao [101], [104], [107], [108]. Hình 1.4 cho thấy hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) của các hạt nano cầu, nano tam giác, và nano sao [104].



*Hình 1.4.* Ảnh SEM của các cấu trúc nano vàng: (a) nano cầu; (b) nano tam giác, và (c) nano sao.

Ngoài kích thước hạt, độ mạnh của hiệu ứng SERS cũng bị ảnh hưởng bởi hình dạng của các hạt nano [101], [104-106]. Điều đó được thể hiện trên phổ SERS ở Hình 1.5, là phổ của rhodamine 6G trong dung dịch của nano sao, nano tam giác và các đám nano cầu [104]. Hiệu ứng SERS tăng lên theo thứ tự nano cầu < đám nano cầu < nano

tam giác < nano sao. Sự khác nhau trong độ mạnh của hiệu ứng SERS đối với các cấu trúc nano này là do số lượng ‘Hot spots’ trên một hạt tăng lên theo thứ tự nano cầu < đám nano cầu < nano tam giác < nano sao. ‘Hot spots’ là những vị trí lân cận cấu trúc nano nơi mà điện trường định xứ được tăng cường rất mạnh so với những vị trí xung quanh [109]. Do đó, bất kỳ phân tử nào trong một ‘Hot spots’ sẽ tăng cường rất mạnh tín hiệu tán xạ Raman của phân tử đó. Như được hiển thị trong Hình 1.4c, các hạt nano sao có hình ngôi sao với các cạnh và đầu nhọn. Nano sao biểu thị một độ nhạy rất cao với những thay đổi cục bộ trong môi trường điện môi, cũng như những sự tăng cường mạnh của điện trường xung quanh các hạt nano [104].



Hình 1.5. So sánh phổ SERS của rhodamine 6G nồng độ 5  $\mu\text{M}$  trong dung dịch của hạt nano vàng hình sao, tam giác, và đám cầu.

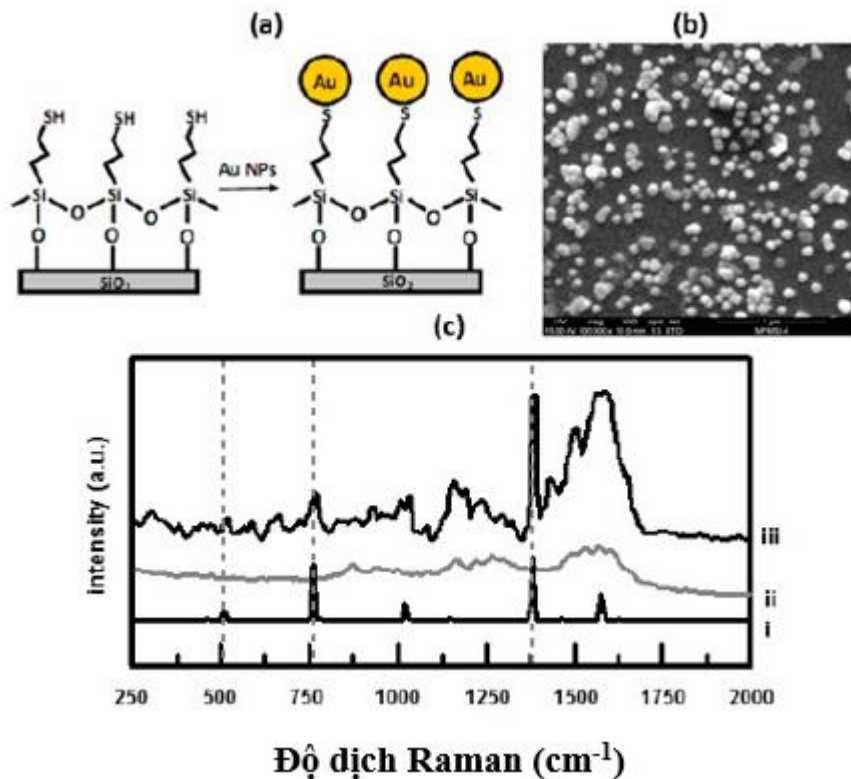
Việc sử dụng các hạt nano tổng hợp trong dung dịch là một phương pháp thuận tiện và đơn giản để cho hiệu ứng SERS. Nhược điểm của phương pháp này là quá trình tổng hợp hạt nano khó kiểm soát và thường dẫn đến kết quả khó lặp lại, khiến việc thực hiện phân tích định lượng trở nên khó khăn hơn.

### 1.1.1.2. Hạt nano kim loại cố định trên đế cứng

Đối với các hạt cầu sự kết đám là cần thiết để tăng độ mạnh của hiệu ứng SERS [104]. Cố định các hạt nano lên đế có ý nghĩa tạo điều kiện để đưa các hạt lại gần nhau. Một vài chiến thuật đã được đưa ra để cố định các hạt lên đế cứng. Một trong những phương pháp được tóm tắt trên Hình 1.6a sử dụng phân tử có nhóm chức thiol và amin OH để cố định các hạt nano vàng/bạc lên một đế thạch anh [110]. Trong phương pháp này, các hạt nano vàng và bạc được chế tạo bằng phương pháp khử  $\text{HAuCl}_4$  hoặc  $\text{AgNO}_3$  bằng natri triacetate.

Bề mặt của đế thạch anh được silan hóa bằng (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS). Phần trimethoxysilane của MPTMS liên kết với đế thạch anh. Sau đó, đế đã silan hóa được ngâm trong dung dịch huyền phù của các hạt nano vàng hoặc bạc. Các hạt nano này liên kết với nhóm sulhydryl như trong Hình 1.6a. Hình 1.6b cho thấy ảnh SEM của một đế sau khi được ngâm trong dung dịch huyền phù hạt nano vàng [110]. Hình ảnh này cho thấy các hạt nano phân bố dày đặc. Kích thước hạt nằm trong khoảng 40-100 nm. Những đế này sau đó được sử dụng để phát hiện PAHs trong nước biển nhân tạo [110]. Phổ của naphthalen được trình bày trong Hình 1.6c. Phần trống cho thấy đóng góp của lớp MPTMS vào phổ. Khi được ngâm trong 10 ppm naphthalene trong nước biển nhân tạo, các đỉnh của naphthalene ở vị trí 760 và 1380  $\text{cm}^{-1}$  có thể được quan sát thấy. Nghiên cứu cho thấy rửa đế trong 10 ml cồn etanol trong mười phút đã loại bỏ PAHs để đế có thể được tái sử dụng. Nghiên cứu cũng đã chứng minh rằng (3-aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS) có thể được sử dụng để cố định các hạt nano vàng/bạc [110]. Khi sử dụng APTMS, các hạt nano vàng/bạc liên kết với bề mặt của đế đã silan hóa thông qua các nhóm amin. Bằng phương pháp tương tự, các đế có hoạt tính SERS đã được chế tạo bằng cách gắn các hạt nano vàng trên các hạt silica linh động có bán trên thị trường [111]. Các hạt nano vàng liên kết với các nhóm amin của hạt silica. Cả APTMS và MPTMS đều có thể được sử dụng để cố định hạt nano vàng/bạc lên thủy tinh [112]. Các màng vàng dạng đảo được chế tạo bằng cách khử vàng từ dung dịch  $\text{HAuCl}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ , và các hạt nano vàng đã được cố định trên đế thạch anh bằng APTMS [113].

Các hạt nano vàng dạng sao được cố định trên đế silic thông qua một màng vàng mỏng bằng cách sử dụng  $\alpha$ - $\omega$ -dimercapto polyethylen glycol (HS-PEG-SH) để liên kết [114]. Do cấu trúc sắc nhọn của các hạt nano vàng dạng sao cung cấp một số lượng lớn các 'Hot spots' trên bề mặt của chúng dẫn đến tăng cường điện trường xung quanh vật liệu nano.



*Hình 1.6.* (a) Sơ đồ quy trình để cố định các hạt nano vàng trên đế thủy tinh; (b) Ảnh SEM cho thấy các hạt nano vàng cố định trên đế thủy tinh; (c) Phổ SERS của đế tiếp xúc với nước biển nhân tạo chứa 25 ppm naphthalene (iii) và đế trong nước biển nhân tạo (để trống) (ii). Để so sánh phổ Raman, (i), của naphthalene trạng thái rắn cũng được hiển thị. Đỉnh Naphthalene được đánh dấu bằng các đường nét đứt.

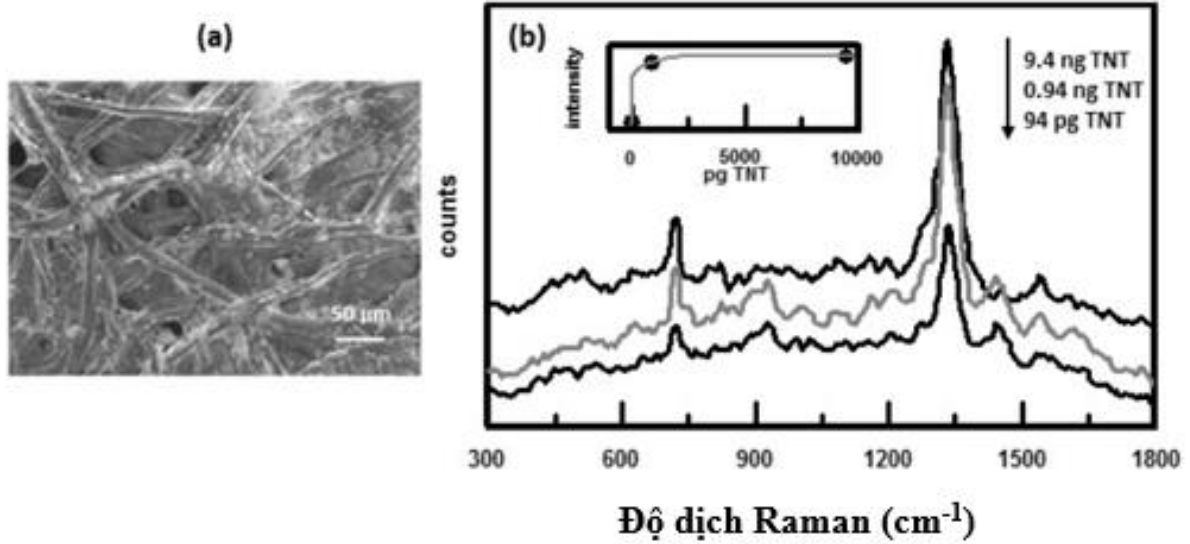
Đế SERS cũng được chế tạo trên giấy lọc [115], [116] và nhôm [102], [117]. Trong phương pháp chế tạo đế SERS trên giấy lọc, các hạt huyền phù nano vàng được phân tán trong isopropyl alcohol sau đó được đưa lên giấy lọc bằng máy in phun nhiệt

[115]. Ảnh SEM trên Hình 1.7a cho thấy đám hạt nano vàng trên giấy lọc cellulose. Những đám này làm cho hệ số tăng cường SERS lớn vì tạo thành các ‘Hot-spots’.

Những lõi lọc nhôm là những màng gồm có chứa oxit nhôm. Những màng này đồng đều, có cấu trúc dạng ống dài, cứng và không có một đỉnh Raman rõ ràng nào [118]. Một trong các phương pháp để chế tạo để SERS là phủ bạc lên những ống lọc rỗng bằng phương pháp lắng đọng chân không [117]. Nghiên cứu cho thấy là nếu xử lý để bằng plasma trước khi tiến hành đo SERS làm giảm đáng kể phổ nền và tăng tỉ lệ tín hiệu trên nhiễu của phổ Raman [117]. Sau khi lắng đọng bạc, ống nhôm rỗng vẫn còn giữ lại khả năng lọc của nó và có thể được sử dụng để phân tán mẫu pha loãng lên bề mặt để phục vụ cho việc đo SERS.

Để SERS có thể được chế tạo bằng cách lọc các hạt nano vàng và bạc lên ống lọc nhôm kích thước 0,02  $\mu\text{m}$  [102]. Để SERS dạng rắn, ổn định, cấu trúc nano được chế tạo bằng cách lọc 2 lần các hạt nano bạc và vàng, được chế tạo bằng phương pháp chiếu laser, qua màng lọc nhôm. Hình thái học bề mặt của màng kim loại được nghiên cứu bằng kính hiển vi lực nguyên tử (AFM). Màng bạc được tạo thành từ các đám nano với kích thước khoảng 100 nm và chiều cao khoảng 85 nm. Màng vàng chứa một lượng lớn các hạt nano với kích thước khoảng 200 nm, nhưng chiều cao nhỏ hơn (giá trị chính khoảng 55 nm). Cả hai màng đều được nhỏ một lượng dung dịch adenine nồng độ  $10^{-4}$  M. Đối với màng bạc, độ tăng cường SERS mạnh nhất khi sử dụng laser 514,5 nm trong khi đó đối với màng vàng là laser 785 nm. Những kết quả này phù hợp với lý thuyết trường điện từ của hiệu ứng tăng cường tán xạ Raman.





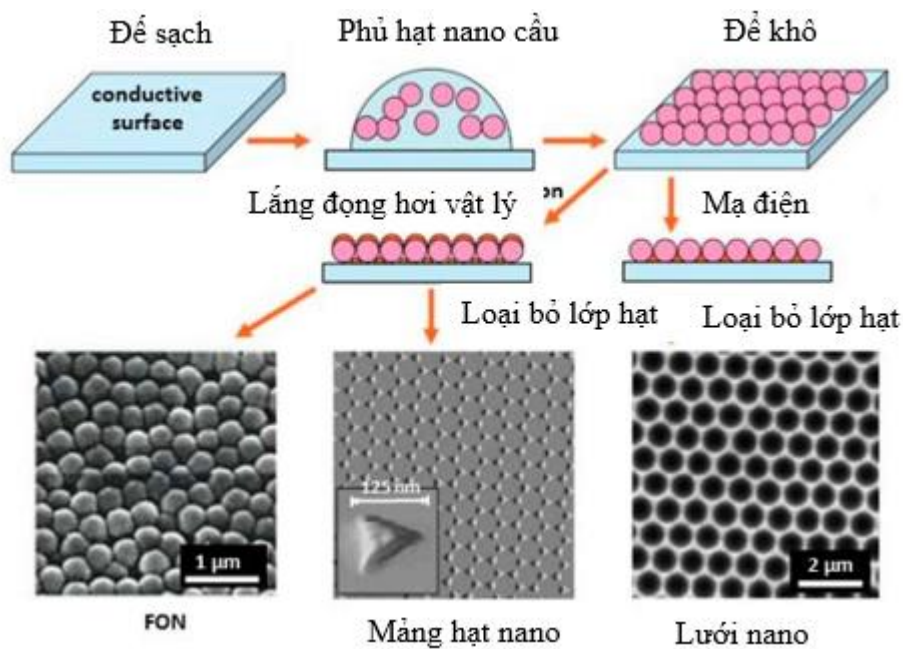
Hình 1.7. (a) Ảnh SEM của hạt nano vàng trên giấy lọc; (b) Phổ SERS của TNT. Hình nhỏ biểu diễn sự phụ thuộc cường độ SERS của nhóm  $\text{NO}_2$  theo nồng độ.

### 1.1.1.3. Cấu trúc nano chế tạo trực tiếp trên đế rắn

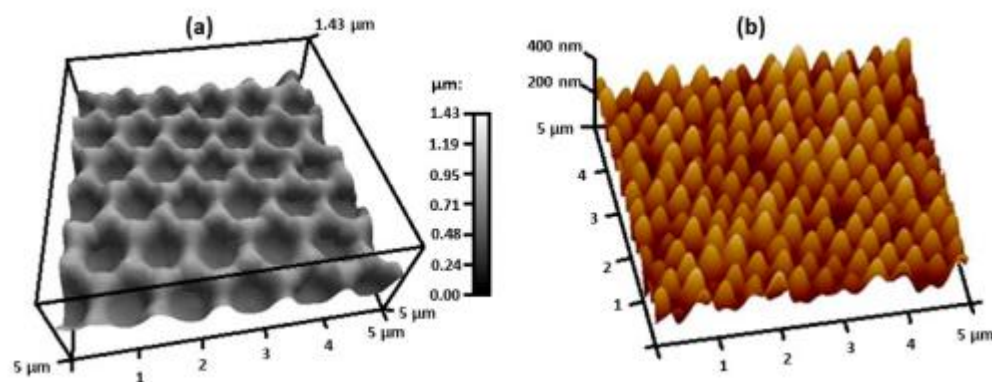
Các mảng kim loại cấu trúc nano có trật tự cao có thể được chế tạo bằng cách sử dụng kỹ thuật khắc và in nano. Các đế SERS đã được chế tạo bằng cách sử dụng laser xung cỡ pico giây (ps) và femto giây (fs) để chiếu lên bề mặt vật rắn [119-123]. Cách tiếp cận này là một phương pháp để chế tạo nhanh các đế SERS với diện tích lớn. Các cấu trúc nano ổn định trên tấm bia đồng được chế tạo bằng cách thay đổi năng lượng của xung và số xung sử dụng laser xung ps hoặc fs chiếu lên tấm đồng trong môi trường lỏng [119]. Phương pháp cắt laser cũng đã được thực hiện trên silic [120] và các hợp chất của nó [121-123]. Ngay sau khi chiếu laser một lớp mỏng bạc hoặc vàng được phủ lên bề mặt gồ gề. Kết quả hình thành lên các đế với cấu trúc nano cho hiệu ứng SERS có độ đồng đều về tín hiệu, hệ số tăng cường lớn và bền về mặt hóa học.

Nhiều nỗ lực nhằm tạo ra các mảng cấu trúc nano linh hoạt ứng dụng để làm đế SERS [124–128]. Các đế SERS linh hoạt là cần thiết vì chúng có thể được sử dụng trên các bề mặt không bằng phẳng để phát hiện các hóa chất và tác nhân trong thời gian thực và tại hiện trường. Một phương pháp để chế tạo các đế linh hoạt về mặt cơ học là kết

hợp kỹ thuật khắc mềm và kỹ thuật khắc mặt nạ vi cầu [124]. Trong phương pháp này, những hạt cầu latex được trải trên tấm thủy tinh tạo ra một nền cho chất dẻo PDMS, chất dẻo PDMS được đổ lên các hạt latex và được xử lý để thu được các khoảng trống nano hình bát trên bề mặt PDMS. Sau khi bóc PDMS ra khỏi đế, một lớp bạc dày 60 nm đã được phủ lên trên PDMS. Các tính chất plasmonic của các cấu trúc nano này có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi kích thước của các hạt latex. Hình 1.9a cho thấy hình ảnh 3D AFM của bề mặt linh hoạt. Các khoảng trống nano có thể nhìn thấy dễ dàng và bề mặt là đồng đều.

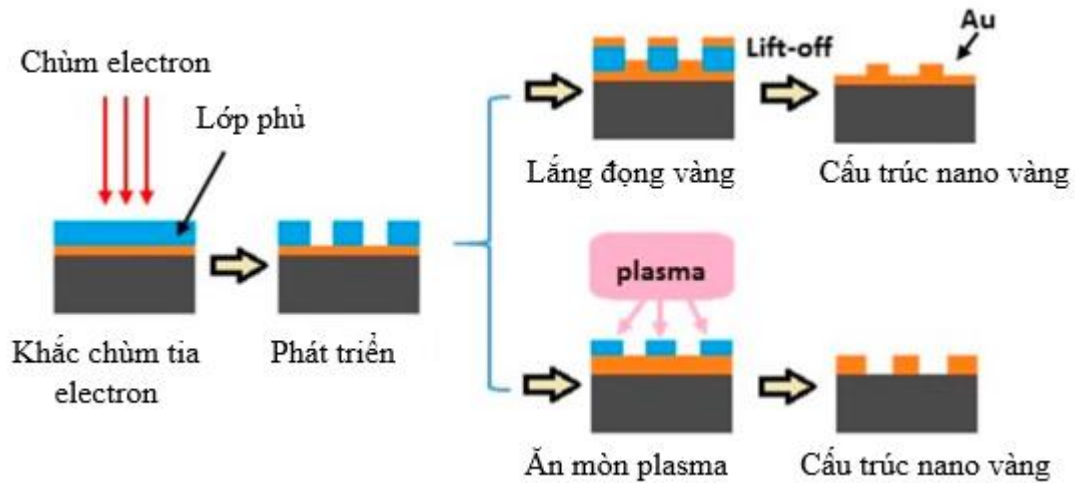


Hình 1.8. Sơ đồ biểu diễn quy trình khắc nano để chế tạo màng kim loại trên lớp nano cầu (FON), màng hạt nano tuần hoàn hoặc màng lỗ rỗng nano.



Hình 1.9. Ảnh AFM đế SERS linh hoạt được chế tạo bằng phương pháp (a) kết hợp kỹ thuật khắc mềm với khắc nano, 2013 [124] và (b) in nano bằng tia cực tím cuộn tới cuộn, 2017.

Kỹ thuật khắc bằng chùm electron cũng được sử dụng để chế tạo các đế SERS [129–132]. Hình 1.10 thể hiện sơ đồ mô tả hai quá trình thường được sử dụng để chế tạo các đế SERS [132]. Đầu tiên một chùm electron hội tụ được sử dụng để vẽ các hình dạng khác nhau trên bề mặt silicon phủ vàng được phủ một lớp màng nhạy cảm với điện tử được gọi là lớp phủ (khắc chùm tia điện tử). Chùm electron thay đổi độ hòa tan của lớp phủ, cho phép loại bỏ các vùng được chiếu hoặc không được chiếu của lớp phủ bằng cách nhúng đế vào dung môi (có hoạt tính). Tấm khi xử lý xong đã sẵn sàng để chế tạo đế SERS. Như minh họa trong Hình 1.10, một phương pháp để chế tạo bề mặt SERS là bốc bay vàng lên mẫu sau đó nhấc lên. Một phương pháp khác là sử dụng khắc plasma. Ưu điểm chính của kỹ thuật khắc chùm tia điện tử so với các phương pháp khác được sử dụng để chế tạo đế SERS là nó có thể vẽ các mẫu tùy chỉnh với độ phân giải dưới 10nm. Tính chất này rất quan trọng trong việc chế tạo đế SERS do hiệu ứng plasmon bề mặt định xứ (LPS) liên quan đến hiệu ứng SERS phụ thuộc rất nhiều vào kích thước, hình dạng và sự sắp xếp của cấu trúc nano [129-132]. Khắc chùm tia điện tử không phù hợp để chế tạo các đế diện tích lớn và cũng là một phương pháp rất tốn kém.



Hình 1.10. Sơ đồ của hai quá trình khắc chùm tia electron sử dụng để chế tạo đế SERS.

### 1.1.2. Đế SERS dựa trên hạt polystyren vi cầu

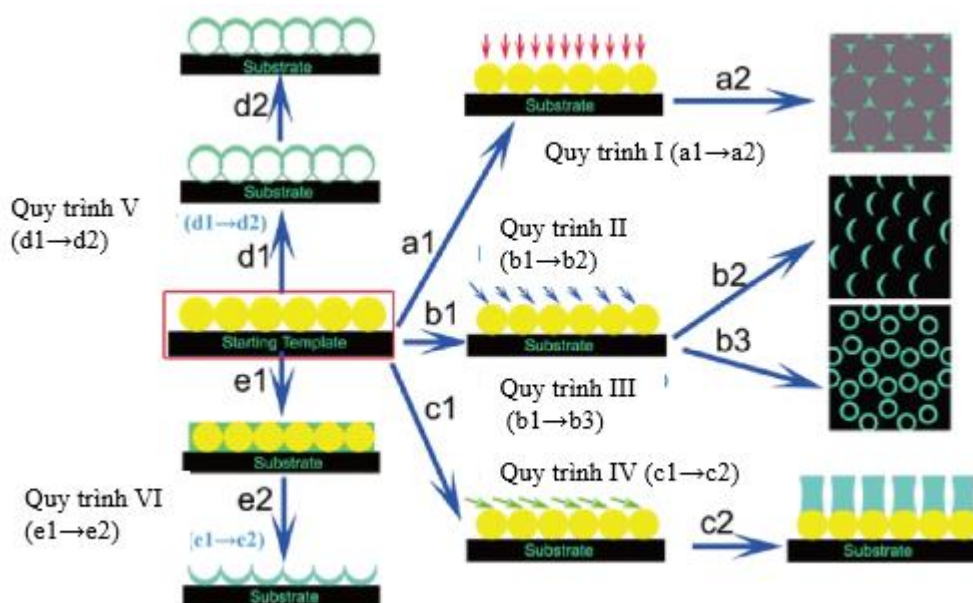
Tín hiệu SERS của các phân tử được đặt trong các vùng hoạt động SERS hoặc các điểm nóng sẽ được tăng cường đáng kể. Các điểm nóng thường nằm ở các cạnh sắc nhọn hoặc khe hẹp của các cấu trúc nano [133]. Đế SERS chất lượng là để có mật độ các điểm nóng đáng kể. Do đó hướng nghiên cứu chính về SERS hiện nay là nghiên cứu chế tạo các cấu trúc nano plasmonic có nhiều cạnh, đỉnh sắc, nhọn hoặc nhiều khe hẹp có kích thước nano [134].

Trong những năm gần đây, các phương pháp tiếp cận khác nhau đã được áp dụng để chế tạo đế SERS, bao gồm khắc chùm ion hội tụ (FIB) [135], khắc chùm tia điện tử (EBL) [136], và khắc đóng dấu nano (NIL) [137]. Mặc dù có nhiều ưu điểm khi sử dụng các phương pháp này để chế tạo các mảng có cấu trúc micro/nano với chất lượng cao, nhưng chúng không phải là lựa chọn tối ưu trong các phòng thí nghiệm. Lý do chính là các quy trình này tương đối tốn kém, cồng kềnh và đòi hỏi thời gian dài, đặc biệt là các quy trình trên chỉ chế tạo ra cấu trúc nano trên một diện tích nhỏ (cỡ micro mét vuông). Kỹ thuật khắc mặt nạ vi cầu (NSL) là phương pháp dễ áp dụng và giá thành rẻ để chế tạo các mảng cấu trúc nano tuần hoàn quy mô lớn [138-140]. Mặt nạ các hạt vi cầu PS được sử dụng rộng rãi trong kỹ thuật khắc mặt nạ vi cầu để chế tạo các cấu trúc nano. Và gần đây đã đạt được nhiều tiến bộ nhờ sự phát triển của công nghệ nano hiện đại

[141, 142-145]. Các cấu trúc nano với các cạnh sắc nhọn ở đỉnh của chúng được chế tạo bởi kỹ thuật khắc mặt nạ vi cầu đã cho thấy hiệu suất SERS đầy hứa hẹn, đóng góp chính cho hướng nghiên cứu này là nhóm của giáo sư Van Duyne [146] và nhóm của giáo sư Bartlett [147]. Hình thái, kích thước cũng như khoảng cách giữa các hạt trong các màng đơn lớp xếp chặt có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi kích thước hạt vi cầu PS, thời gian ăn mòn và độ dày của màng kim loại lắng đọng.

Có ba loại cấu trúc nano chủ yếu được chế tạo bằng cách kết hợp kỹ thuật khắc mặt nạ vi cầu với các phương pháp lắng đọng khác nhau như được minh họa trong Hình 1.11: (i) mảng tam giác nano được tổng hợp bằng cách lắng đọng màng kim loại (ví dụ, vàng hoặc bạc) trong chân không và sau đó loại bỏ mặt nạ các hạt vi cầu. Mảng các vòng nano cũng có thể được chế tạo bằng kỹ thuật khắc mặt nạ vi cầu khi mặt nạ được xoay trong quá trình lắng đọng kim loại. (ii) Cấu trúc màng kim loại trên màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu (MFON) được chế tạo bằng cách lắng đọng trực tiếp kim loại lên màng hạt vi cầu PS mà không loại bỏ các hạt vi cầu PS. (iii) Sử dụng tổng hợp điện hóa, tiếp theo là loại bỏ các hạt vi cầu tạo ra một lỗ rỗng giống như bát kim loại đồng nhất hoặc hình cầu rỗng, tùy thuộc vào độ dày của màng lắng đọng. Các thông số của cấu trúc nano có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi kích thước của hạt vi cầu PS và thay đổi thời gian lắng đọng [148].

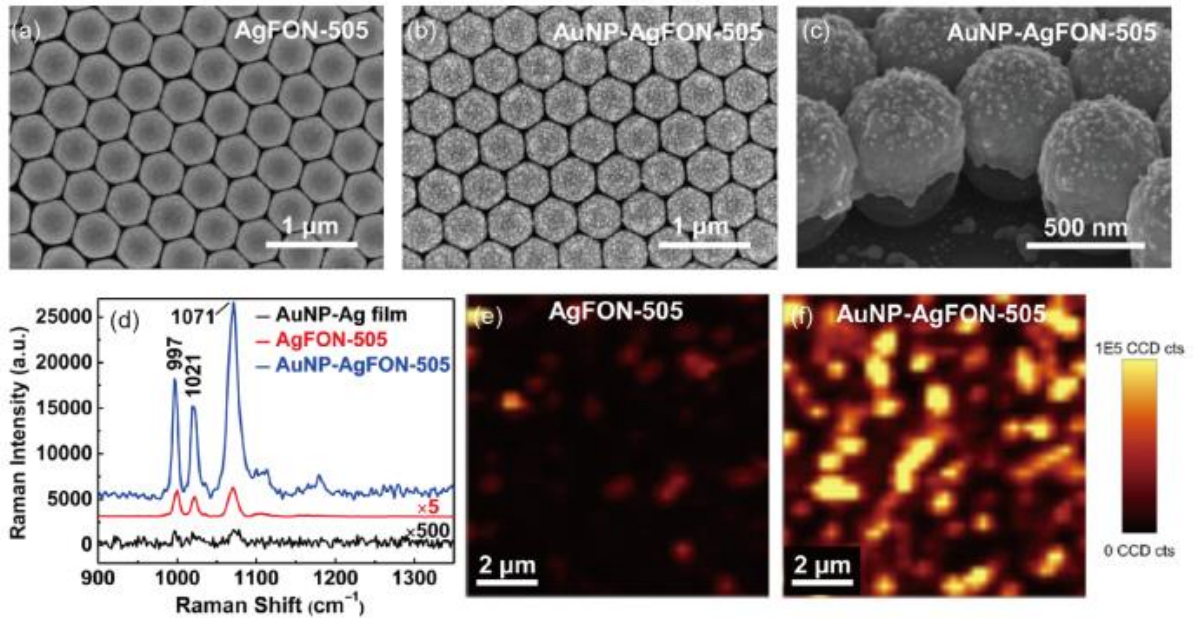
So với các kỹ thuật khác, kỹ thuật khắc mặt nạ vi cầu có những ưu điểm sau trong việc chế tạo các đế SERS: (1) chế tạo một diện tích lớn cấu trúc nano trong thời gian ngắn; (2) hình thái và chu kỳ có thể dễ dàng được kiểm soát thông qua việc thay đổi kích thước của các hạt vi cầu và độ dày của màng kim loại lắng đọng; (3) nhiều loại vật liệu chức năng có thể được ứng dụng, chẳng hạn như polyme, oxit và kim loại.



*Hình 1.11.* Hình minh họa kỹ thuật khắc mặt nạ vi cầu NSL. Có ba loại cấu trúc nano được chế tạo thông qua sáu quy trình chế tạo (Quy trình I – VI): (I) Mạng tam giác bạc (a1 – a2); (II) mảng nano huỳnh quang (b1 – b2) và (III) mảng vòng nano (b1 – b3); (IV) mảng cột nano được chế tạo bằng cách sử dụng lắng đọng góc xiên (c1 – c2); (V) mảng cầu rỗng [148].

Hình 1.12 (a) – (c) cho thấy ảnh SEM của đế SERS cấu trúc màng bạc phủ trên màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS đường kính 505 nm (AgFON), đế SERS hạt nano vàng trên đế AgFON (AuNP – AgFON) và ảnh cắt ngang của đế SERS AuNP – AgFON. Các màng AgFON thường được chế tạo trên đế silic và các hạt nano vàng sau đó được lắp ráp trên bề mặt của màng AgFON. Trong đế SERS cấu trúc này, khoảng cách kích thước cỡ nanomet giữa hạt và màng tạo thành các điểm nóng với hệ số tăng cường điện trường lớn. Hình 1.12d cho thấy phổ SERS của đế SERS AuNP-AgFON, AgFON và AuNP – Ag. Kết quả phù hợp với phép đo ảnh Raman đồng tiêu (Hình 1.12e, Hình 1.12f).



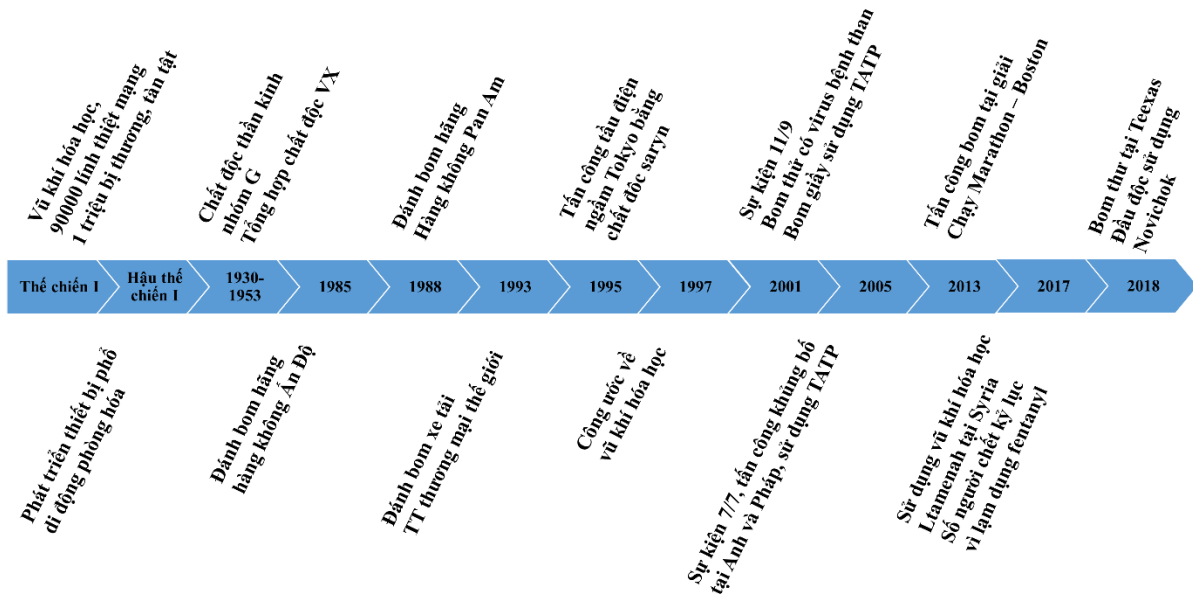


Hình 1.12. Ảnh SEM của đế SERS AgFON với hạt PS 505 nm (a), AuNP – AgFON (b), hình ảnh mặt cắt của AuNP – AgFON (c). (d) Phổ Raman của đế màng AuNP – AgFON, AgFON và AuNP – Ag. (e), (f) Ảnh Raman của AuNP – AgFON so với AgFON sử dụng laser kích thích bước sóng 785 nm [149].

## 1.2. Thiết bị thu phổ Raman xách tay

### 1.2.1. Lịch sử phát triển các thiết bị phổ di động

Nhu cầu sử dụng thiết bị phổ nói chung cũng như phổ Raman di động nói riêng khởi nguồn chủ yếu từ yêu cầu của hoạt động quân sự, an ninh, phòng chống khủng bố, ứng cứu thảm họa. Sau này, một số loại thiết bị phổ xách tay như là phổ phân tích kích thích bằng laser (LIBS), phổ huỳnh quang tia X (XRF), phổ hồng ngoại gần (NIR), phổ Raman đã tìm được các ứng dụng dân sự và được phát triển cho thị trường này.



Hình 1.13. Một số mốc thời gian đánh dấu nhu cầu đối với thiết bị phổ di động [150].

Sự ra đời và tác động hủy diệt của vũ khí hóa học trong thế chiến thế giới lần thứ nhất đã đặt mốc khởi đầu cho nhu cầu phát triển các thiết bị phổ di động phục vụ công tác trinh sát hóa học (Hình 1.13). Trong thế chiến thế giới thứ nhất, trinh sát viên được huấn luyện để nhận biết mùi của một số loại vũ khí hóa học [151]. Tuy nhiên có quá nhiều nguy cơ liên quan tới việc phơi nhiễm chất độc nồng độ thấp liên tục trong thời gian dài hoặc tệ hơn là phơi nhiễm nồng độ cao. Các bộ kit hóa chất chỉ thị đã được phát triển, cho phép phát hiện chất độc mà không cần phải bỏ thiết bị bảo hộ. Hạn chế của các kit này là chiến đấu viên không thể mang kit test cho tất cả các loại chất độc, thời gian triển khai nhận biết lâu. Năm 1954, thiết bị phổ hồng ngoại di động LOPAIR ra đời với mục đích là phát hiện chất độc thần kinh nhóm G (Hình 1.14). Thiết bị nặng hơn 100 kg, quét liên tục và phát hiện chất độc trong môi trường từ xa ở khoảng cách tầm 100 m [151]. Năm 1997, công ước về vũ khí hóa học ra đời nhằm loại bỏ, cấm phát triển, sử dụng vũ khí hóa học. Tuy nhiên năng lực trinh sát hóa học, sinh học và phóng xạ CBN của quân đội vẫn cần được duy trì, nâng cao để đối phó với các sự cố môi trường, bệnh dịch. Tại Việt Nam, bộ đội phòng hóa đã được triển khai xử lý sự cố nhà máy Rạng Đông năm 2019 [152], và tiêu tủy trùng trong thời gian đại dịch COVID bùng phát năm 2020-2021 [153].





Hình 1.14. a) Thiết bị LOPAIR [78], b) thiết bị trinh sát hóa học cầm tay [154].

Các mốc thời gian tiếp theo trên Hình 1.13 gắn liền với các hoạt động khủng bố tấn công máy bay, tàu điện ngầm, các hoạt động tụ tập đông người, tấn công “bom” thư các nhân vật trọng yếu tại nhiều quốc gia. Sự liều lĩnh và hậu quả nghiêm trọng của hoạt động khủng bố trong sự kiện 11/9 đã thúc đẩy sự phát triển công nghệ và thiết bị phổ cầm tay hiện đại ngày nay nhằm tạo ra thêm giải pháp kỹ thuật giám sát an ninh hiệu quả. Trong đó phát triển các tính năng của thiết bị [152]:

- Chỉ dẫn hành động tức thời
- Thao tác tại hiện trường
- Tăng mức độ an toàn
- Giảm thời gian triển khai và xử lý
- Tăng hiệu quả
- Tăng chất lượng
- Tăng độ tin cậy của kết quả

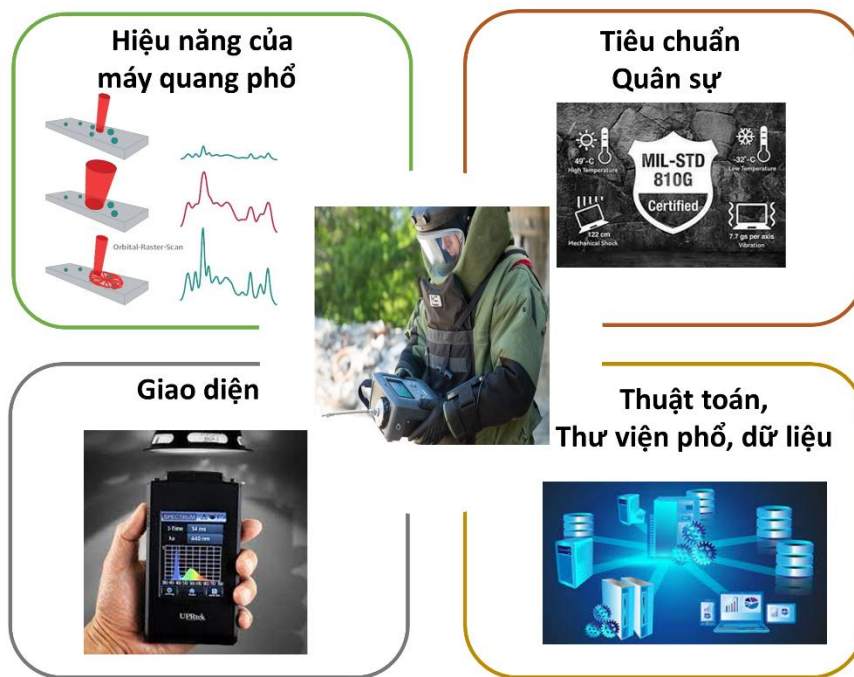
Bảng 1.1. Phân loại các thiết bị đo phổ di động [150]

Phân loại	Kích thước	Khối lượng	Nguồn điện
Thiết bị gắn trên xe chuyên dụng	$40 \times 35 \times 35$ cm	$> 20$ kg	Cần nguồn từ máy phát điện
Thiết bị xách tay	$< 40 \times 35 \times 35$ cm	$\sim 3-30$ kg	Nguồn ắc quy hoặc điện lưới
Thiết bị cầm tay	$\sim 30 \times 15 \times 7$ cm	$\sim 0.5-3$ kg	Nguồn pin
Thiết bị đeo trên người	$< 10 \times 20 \times 5$ cm	$< 0.5$ kg	Nguồn pin
Thiết bị tích hợp với điện thoại thông minh	$< 4 \times 4 \times 4$ cm	$< 0.5$ kg	Nguồn pin

Thiết bị phổ di động, theo đúng như tên gọi, không nhất thiết phải nhỏ gọn, miễn là có thể di chuyển thiết bị đến vị trí cần triển khai. Thiết bị có dạng được gắn trên xe, phương tiện chuyên dụng hoặc trang bị trong xe phòng lab di động, hoặc có dạng nhỏ gọn để có thể xách tay, cầm tay, đeo, hoặc gắn dây nhất là sử dụng như thiết bị phụ trợ tích hợp với điện thoại thông minh [155-157]. Bảng 1.1 đưa ra một số thông số giúp phân loại thiết bị thu phổ di động [150]. Kích thước của thiết bị một mặt được xác định do các yêu cầu kỹ thuật của thiết bị, mặt khác do sự cập nhật, tích hợp các công nghệ mới. Như Hình 1.14 a) minh họa thiết bị phổ di động đời đầu LOPAIR và b) thiết bị phổ cầm tay đời mới. 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.

Các máy đo phổ trong phòng thí nghiệm thường có xu hướng được nâng cấp tăng độ nhạy, chất lượng tín hiệu SNR, độ phân giải, dải phổ hoạt động và khả năng làm việc “vạn năng” với nhiều dạng mẫu đo khác nhau. Tuy nhiên, 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 (Hình 1.15). Do vậy, để thiết kế được thiết bị phổ cầm tay ngoài việc nắm chắc về công nghệ và kỹ thuật còn cần phải hiểu rất rõ về ứng dụng, đối tượng đo, môi trường hoạt động, người sử dụng. Độ phân dải, dải phổ hoạt động của thiết bị phổ cầm tay thường cố định và được xác định từ khi thiết kế thiết bị. Chất lượng tín hiệu SNR của các thiết bị này thường chỉ đủ để thuật toán hoạt động hiệu quả, và nhanh chóng theo nguyên lý thiết kế chủ đạo “vừa đủ” (good enough) cho các thiết bị cầm tay.

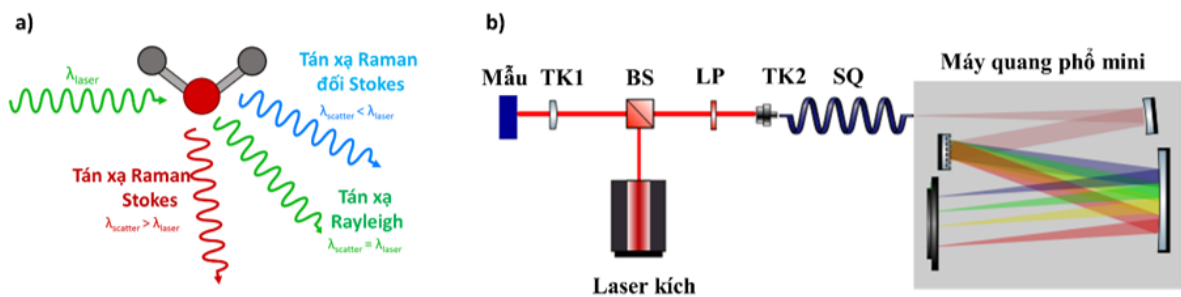


Hình 1.15. Các yêu cầu đối với một thiết bị phổ xách tay.

Các mẫu đo trong thực tế thường rất phức tạp. Để thiết bị có thể đưa ra được các chỉ dẫn hành động, còn rất nhiều nghiên cứu cần được thực hiện để xây dựng thuật toán tin cậy, thư viện phổ, cơ sở dữ liệu, xây dựng đường chuẩn định lượng cho thiết bị. Việc thiết kế chuyên biệt hóa ứng dụng của thiết bị phổ xách tay, giúp cho việc xây dựng thư viện phổ được trọng tâm hơn, giảm áp lực, thời gian tính toán và tăng độ tin cậy của kết quả.

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

Thiết bị đo phổ Raman hoạt động dựa trên hiện tượng tán xạ Raman, hiện tượng khi photon của ánh sáng kích thích tán xạ không đàn hồi với phân tử. Trong số khoảng một triệu photon tới thì có một photon bị mất năng lượng cho dao động của phân tử (hoặc nhận năng lượng từ dao động của phân tử, nhưng với xác suất còn thấp hơn nữa). Điều này dẫn tới bước sóng của các photon này bị thay đổi. Các photon bị tán xạ đàn hồi được gọi là tán xạ Rayleigh và có bước sóng giống với bước sóng ánh sáng tới. Khi tán xạ không đàn hồi, các photon bị mất năng lượng sẽ có bước sóng dài hơn và gọi là tán xạ Raman Stokes, các photon nhận thêm năng lượng sẽ có bước sóng ngắn hơn và gọi là tán xạ đối Stokes (Hình 1.16a).



Hình 1.16. a) Quá trình tán xạ ánh sáng trên phân tử, b) sơ đồ cấu tạo của thiết bị đo phổ Raman.

Thiết bị thu phổ Raman có ba khối chính là nguồn laser, mẫu đo và máy quang phổ. Nguồn laser đóng vai trò là nguồn sáng đơn sắc có cường độ cao dùng để kích thích mẫu. Như biểu diễn trên Hình 1.16b, nguồn laser được ghép vào hệ quang bằng một tấm chia chùm lưỡng sắc (BS). Tấm chia chùm lưỡng sắc phản xạ ánh sáng có bước sóng của chùm laser và cho ánh sáng ở các bước sóng khác truyền qua. Tia laser được hội tụ lên mẫu thông qua vật kính (TK1). Ánh sáng tán xạ Raman được thu lại bởi chính vật kính này theo cấu hình tán xạ ngược. Tán xạ Raman có bước sóng khác so với bước sóng laser nên truyền qua tấm chia chùm lưỡng sắc sau đó đi qua một tấm kính lọc dải dài để tiếp tục loại bỏ hết phần tạp quang của tia laser. Đối với các máy đo phổ Raman trong phòng thí nghiệm, thay vì kính lọc dải dài người ta có thể sử dụng kính lọc băng hẹp Notch để lọc tạp quang ở bước sóng laser, khi đó thu được cả tán xạ Raman Stokes và đối Stokes.

Tuy nhiên cường độ tán xạ Raman đối Stokes nhỏ hơn rất nhiều so với tán xạ Raman Stokes, và cũng không cung cấp thêm nhiều thông tin đặc trưng của phân tử, do vậy các thiết bị cầm tay chủ yếu thu phổ Raman Stokes. Tín hiệu sạch sau khi đi qua kính lọc dải dài được thấu kính TK2 hội tụ vào máy quang phổ hoặc để tăng độ linh động thì sẽ được hội tụ vào đầu sợi quang và dẫn tới máy quang phổ. Tín hiệu Raman sau khi được tán sắc bởi máy quang phổ, sẽ được ghi lại bởi mảng cảm biến. Do tín hiệu Raman rất yếu nên đầu cảm biến phải có độ nhạy cao và ít nhiễu.



Hình 1.17. Một số dạng máy quang phổ Raman xách/cầm tay [158-160].

Tùy vào yêu cầu đối với thiết bị, ba khối chính này được thiết kế và tích hợp khác nhau. Thiết bị Raman cầm tay đầu tiên được ra mắt năm 2005 bởi công ty Ahura First Defender (sau này được ThermoFisher Scientific mua lại). Thiết bị của First Defender có hình dạng giống đồng hồ đo điện vạn năng (Hình 1.17a). Thiết bị sử dụng pin, được tích hợp chip vi xử lý và điện toán đám mây cho phép thực hiện đầy đủ tính năng đo và định danh phổ. Là thiết bị phổ Raman di động thương mại được ra mắt đầu tiên, do đó hình dạng cầm tay của First Defender thường là hình ảnh mặc định cho thiết bị dạng này. Tuy nhiên, thiết bị phổ Raman di động cũng có loại được đóng gói trong vali xách tay hoặc balo như trong Hình 1.17b và Hình 1.17c. Cụ thể, hình dạng đóng gói và tóm lược thông số kỹ thuật của một số loại máy quang phổ Raman thương mại được trình bày trong Bảng 1.2.

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 [161-163], 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.

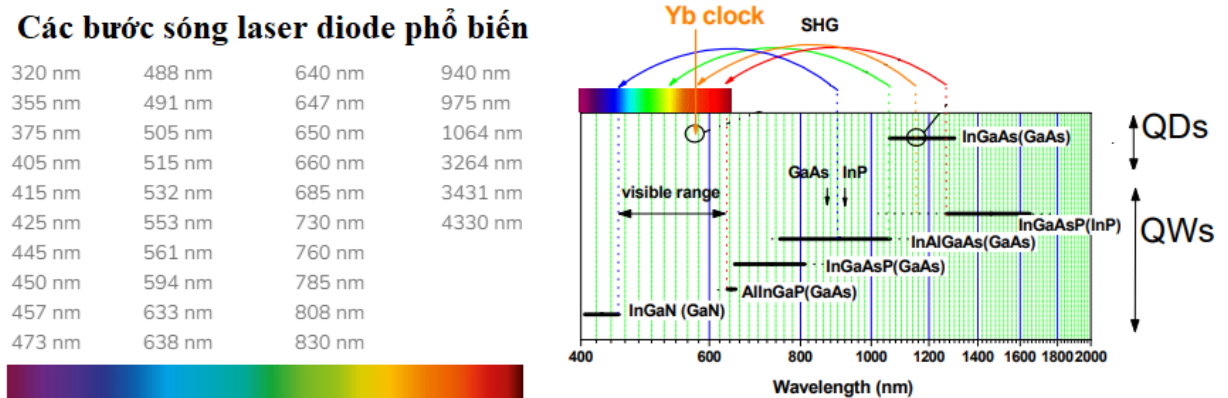
*Bảng 1.2.* Một số loại máy quang phổ Raman cầm tay thương mại.

<b>Thiết bị</b>	<b>Công ty</b>	<b>Mô tả</b>	<b>Laser kích</b>	<b>Dải đo (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Phân giải (cm<sup>-1</sup>)</b>
Fido-verdict	FLIR	Cầm tay	785 nm	300–2000	12
Avalon	FLIR	Cầm tay (Đo xa được tới 3m)	785 nm	300–2000	12–15
CBEX & CBEX 1064	Snowy range instruments	Cầm tay	785 nm, 1064 nm	400–2300	12
First defender RM & RMX	Thermo scientific	Cầm tay tích hợp sợi quang	785 nm	250–2875	7–10.5
ReporteR	SciAps	Cầm tay	785 nm	300–2500	10
Responder RCI	Smiths detection	Tích hợp trong vali	785 nm	225–2400	12
StreetLab mobile	Morpho detection	Cầm tay	785 nm	300–1800	10
TacticID	B&Wtek	Cầm tay	785 nm	176–2900	9
First guard	Rigaku	Cầm tay	532 nm, 785 nm, 1064 nm	400–1850	10–15
EZRaman-I Dual-G	Enwave optronics	Cầm tay hai bước sóng	532 nm và 785 nm	250–2350 (785 nm laser), 250–3250 (532 nm laser)	6–7

Portable Raman analyzer	Real time analyzers	Tích hợp trong vali	1064 nm	150–3500	Có thể thay đổi được 4, 8, 16, và 32
-------------------------	---------------------	---------------------	---------	----------	--------------------------------------

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

Thay thế cho các nguồn laser công kênh như là laser Ar<sup>+</sup> (bước sóng 488.0 nm và 514.5 nm), Kr<sup>+</sup> (530.9 nm và 647.1 nm), He:Ne (632.8 nm), Nd:YAG (1064/ 532 nm) được sử dụng cho máy quang phổ Raman đời cũ, 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 [164]. 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 [165]. Hình 1.18 đưa ra một số bước sóng phổ biến của laser diode.



Hình 1.18. Một số loại bước sóng laser diode phổ biến [92].

Về mặt lý thuyết, bước sóng laser nào cũng có thể dùng để kích thích mẫu và thu phổ Raman. Trên thực tế, nhiều yếu tố cần được tính tới khi lựa chọn bước sóng laser. 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.

Cường độ tín hiệu tán xạ Raman tỷ lệ thuận với cường độ laser kích, tuy nhiên tỷ lệ nghịch với bước sóng laser mũ bốn  $\lambda_{laser}^4$  theo công thức (1.1).

$$I_{Raman} \propto \frac{I_{laser}}{\lambda_{laser}^4} \quad (1.1)$$

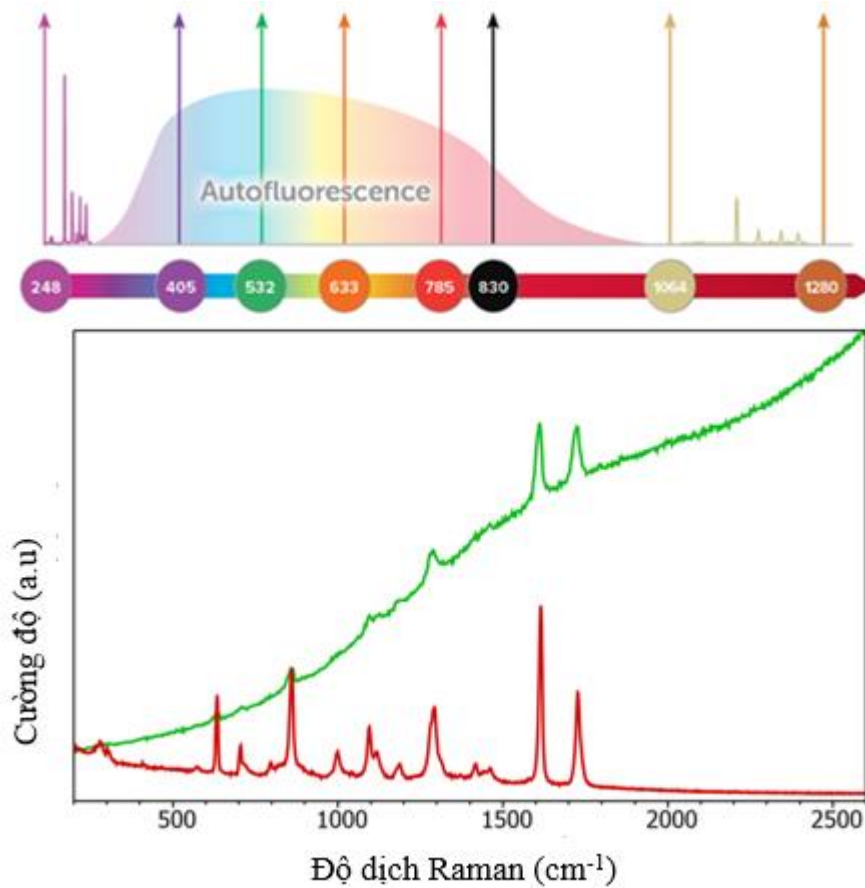
Với cùng cường độ laser kích, bước sóng càng ngắn tín hiệu sẽ càng mạnh hơn. Tuy nhiên, năng lượng của photon ở bước sóng ngắn có thể gây ra chuyển mức năng lượng điện tử trong phân tử. Quá trình tái hợp khi điện tử trở về mức năng lượng cơ bản sẽ gây ra phát xạ nền huỳnh quang. Hình 1.19 minh họa phổ Raman của nicotine khi kích thích bởi bước sóng 532 nm và 785 nm. Phổ của nền huỳnh quang rất rộng có thể gây nhiễu tín hiệu Raman, hoặc nhiều khi gây bão hòa đầu thu. Ngoài ra, bước sóng ngắn thường chỉ tương tác với các phân tử trên bề mặt mẫu và dễ sinh ra các phản ứng quang xúc tác gây hỏng mẫu.

Do hiệu ứng dịch chuyển Stoke (Stoke shift) giữa đỉnh phổ hấp thụ và đỉnh phổ huỳnh quang [165], có một cửa sổ ở vùng tử ngoại có thể dùng để thu tín hiệu Raman (Hình 1.19). Để thu được laser tử ngoại, trước đây cần sử dụng laser xung ngắn khá cồng kềnh và các kỹ thuật nhân tần như là laser Nd:YAG phát tần số  $3\omega$ ,  $4\omega$  [166]. Gần đây, sự phát triển của vật liệu bán dẫn vùng cấm rộng GaN đã giúp tạo ra laser diode tử ngoại [167]. Hướng nghiên cứu thiết bị Raman cầm tay UV cũng được quan tâm nghiên cứu phát triển và bắt đầu xuất hiện sản phẩm thương mại [168–170].

Sử dụng laser ở các bước sóng hồng ngoại gần NIR giúp cải thiện đáng kể ảnh hưởng của phát xạ nền huỳnh quang. Nhưng thiết bị thường phải sử dụng đầu thu hồng ngoại InGaAs có giá thành cao hơn và có thể cần phải làm lạnh đầu thu để giảm nhiễu. Do đó kích thước của thiết bị sẽ không còn nhỏ gọn và mức tiêu thụ năng lượng lớn hơn. Thêm vào đó, công suất laser của các thiết bị phổ Raman cầm tay NIR thường phải cao



để bù lại sự suy giảm tín hiệu do bước sóng kích dài. Vì vậy, các vấn đề an toàn cho người sử dụng và mẫu đo cần phải được chú ý tới.



Hình 1.19. Ảnh hưởng của bước sóng laser kích lên phong nền huỳnh quang. Phổ Raman của nicotine thu được với bước sóng laser kích 532 nm và 785 nm [92].

Bước sóng hồng ngoại gần NIR 785 nm được sử dụng phổ biến cho thiết bị quang phổ Raman cầm tay (Bảng 1.2). Bước sóng này đạt được sự tối ưu giữa cường độ tín hiệu tán xạ Raman và phong nền huỳnh quang. Thiết bị có thể sử dụng đầu thu silicon mà vẫn đảm bảo được dải phổ rộng  $3500\text{ cm}^{-1}$  nằm trong vùng nhạy. Ngoài ra bước sóng laser 785 nm được sử dụng rộng rãi trong các thiết bị lưu trữ quang [171]. Những yếu tố này giúp tối ưu đáng kể giá thành của thiết bị.

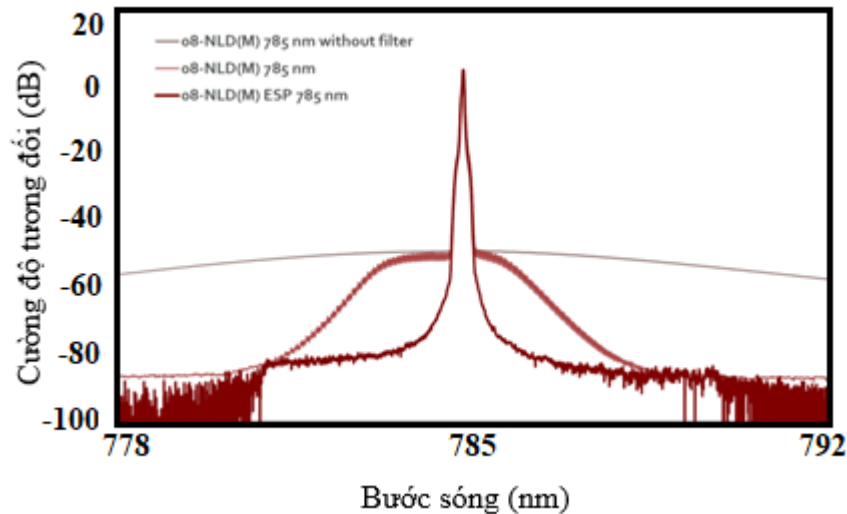
Bên cạnh việc lựa chọn được bước sóng của laser kích, các thông số kỹ thuật sau của laser cần được đặc biệt quan tâm bao gồm: độ rộng vạch phổ, độ ổn định của bước

sóng, độ sạch của phổ, độ ổn định công suất, chất lượng chùm tia của laser và cách ly quang học [172]. Cụ thể như sau:

**Độ rộng của vạch phổ của laser kích:** ảnh hưởng trực tiếp tới độ phân giải của tín hiệu Raman thu được. Với các hệ sử dụng cách tử cố định, độ rộng của vạch phổ của laser thường phải nhỏ cỡ vài chục pico met, hay nhỏ hơn độ phân giải của máy quang phổ để không giới hạn độ phân giải của thiết bị. Đối với các hệ phân giải cao độ rộng vạch phổ laser có khi còn nhỏ hơn 1 MHz.

**Độ ổn định bước sóng laser:** với bước sóng của laser được giữ cố định trong thời gian ghi phổ để không làm nhòe và ảnh hưởng tới độ phân giải của phổ Raman. Thông thường, bước sóng laser không được trôi quá vài pico met trong thời gian đo và trong điều kiện thăng giáng nhiệt độ vài độ C.

**Độ sạch phổ:** Yêu cầu đối với độ sạch phải lớn hơn 60 dB, thông thường trong khoảng 1-2 nm tính từ đỉnh phổ laser Hình 1.20.



Hình 1.20. Yêu cầu đối với độ sạch phổ của laser kích [172].

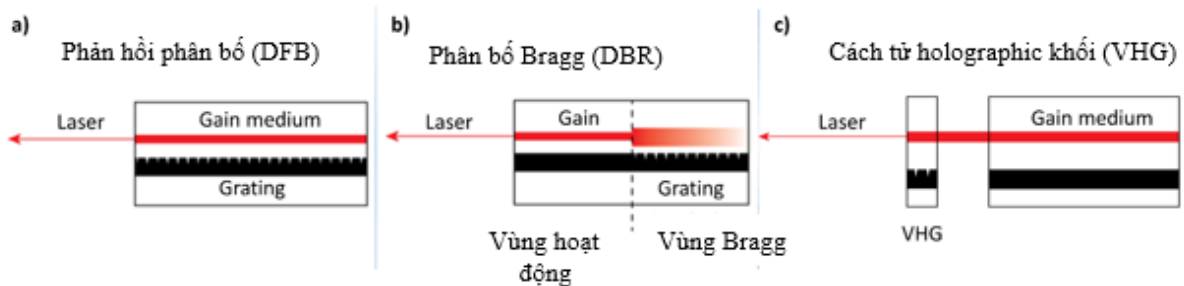
**Độ ổn định công suất:** Công suất laser kích cỡ vài trăm mW. Độ thăng giáng của công suất không được quá vài phần trăm trong thời gian đo và do thay đổi nhiệt độ của môi trường.

**Chất lượng của chùm tia:** Đối với các ứng dụng dựng ảnh Raman, chất lượng chùm tia cần tốt thường là mode TEM<sub>00</sub> để có độ phân giải đạt ngưỡng giới hạn nhiễu xạ. Đối với các ứng dụng khác, chất lượng chùm tia chỉ cần đủ để có thể hội tụ, dẫn tín hiệu vào sợi quang đa mode có kích thước 50 – 100 μm.

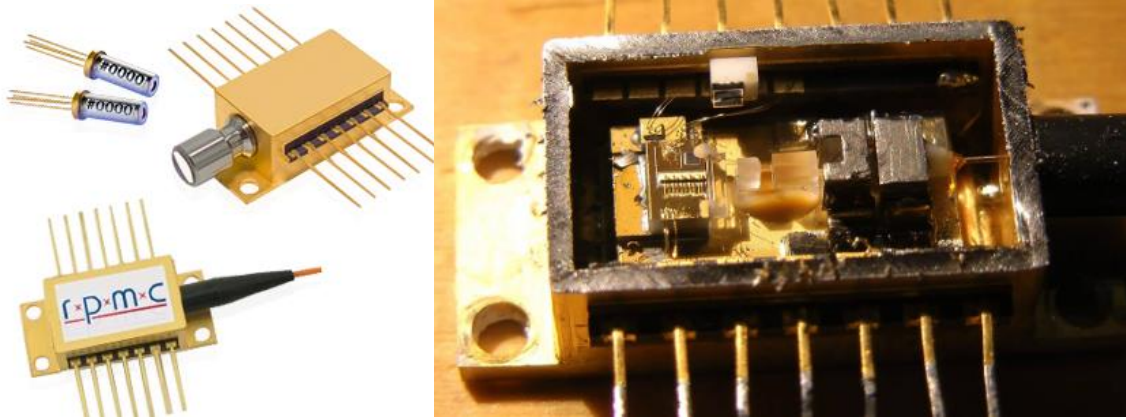
**Cách ly quang học:** Trong ứng dụng dựng ảnh Raman, hệ quang thường có dạng đồng tiêu. Tán xạ của laser trên mẫu có thể quay ngược lại đầu phát laser và gây nhiễu, không ổn định, nhiều khi có thể làm hỏng laser. Trong các thiết bị này cần tích hợp bộ cách ly quang học ngay trước đầu laser.

Đối với các laser diode thông thường, độ rộng phổ thường tương đối lớn, và bước sóng không ổn định, phụ thuộc vào nhiệt độ và công suất phát. Nhiều kỹ thuật thu hẹp và ổn định phổ cho laser diode đã được phát triển trong đó thiết bị quang phổ Raman thường sử dụng các công nghệ laser diode ổn định bước sóng sau [172]:

1. Laser đơn mode dọc (single-longitudinal mode SLM) bơm bằng laser diode.
2. Laser diode đơn mode sử dụng phản hồi phân bố (distributed feedback DFB) hoặc phản xạ phân bố Bragg (distributed Bragg reflection DBR) (Hình 1.21a,b).
3. Laser diode ổn định tần số sử dụng cách tử holographic khối (Volume Holographic Grating VHG) (Hình 1.21c).



Hình 1.21. Một số cấu hình laser diode ổn định bước sóng [173].



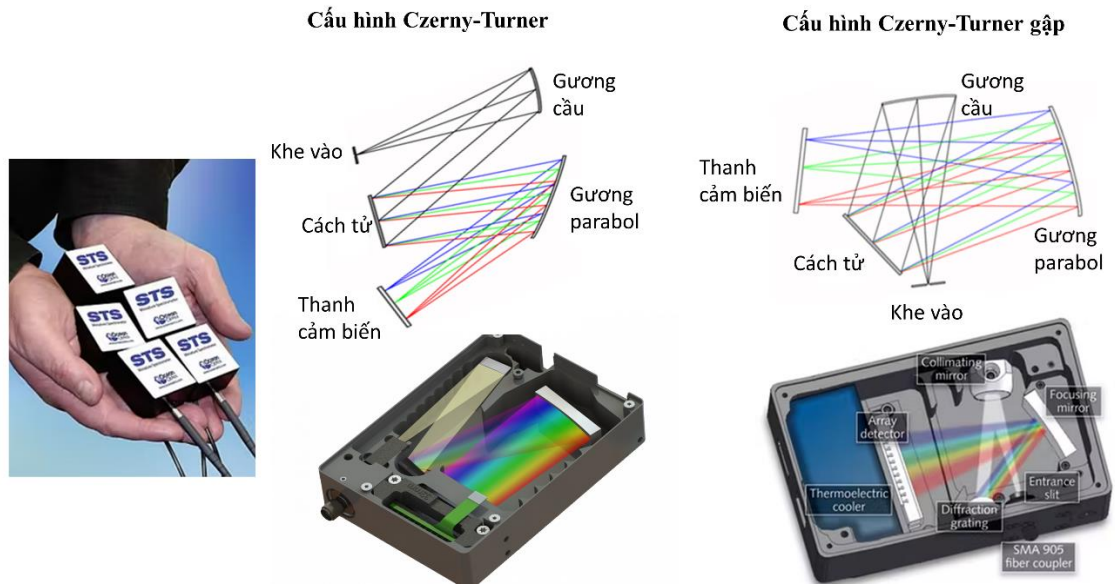
Hình 1.22. Một số dạng đóng gói của laser diode.

Diode laser thường được đóng gói trong vỏ TO-56 hoặc vỏ cánh bướm 14 chân như trên Hình 1.22. Một số dạng đóng gói của laser diode. Đóng gói kiểu TO-56 rất nhỏ gọn và chùm tia laser ra chuẩn trực, do đó có thể dễ dàng tích hợp lên các thiết bị cầm tay. Kiểu đóng gói cánh bướm thường tích hợp thêm bộ ổn nhiệt TEC, và diode cảm biến công suất của laser phát dùng để ổn định công suất cho laser. Kiểu đóng gói này giúp cho laser diode có độ ổn định bước sóng cao hơn theo thời gian dưới sự thay đổi nhiệt độ, rung động của môi trường.

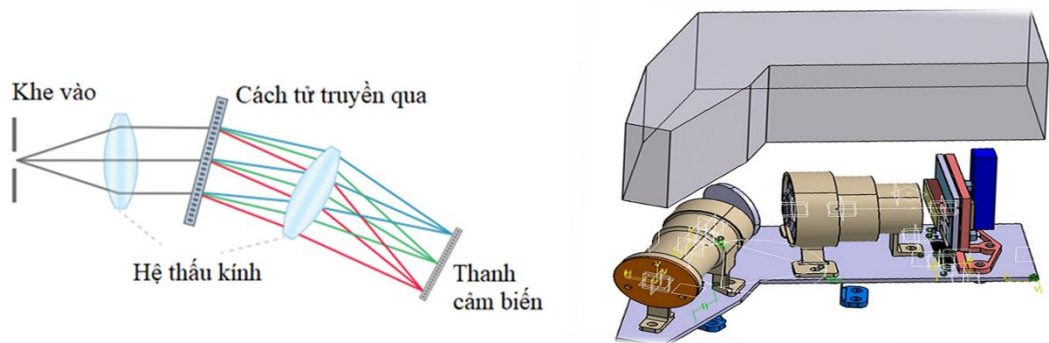
#### 1.2.2.2. Máy quang phổ mini và kính lọc tạp quang

##### 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 [174]. Các thiết bị quang phổ Raman thương mại hiện vẫn sử dụng phổ biến cách tiếp cận 1. Trong đó phải kể tới cấu hình Czerny-Turner, Czerny-Turner gập và cấu hình sử dụng cách tử truyền qua Hình 1.23, Hình 1.24.



Hình 1.23. Mô hình máy quang phổ mini.



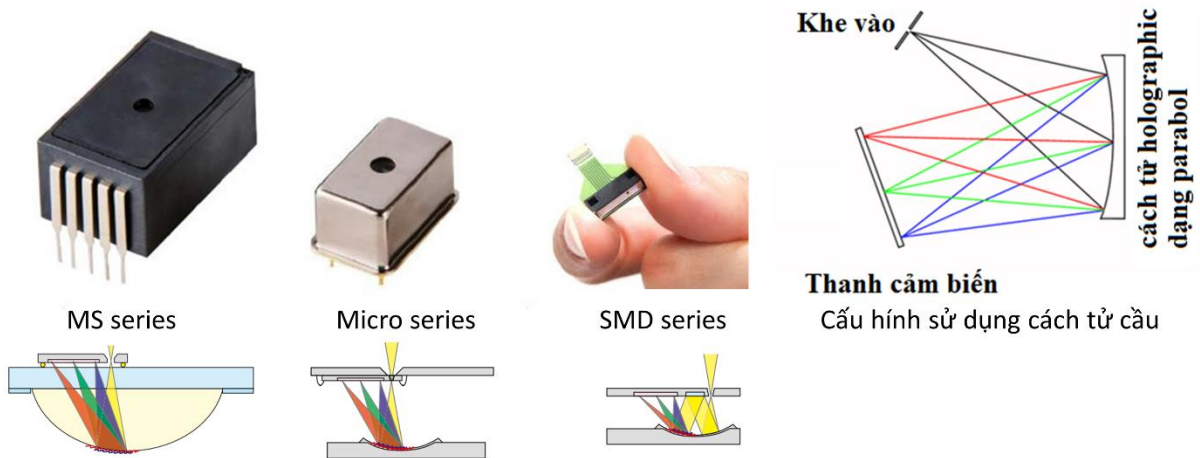
Hình 1.24. Máy quang phổ mini sử dụng cách tử truyền qua.

Máy quang phổ mini dựa trên cấu hình Czerny-Tuner gấp rất nhỏ gọn và đã được ứng dụng hơn 20 năm nay. Tuy nhiên cấu hình này cũng có yếu điểm như là trường ảnh cong, mức độ tập quang lớn do tán xạ trên các linh kiện quang [175]. Cấu hình Czerny-Tuner có vách ngăn giữa khoang khe sáng vào và khoang chứa thanh cảm biến do đó giảm được tạp quang. Hãng Avantes áp dụng cấu hình này cho các máy quang phổ mini của họ và có các sản phẩm có nhiễu tạp quang rất thấp [176]. Các máy quang phổ này phát huy hiệu quả tốt cho nhiều ứng dụng. Tuy nhiên chưa thật sự tối ưu khi áp dụng cho thiết bị thu phổ Raman. So sánh với các thiết bị Raman để bàn thì chất lượng tín hiệu còn thấp hơn một đến hai bậc [175]. Hãng Wasatch Photonics, đã nghiên cứu và cho ra đời nhiều dòng sản phẩm cầm tay sử dụng cấu hình cách tử truyền qua, tối ưu cho đo tín



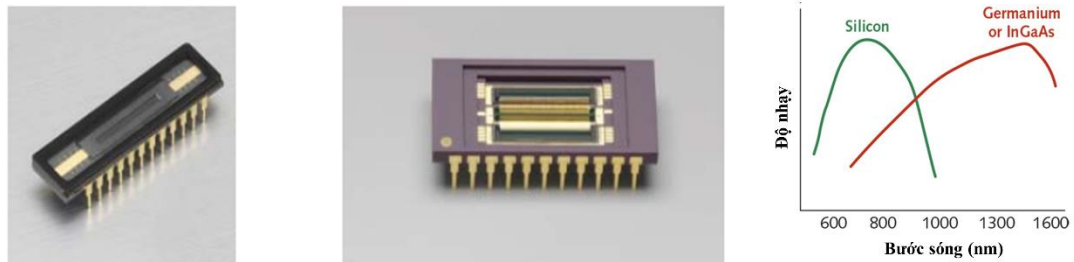
hiệu Raman. Cách tử truyền qua cho phép giảm quang sai tới ngưỡng nhiều xạ, giảm tạp quang và hội tụ tín hiệu lên thanh cảm biến tốt hơn. Ngoài ra thiết bị của Wasatch Photonics có khẩu độ số NA là 0.36 thay vì 0.22 như các thiết bị khác, do đó có khả năng thu được nhiều tín hiệu quang hơn [177].

### Máy quang phổ mini - Hamamatsu



Hình 1.25. Máy quang phổ mini cấu hình sử dụng cách tử parabol.

Cấu hình sử dụng cách tử phản xạ holographic dạng parabol (Hình 1.25), giúp giảm đáng kể số lượng cấu kiện quang học. Một số hãng có công nghệ chế tạo hiện đại, đã có thể chế tạo thiết bị quang phổ theo cấu hình này bằng kích thước của linh kiện điện tử thông thường. Giúp đẩy mạnh hơn nữa quá trình tích hợp các cảm biến quang phổ nói chung, thiết bị phổ Raman nói riêng lên các thiết bị cầm tay cá nhân [178].

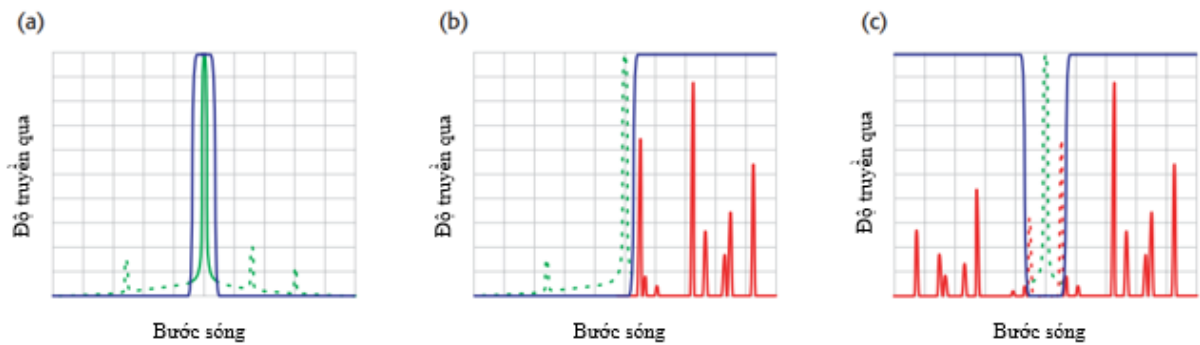


Hình 1.26. Thanh cảm biến Si và InGaAs; đường đáp ứng phổ của đầu thu chế tạo từ vật hai loại vật liệu này.

Máy quang phổ cầm tay trên thị trường thường sử dụng thanh cảm biến quang CCD hoặc CMOS 512-4096 phần tử. Thanh cảm biến dùng để đo phổ Raman phải có độ nhạy cao và nhiễu tối thấp. Công nghệ chế tạo cảm biến back-thinning, với điện cực nằm ở mặt sau giúp tăng hệ số lấp đầy (fill-factor) giúp tăng độ nhạy, vật liệu nhạy quang được làm mỏng đi nên cải thiện nhiễu đáng kể [179]. Cảm biến trên nền vật liệu silic chỉ nhạy trong vùng 300 nm - 1000 nm (Hình 1.26) do đó phù hợp cho máy quang phổ Raman sử dụng bước sóng kích ở trong vùng này: 532 nm, 638 nm, 785 nm, 830 nm.

Máy quang phổ Raman sử dụng bước sóng laser kích 1064 nm, phải chuyển sang sử dụng thanh cảm biến photodiode vật liệu InGaAs. Để cải thiện nhiễu tối, thanh cảm biến thường phải được làm lạnh ở nhiệt độ  $-10^0$  C sử dụng bộ làm mát TEC, vì vậy lượng tiêu thụ điện năng cũng sẽ lớn hơn.

*b) Kính lọc tạp quang*



Hình 1.27. Một số loại kính lọc tạp quang thường dùng cho phổ Raman: a) lọc bước sóng laser; b) lọc dải dài; c) kính lọc Notch [180].

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. Trên Hình 1.27 là một số loại kính lọc tạp quang thường dùng cho phổ Raman như là kính lọc bước sóng laser giúp làm sạch phổ laser khỏi các bước sóng kí sinh. Kính lọc dải dài và kính lọc Notch giúp loại bỏ nhiễu tạp quang do laser tán xạ trong hệ trên các linh kiện quang học. Kính dải dài chặn các bước

sóng ngắn và cho các bước sóng dài đi qua, ở đây là tán xạ Raman Stokes. Kính lọc Notch chỉ chặn đúng các bước sóng quanh bước sóng laser và cho các bước sóng khác đi qua. Kính lọc Notch dùng để thu cả phổ tán xạ Raman Stokes và đối Stokes. Công nghệ thiết kế và chế tạo mới giúp tạo ra các kính lọc này với đường phổ có sườn gần như dựng đứng cho phép đo phổ tán xạ Raman ở các bước sóng dịch chuyển siêu nhỏ trong dải  $5 - 200 \text{ cm}^{-1}$  [181], [182].

### 1.2.2.3. 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 ... (Hình 1.28 a) một số trường hợp còn phải thuận tiện thao tác cho kỹ thuật viên mặc đồ bảo hộ, phòng hóa. Các hãng cung cấp thiết bị đo phổ Raman cầm tay cũng cung cấp các phụ kiện để đo các loại mẫu khác nhau (Hình 1.28b). Kỹ thuật đo phổ Raman lệch tâm SORS cũng được phát triển cho thiết bị cầm tay để giúp thực hiện việc đo mẫu xuyên qua một số loại bao bì [183], [184]. Việc này một mặt giúp thuận tiện và giảm thời gian khi vận hành, ngoài ra còn tránh làm nhiễm bản mẫu, nhất là các mẫu nguyên liệu cho ngành dược (Hình 1.28c).

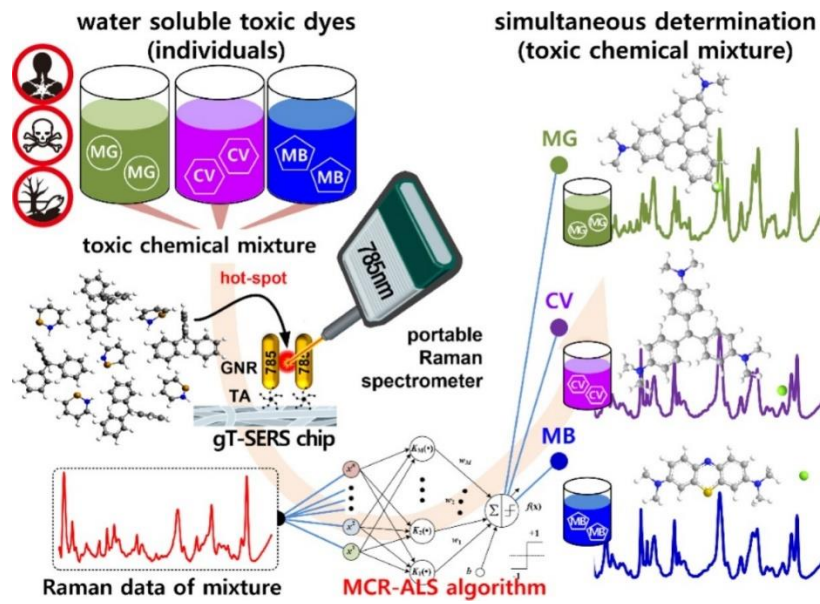


Hình 1.28. Một số dạng đầu dò Raman.

Không chỉ dừng tại đây, hiện nay, việc nghiên cứu chế tạo các đầu dò Raman cho các ứng dụng y học cũng rất được quan tâm, đặc biệt là cho phẫu thuật điều trị ung thư. Các đầu dò này giúp bác sĩ phẫu thuật xác định chính xác ngay tại bàn mổ vị trí các mô







Hình 1.30. Ứng dụng máy quang phổ Raman cầm tay, đế SERS và các thuật toán hóa lượng trong nhận biết chất độc tại hiện trường [187].

Tiến bộ trong phát triển thiết bị Raman cầm tay và đế SERS trong tương lai sẽ tiếp tục làm cho phương pháp ngày càng trở nên thuận tiện, và được ứng dụng rộng rãi hơn. Tuy nhiên sự đa dạng về chủng loại thiết bị cũng như đế SERS cũng đặt ra vấn đề cần nghiên cứu giải quyết đó là: chuẩn hóa, trước tiên là chuẩn hóa bộ thư viện phổ Raman giữa các thiết bị khác nhau [196], tiếp đến là xây dựng thư viện và chuẩn hóa phổ Raman với các loại đế SERS khác nhau. Nếu như chuẩn hóa theo thiết bị chỉ có số lượng tham số hữu hạn, thì có rất nhiều yếu tố làm biến dạng, dịch chuyển phổ Raman do tương tác các phân tử với bề mặt vật liệu làm đế SERS [5]. Những vấn đề này rất gai góc còn cần được quan tâm và nghiên cứu hơn nữa.

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

Kể từ khi nghiên cứu của tác giả Vanderhoff và đồng nghiệp về hạt vi cầu được công bố năm 1954 [197], ngày nay các hạt vi cầu đã được ứng dụng trong cuộc sống và là đối tượng nghiên cứu của nhiều lĩnh vực khoa học khác nhau. Có thể kể tới như là hạt vi cầu được sử dụng làm mẫu chuẩn để hiệu chỉnh thiết bị đếm tế bào dòng chảy (flow cytometry) [198], giá thể trong nghiên cứu hóa sinh, dẫn thuốc [199]. Vai trò kết nối giữa thực nghiệm và lý thuyết của hạt vi cầu trong nghiên cứu cơ bản cũng cần được kể tới. Nhiều hiện tượng quang học thú vị đã được khám phá như là laser micro [200], siêu hội tụ của ánh sáng (photonic nanojets) [201] v.v..

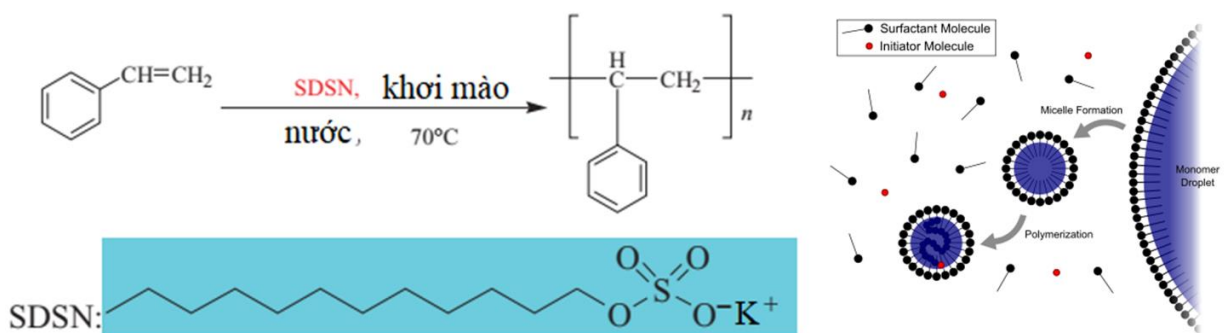
Trong những năm gần đây, những cấu trúc có trật tự cao cấu thành từ các hạt vi cầu như là màng đơn lớp xếp chặt theo cấu trúc tinh thể lục giác, được quan tâm nghiên cứu. Về nghiên cứu cơ bản, những cấu trúc này là những mẫu tinh thể quang tử với nhiều tính chất thú vị [202], [203]. Ngoài ra, trong công nghệ chế tạo vật liệu nano nói chung cũng như nano plasmonic nói riêng, màng đơn lớp xếp chặt các hạt vi cầu còn được sử dụng làm mặt nạ khi phủ màng vật liệu bằng phương pháp bốc bay chân không, mặt nạ cho ăn mòn bằng ion hoạt tính hay quang khắc để tạo ra các cấu trúc nano/micro tuần hoàn có trật tự cao [204], [205].

Chương này của luận án trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo hạt vi cầu polystyren (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 để 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 để SERS dựa trên hạt vi cầu cũng được nghiên cứu tổng quan và trình bày sau đây.

## 2.1. Tổng hợp hạt vi cầu polystyren

Có nhiều phương pháp tổng hợp hạt vi cầu polystyren (PS) như là trùng hợp nhũ tương, trùng hợp huyền phù, trùng hợp vi nhũ tương, trùng hợp cation, và trùng hợp phân tán [206-210]. 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 [211].

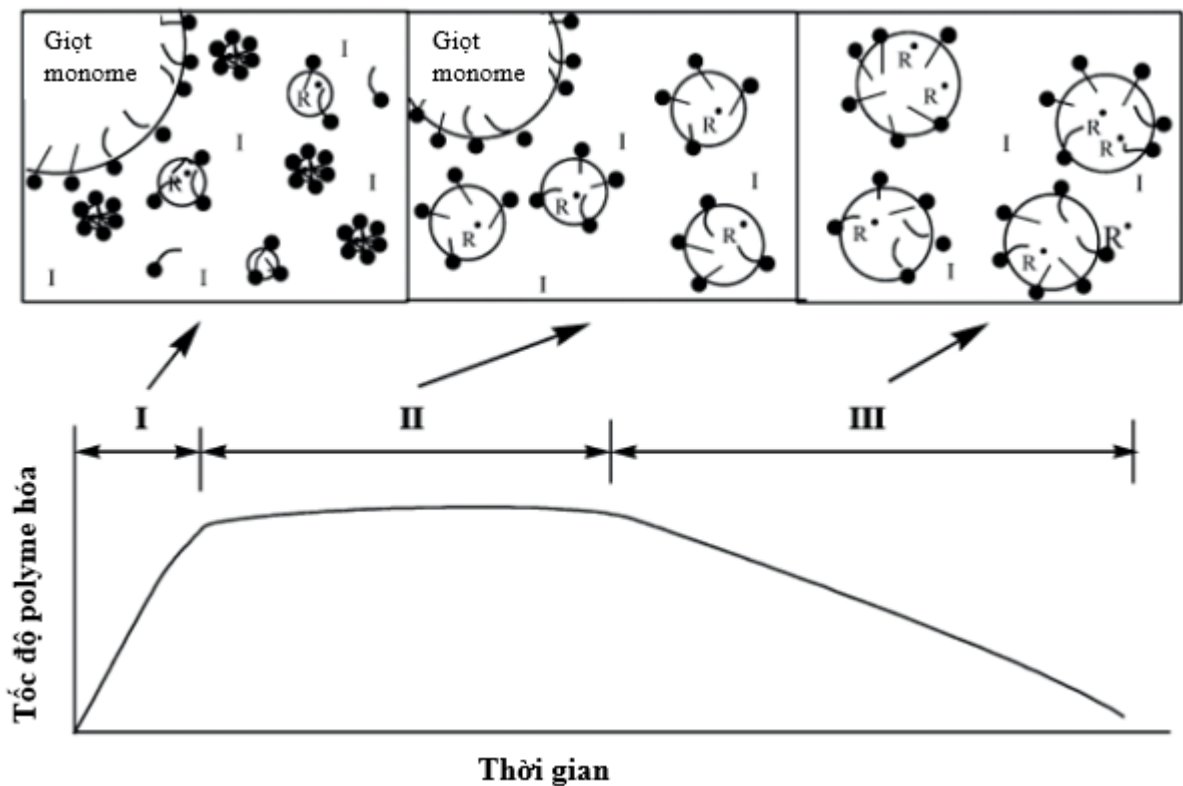
Hạt vi cầu PS được tạo ra trong quá trình trùng hợp nhũ tương của styren trong dung dịch natri lauryl sunfat (SDS), kali persunfat (KPS) và etanol với vai trò lần lượt là chất tạo nhũ tương, chất khơi mào phản ứng và môi trường khuếch tán. Một lượng xác định natri lauryl sunfat và kali persunfat được cho vào dung dịch etanol (tỷ lệ thể tích của nước và etanol là 2/5, v/v). Dung dịch này được chứa trong bình phản ứng và được khuấy đều và giữ ở nhiệt độ không đổi bằng máy khuấy từ có gia nhiệt. Styren được đưa vào dung dịch sau đó cả hệ được gia nhiệt lên 70 °C và giữ ổn định ở nhiệt độ này trong 6h. Sau khi các phản ứng trùng hợp kết thúc, hạt PS được quay ly tâm và rửa bằng etanol nhằm loại bỏ hết các khối đông tụ và lượng styren chưa phản ứng hết. Hạt PS sau khi rửa được phân tán lại trong dung dịch etanol (1/1, v/v) tới nồng độ 10% theo khối lượng.



Hình 2.1. Phản ứng hóa học và cấu trúc hóa học của chất tạo nhũ tương [212], [213].

Phản ứng trùng hợp nhũ tương xảy ra theo phương trình phản ứng được biểu diễn trên Hình 2.1. Môi trường phân tán là nước, trong đó các monome kỵ nước được tạo nhũ bởi các chất hoạt động bề mặt. Khi nồng độ chất hoạt động bề mặt vượt quá nồng độ

mixen tới hạn, nó kết tụ ở dạng mixen hình cầu, do đó sức căng bề mặt ở bề mặt giảm, vì vậy các monome kỵ nước xâm nhập vào vùng lân cận của mixen và phản ứng tiếp tục cho đến khi tất cả các giọt monome cạn kiệt và mixen chứa monome tăng kích thước. Các mixen điển hình có kích thước 2–10 nm, với mỗi mixen chứa 50–150 phân tử chất hoạt động bề mặt. Chất khơi mào hòa tan trong nước xâm nhập vào mixen nơi bắt đầu phản ứng lan truyền gốc tự do. Nói chung, các giọt monome không có hiệu quả trong việc cạnh tranh với các mixen trong việc bắt giữ các gốc tự do được tạo ra trong pha nước do diện tích bề mặt tương đối nhỏ của chúng, vì vậy mixen hoạt động như một nơi gặp gỡ của các chất khơi mào hòa tan trong nước và các monome vinyl kỵ nước. Khi quá trình trùng hợp tiếp tục bên trong mixen, mixen phát triển bằng cách bổ sung monome từ các giọt monome bên ngoài và latex được hình thành [213].



Hình 2.2. Các quá trình trùng hợp nhũ tương [213].

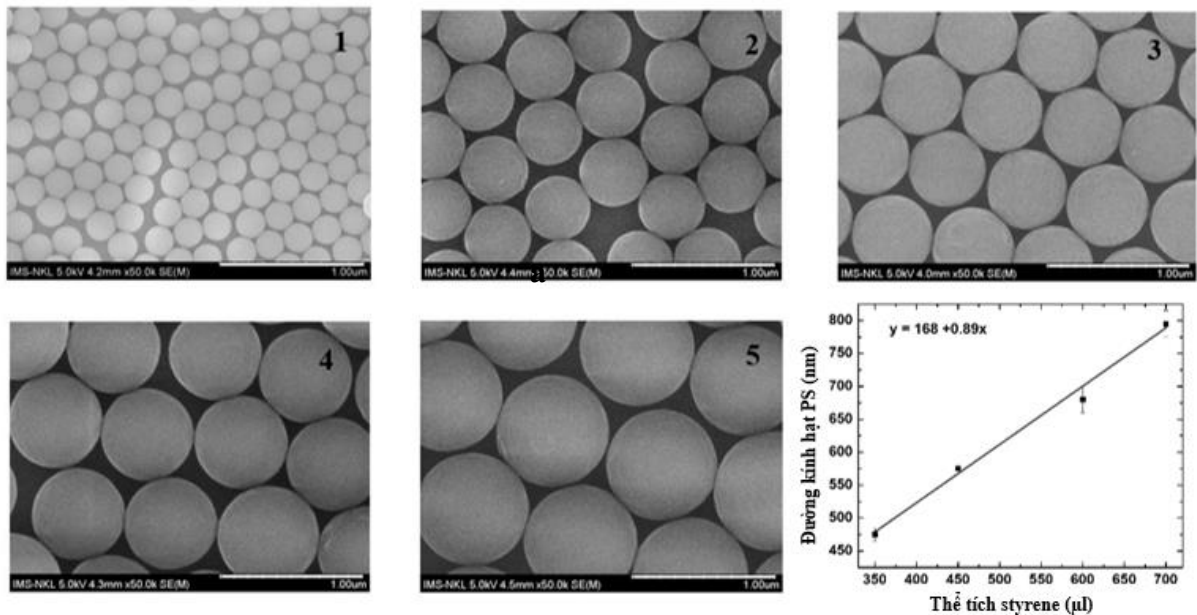
Các hạt vi cầu PS được hình thành theo ba giai đoạn như sau (Hình 2.2):

Giai đoạn I: Giai đoạn này các phân tử styren sau khi đưa vào dần tách riêng biệt trong khoảng thời gian I.

Số lượng hạt tăng lên theo thời gian trong khoảng thời gian I và sự tạo mầm của hạt xảy ra trong khoảng thời gian I. Vào cuối giai đoạn này, hầu hết các chất hoạt động bề mặt bị cạn kiệt do tham gia vào việc hình thành các mixen. Khoảng một trong số  $10^2$ – $10^3$  mixen có thể được chuyển đổi thành công thành các hạt latex. Quá trình tạo mầm hạt bị ảnh hưởng rất nhiều bởi nồng độ chất hoạt động bề mặt, do đó ảnh hưởng đến kích thước hạt và sự phân bố kích thước hạt của latex. Nồng độ chất hoạt động bề mặt càng thấp, chu kỳ tạo mầm càng thấp thì sự phân bố kích thước hạt càng thu hẹp.

Giai đoạn II (Giai đoạn tăng trưởng của hạt): quá trình trùng hợp tiếp tục và các hạt polyme tăng kích thước cho đến khi các giọt monome cạn kiệt. Các giọt monome đóng vai trò như những bể chứa để cung cấp monome và các chất hoạt động bề mặt cho các hạt đang phát triển.

Giai đoạn III: Kích thước các hạt polyme tăng lên, các giọt monome riêng biệt biến mất khi phản ứng tiếp tục. Các hạt polyme trong giai đoạn này có thể đủ lớn để chứa nhiều hơn 1 gốc trên mỗi hạt.



Hình 2.3. Ảnh của các hạt PS chế tạo được và đồ thị kích thước của hạt PS phụ thuộc vào thể tích styren cho vào phản ứng [214].

Kích thước của hạt PS được kiểm soát thông qua lượng styren 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 persulfat và natri lauryl sunfat trong mỗi 70 ml dung dịch cồn etanol được xác định theo công thức sau [211]:

$$W = W_0(V / 4.5) \quad (2.1)$$

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

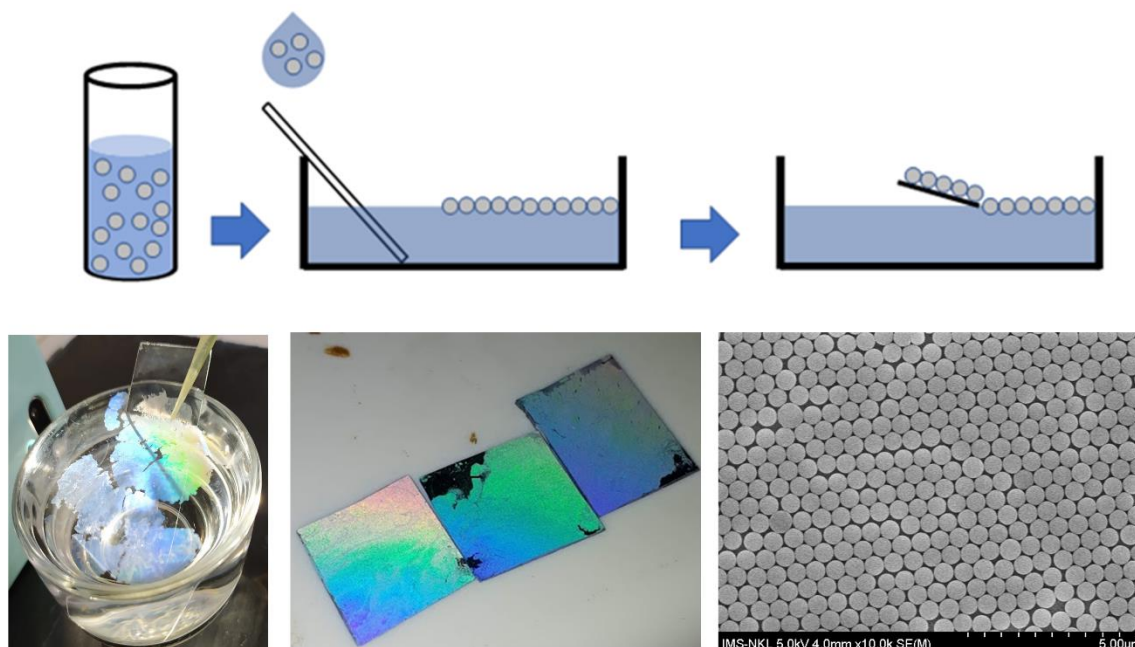
Các hạt PS có kích thước trong khoảng từ 200 – 1000 nm có thể dễ dàng tổng hợp được theo phương pháp này. Chất lượng của các hạt PS có thể dễ dàng thấy được trên các ảnh SEM (Hình 2.3). Các hạt không bị dính đôi, bị phồng hay nhăn nhúm. Kích thước của mỗi loại hạt được xác định bằng phần mềm ImageJ [215] và lấy theo thống kê với khoảng 200 hạt. Kết quả các hạt PS chế tạo được có kích thước là:  $212 \pm 3$  nm,  $477 \pm 7$  nm,  $574 \pm 10$  nm,  $684 \pm 20$  nm, và  $812 \pm 24$  nm đơn phân tán, có dạng hình cầu chuẩn. 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 styren 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 [216], [217] phương pháp Langmuir-Blodgett [218], [219] phương pháp thả - vớt [220]. 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.

Kỹ thuật chế tạo này gồm ba bước: 1. Chuẩn bị dung dịch hạt vi cầu, 2. Tạo màng đơn lớp hạt vi cầu PS trên mặt nước và 3. Vớt màng hạt vi cầu PS đơn lớp xếp chặt lên đế phẳng silic hoặc đế thủy tinh. Cụ thể như sau:

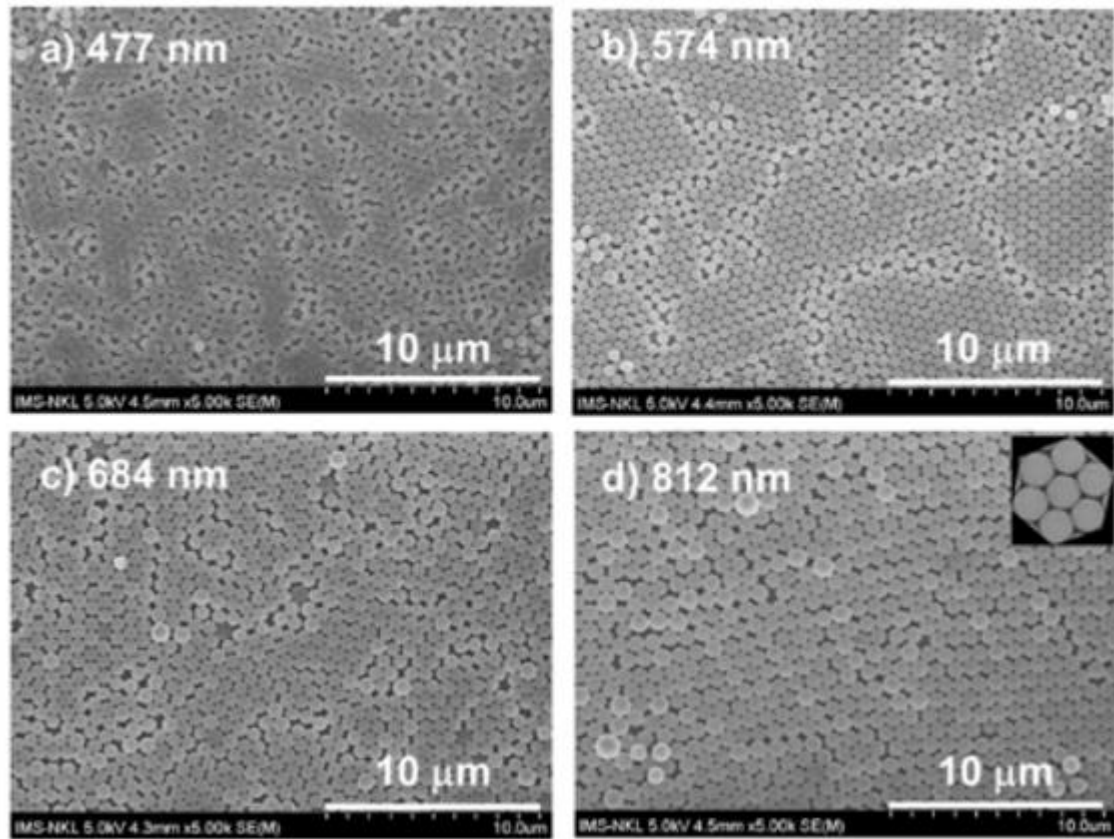
*Bước 1: Chuẩn bị dung dịch hạt vi cầu PS.* Hạt vi cầu PS sau khi chế tạo xong được phân tán trong dung môi là etanol. Sau đó dung dịch hạt vi cầu PS được hút sang ống nhựa 2 ml và li tâm để hạt lắng xuống đáy ống. Etanol được loại bỏ khỏi ống nhựa và hạt sẽ được để khô tự nhiên. Bằng cách đo khối lượng ống nhựa trước và sau khi có hạt sẽ xác định được khối lượng của lượng hạt vi cầu PS trong ống nhựa. Tiếp theo etanol và nước cất sẽ được cho vào ống nhựa với cùng thể tích sao cho tỉ lệ khối lượng hạt /thể tích hỗn hợp etanol và nước cất đạt 10%.

*Bước 2: Trải màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS trên mặt nước.* Đầu tiên chuẩn bị cốc thủy tinh đường kính 10 cm đã rửa sạch và đổ nước cất đầy  $\frac{3}{4}$  cốc. Sau đó đặt một lam kính đã rửa sạch vào trong cốc thủy tinh sao cho lam kính nghiêng một góc  $45^{\circ}$  so với mặt nước. Dùng pipet hút 30  $\mu$ l dung dịch hạt vi cầu PS 10% đã chuẩn bị trước. Tiếp theo nhỏ dung dịch hạt PS lên lam kính ở vị trí sát mặt nước. Dung dịch hạt PS trôi theo lam kính xuống và nổi trên mặt nước, các hạt nhanh chóng tiến sát gần vào nhau thành



từng mảng nhỏ. Tiếp tục thả hạt PS trượt xuống nước qua lam kính cho đến khi hạt phủ gần kín mặt nước. Để tăng độ xếp chặt của màng hạt PS, dung dịch chất hoạt động bề mặt SDS được nhỏ từ từ lên thành cốc thủy tinh, khi dung dịch SDS chạm vào mặt nước làm giảm sức căng bề mặt của nước dồn chặt màng PS lại. Khi màng hạt PS không tiếp tục co lại thì ngừng quá trình nhỏ chất hoạt động bề mặt. Lớp màng hạt hình thành trên mặt nước có màu sắc do hiệu ứng giao thoa cánh bướm như trên Hình 2.4.

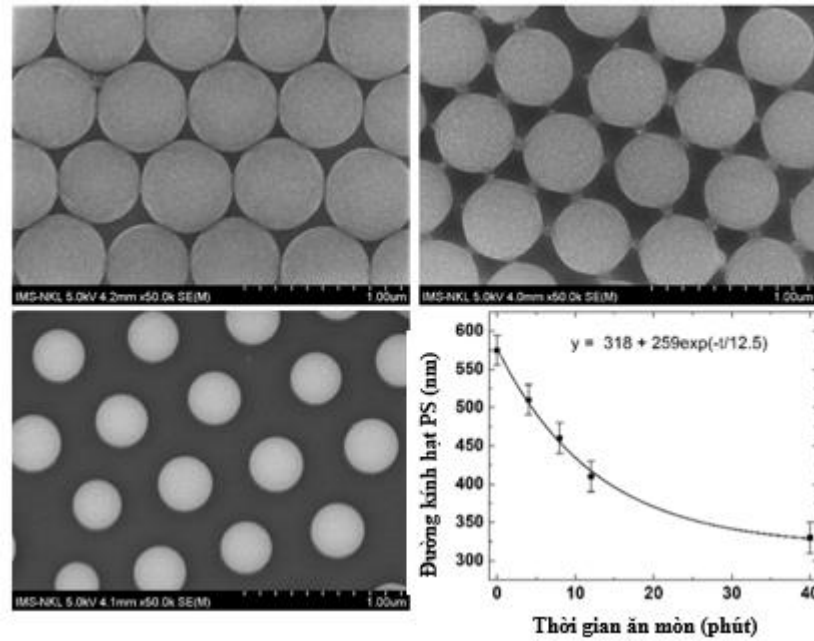
*Bước 3: Đưa màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS lên đế silic hoặc đế thủy tinh.* Màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS được đưa lên đế silic hoặc đế thủy tinh bằng kỹ thuật thả vớt. Dùng panh kẹp miếng silic kích thước  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  đã rửa sạch đưa xuống mặt nước phía dưới màng hạt PS. Miếng silic được để nghiêng một góc  $10^\circ$  và đưa từ từ lên mặt nước cho đến khi màng hạt PS bám vào bề mặt miếng silic. Sau đó màng hạt PS trên miếng silic được để khô tự nhiên và bảo quản cho bước thí nghiệm tiếp theo. Kỹ thuật vớt màng hạt PS lên đế thủy tinh được tiến hành tương tự như vớt lên đế silic. Kích thước của lớp màng tương đối lớn, chất lượng của lớp màng có thể đánh giá định tính thông qua màu sắc cầu vồng như trên Hình 2.4. Ảnh SEM cho thấy các hạt vi cầu PS xếp chặt thành một đơn lớp trên đế silic. Và có thể dễ dàng nhận thấy cấu trúc mạng lục giác điển hình giữa các hạt nằm cạnh nhau.



Hình 2.5. Ảnh SEM của các màng đơn lớp hạt PS có đường kính (a) 477 nm, (b) 574 nm, (c) 684 nm, và (d) 812 nm.

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

Hình 2.6a cho thấy hình ảnh SEM của màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS 574 nm trên đế silic được chế tạo bằng phương pháp được mô tả ở trên. Có thể thấy các hạt xếp chặt tạo thành cấu trúc lục lăng (HCP) điển hình. Điều này chứng minh chất lượng tinh thể của màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS. Đường kính của các hạt xác định chu kỳ của cấu trúc tinh thể. Trong nhiều ứng dụng, không chỉ khoảng thời gian mà còn cần kiểm soát khoảng cách giữa các hạt. Một lợi thế lớn của việc sử dụng hạt polyme so với hạt silica là kích thước của chúng có thể giảm xuống trong khi vẫn giữ nguyên hình dạng hình cầu bằng cách ăn mòn trong plasma oxy thay vì hơi HF độc hại.



Hình 2.6. a) – c) Ảnh SEM của màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS đường kính 574 nm sau 0 phút ,4 phút 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.

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 khoảng cách giữa các hạt. 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. Hằng số thời gian của hàm mũ xác định được là 12,5 phút. Đường kính hạt thay đổi theo thời gian ăn mòn theo quy luật:

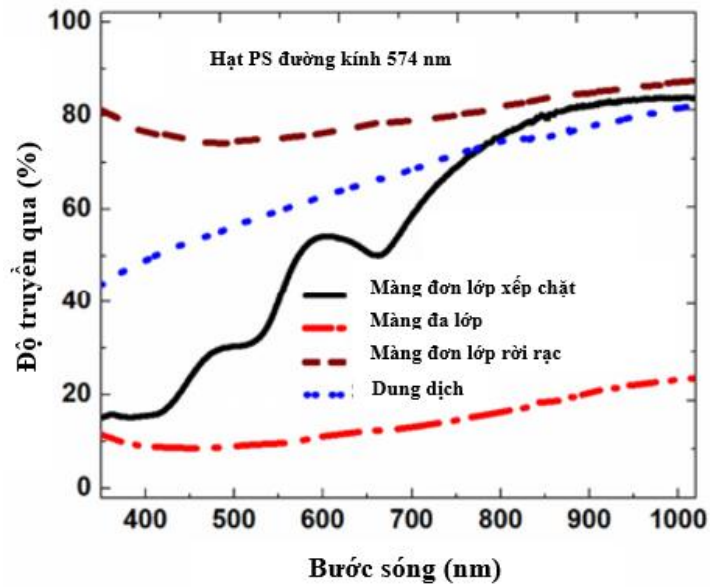
$$y = 318 + 259.e^{-t/12.5} \quad (2.2)$$

trong đó  $y$  là đường kính hạt vi cầu PS, đơn vị là nm,  $t$  là thời gian ăn mòn, đơn vị là phút.

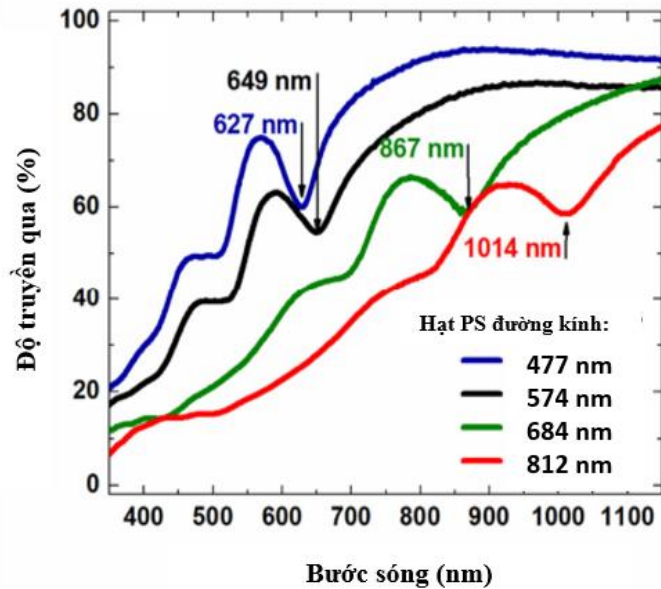
### **2.3. Xây dựng phương pháp xác định kích thước hạt polystyren bằng phổ truyền qua**

#### **2.3.1. Phổ truyền qua của màng đơn lớp các hạt vi cầu polystyren xếp chặt**

Để khảo sát tính chất quang học của màng đơn lớp xếp chặt hạt PS chúng tôi tiến hành đo phổ truyền qua của màng hạt vi cầu PS được vót lên để thủy tinh, đối với hạt vi cầu PS đường kính 200 nm do sự hấp thụ mạnh ở vùng bước sóng tử ngoại chúng tôi sử dụng để thạch anh để vót hạt. Ngoài ra để đối chiếu chúng tôi cũng tiến hành đo phổ truyền qua của màng đơn lớp hạt không xếp chặt, của dung dịch hạt và của màng đa lớp không trật tự hạt PS. 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  $Z = 0.71, 0.85, 1.00, 1.34, 1.55$  [221].



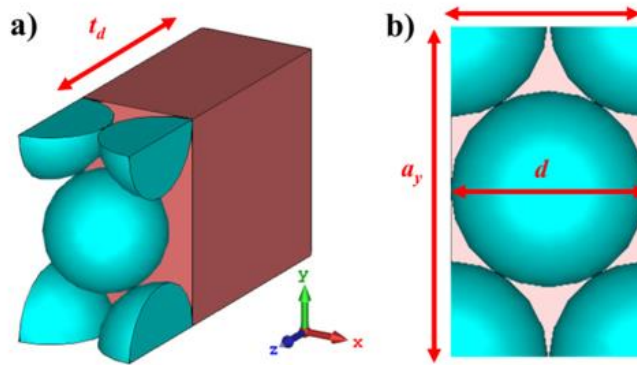
Hình 2.7. Phổ truyền qua của màng đơn lớp không xếp chặt (đường màu nâu); dung dịch hạt PS (đường màu xanh); màng đơn lớp xếp chặt (đường màu đen); màng đa lớp hạt không trật tự.



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

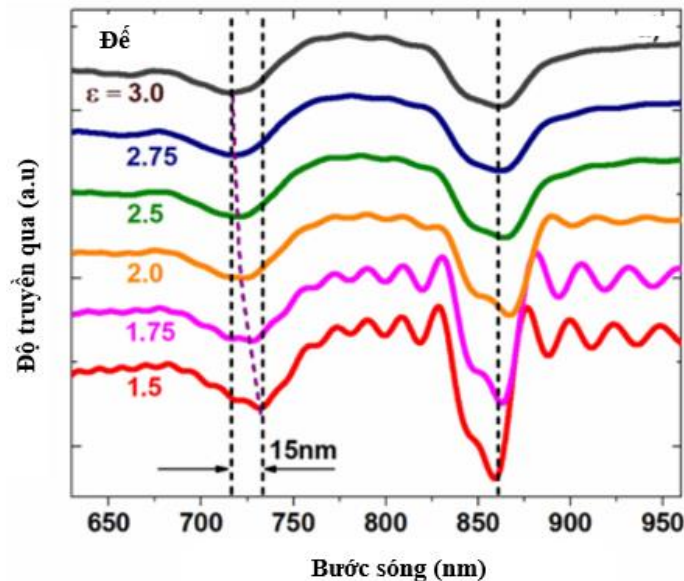
Để tính toán chúng tôi sử dụng phương pháp FDTD trong phần mềm mô phỏng CST để mô phỏng phổ truyền qua của màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS. Cấu trúc của mô hình được mô phỏng là màng đơn lớp xếp chặt các hạt điện môi với hằng số điện môi  $\epsilon_{sphere}$  trên đế điện môi với hằng số điện môi  $\epsilon_{sub}$ . 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 tư của hạt cầu ở các góc, lớp thứ hai của ô đơn vị là đế điện môi với bề dày là  $t_d$ . Để giải bài toán này các điều kiện biên tuần hoàn được áp dụng. Chu kỳ của ô đơn vị là  $a_x = d$  và  $a_y = \sqrt{3}d$  theo các trục Ox và Oy tương ứng. Để tăng tốc độ tính toán bề dày của đế điện môi được chọn  $t_d = 15000nm$  thay vì sử dụng bề dày thực tế của đế thủy tinh. Những tính toán kiểm tra trước cho thấy rằng đối với các bề dày của đế thủy tinh  $t_d > 15000nm$  không ảnh hưởng nhiều đến kết quả mô phỏng phổ truyền qua của cấu trúc. Hằng số điện môi của hạt vi cầu và đế điện môi được chọn tương ứng là  $\epsilon_{sphere} = 2.25(n = 1.5)$  và  $\epsilon_{sub} = 2.5(n = 1.58)$ . Những giá trị của hằng số điện môi trên là phù hợp với hằng số điện môi của polystyren và thủy tinh trong vùng quang phổ nhìn thấy [222], [223]. Trong mô hình tính toán này các hạt vi cầu PS và đế điện môi được coi là không hấp thụ với phần ảo của hằng số điện môi  $\epsilon''$  bằng không. 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:  $T(\omega) = |S_{21}(\omega)|$ .



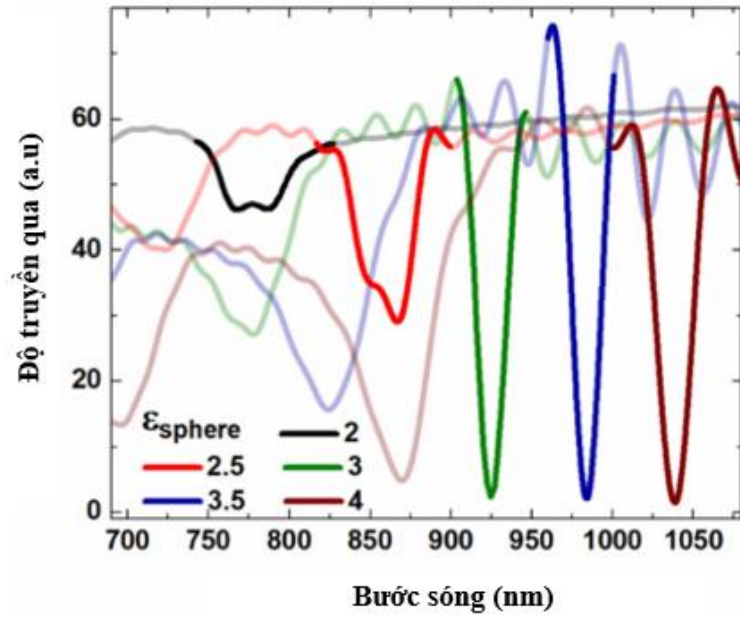
Hình 2.9. Ô đơn vị cơ sở để tính toán của màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS trên đế điện môi: a) góc nhìn phối cảnh; b) góc nhìn từ trên xuống.

### 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 cộng hưởng điển 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.



Hình 2.11. 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 đế là  $\epsilon_{sub} = 2.5$  và hằng số điện môi của hạt vi cầu PS thay đổi trong khoảng từ 2 đến 4.

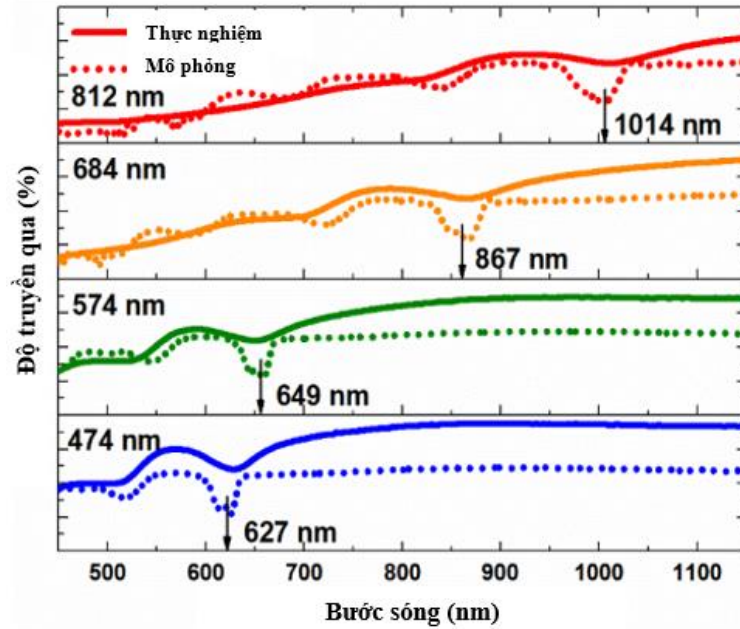
Kết quả mô phỏng phổ truyền qua của màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS trên đế thủy tinh được so sánh với kết quả thực nghiệm và thể hiện trên Hình 2.12. Các đường mô phỏng đều xuất hiện vị trí cực tiểu tại vị trí bước sóng trùng với vị trí cực tiểu của các đường thực nghiệm. Do các màng hạt vi cầu 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.

Vị trí bước sóng của cực tiểu được sử dụng để xác định kích thước của hạt vi cầu PS theo công thức:

$$d = \frac{2 \times Z \times \lambda_{1^{st} dip}}{\sqrt{3}} \quad (2.1)$$



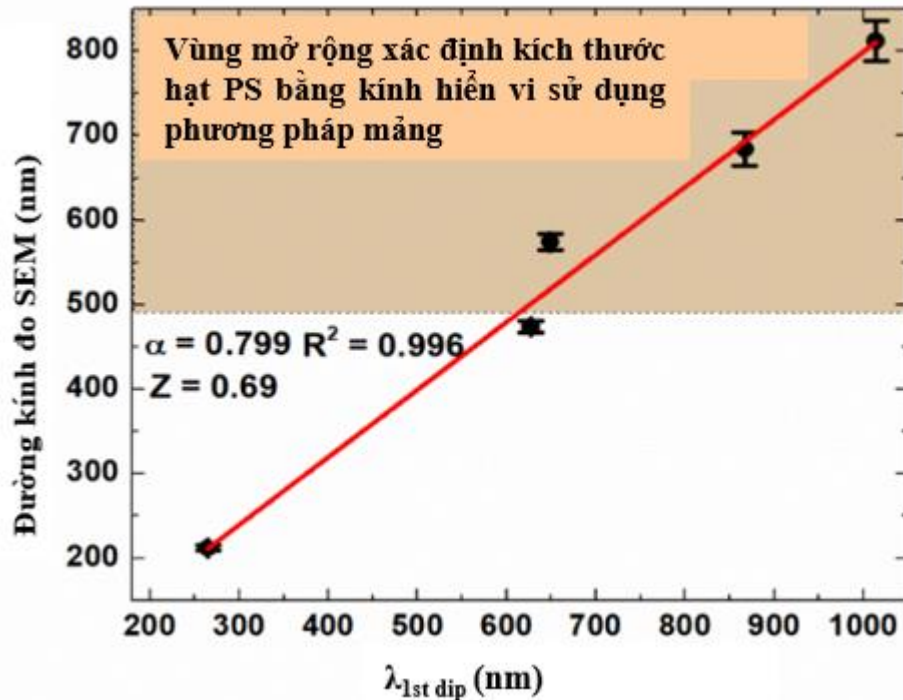
trong đó  $d$  và  $\lambda_{1^{st} dip}$  (tương ứng với  $Z = 0.7$ ) là đường kính của hạt PS và bước sóng vị trí của cực tiểu trong phổ truyền qua tương ứng.



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  $\epsilon_{sphere} = 2.25$  ( $n = 1.5$ ) và  $\epsilon_{sub} = 2.5$  ( $n_{sub} = 1.58$ ), 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. Do đó cho phép chúng ta sử dụng biểu thức (2.1) để ước đoán kích thước của các hạt vi cầu PS.



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.

Phương pháp này có thể áp dụng để xác định kích thước của các hạt vi cầu PS với đường kính cỡ 200 nm. Nó mở rộng hơn nữa khả năng của phương pháp quang học để xác định kích thước của các hạt vi cầu PS đến phạm vi dưới micro mét [224]. Khi kích thước của hạt vi cầu PS nằm trong vùng cỡ nano mét bước sóng vị trí của cực tiểu nằm trong vùng tử ngoại xa và không thể đo bằng các máy đo UV-vis thương mại thông thường hiện có trên thị trường.

Đế thủy tinh được sử dụng để xác định kích thước của hạt vi cầu PS với đường kính nằm trong cận trên của vùng dưới micro mét. Tuy nhiên đối với các hạt vi cầu PS có đường kính nhỏ hơn cần sử dụng đế thạch anh. Hằng số điện môi của đế có thể ảnh hưởng đến phổ nói chung và ảnh hưởng đến vị trí của cực tiểu đầu tiên nói riêng. Như đã trình bày ở phần trên, kết quả mô phỏng chỉ ra rằng vị trí cực tiểu đầu tiên ( $Z = 0.7$ ) không phụ thuộc vào chiết suất của đế (Hình 2.10). Do đó phương pháp xác định kích

thước của hạt vi cầu PS có thể linh động trong việc sử dụng để và kết quả xác định kích thước hạt vi cầu PS dựa trên cực tiểu này trở nên chính xác hơn.

Phương pháp này cũng có thể được sử dụng để xác định kích thước của các hạt cầu kích cỡ nano/micro làm từ các vật liệu khác. Hình 2.11 trình bày kết quả mô phỏng phổ truyền qua của các màng đơn lớp từ các hạt vi cầu khác nhau. Khi hằng số điện môi của các hạt cầu thay đổi trong khoảng từ 2 đến 4, vị trí của cực tiểu đầu tiên dịch chuyển về phía bước sóng dài. Giá trị mới cho tham số  $Z$  đối với các hạt cầu khác nhau cần được tính toán lại bằng mô phỏng sử dụng vị trí mới của cực tiểu đầu tiên và kích thước của hạt vi cầu sử dụng để mô phỏng phổ truyền qua.

## 2.4. Kết luận chương 2

Các kết quả nghiên cứu chế tạo hạt vi cầu PS, chế tạo màng đơn lớp hạt PS có cấu trúc tuần hoàn đã được trình bày ở trên. Trong đó các kết quả nghiên cứu chính đã đạt được là:

- Đã xây dựng quy trình chế tạo hạt vi cầu PS kích thước trong khoảng 200 – 1000 nm và chế tạo các hạt PS các kích thước  $212 \pm 3$  nm,  $477 \pm 7$  nm,  $574 \pm 10$  nm,  $684 \pm 20$  nm, và  $812 \pm 24$  nm đơn phân tán, có dạng hình cầu chuẩn và sai số kích thước  $< 5\%$ .

- Đã xây dựng quy trình trải màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS trên mặt nước bằng phương pháp thả vớt và chế tạo thành công màng đơn lớp xếp chặt hạt PS các kích thước 212 nm, 477 nm, 574 nm, 684 nm và 812 nm.

- Đã 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 và xác định kích thước các hạt vi cầu PS đã chế tạo bằng phương pháp đề xuất cho kết quả phù hợp với kết quả xác định kích thước hạt vi cầu PS bằng ảnh SEM.

- Đã xây dựng mô hình và mô phỏng thành công phổ phản xạ của màng đơn lớp xếp chặt hạt vi cầu PS trên đế thủy tinh. Kết quả cho thấy phổ truyền qua mô phỏng trùng khớp với phổ truyền qua thực nghiệm. Kết quả mô phỏng cũng cho thấy ảnh hưởng của

các đế thủy tinh là không đáng kể. Những ưu điểm này làm cho phương pháp xác định kích thước hạt vi cầu PS đã đề xuất thuận tiện và dễ áp dụng.

Các kết quả nghiên cứu là cơ sở và phương tiện giúp thực hiện các nghiên cứu chế tạo đế SERS. Kết quả nghiên cứu ở chương này đã được công bố trên 01 Toàn văn Hội nghị Quốc tế và 02 tạp chí quốc tế ISI.

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 6<sup>th</sup> Academic Conference on Natural Science for Young Scientists, Master & Phd Students from Asean Countries (CASEAN - 6), 23 - 26, Oct. 2019, Thai Nguyen, Viet Nam.

1. 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).

2. 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.

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

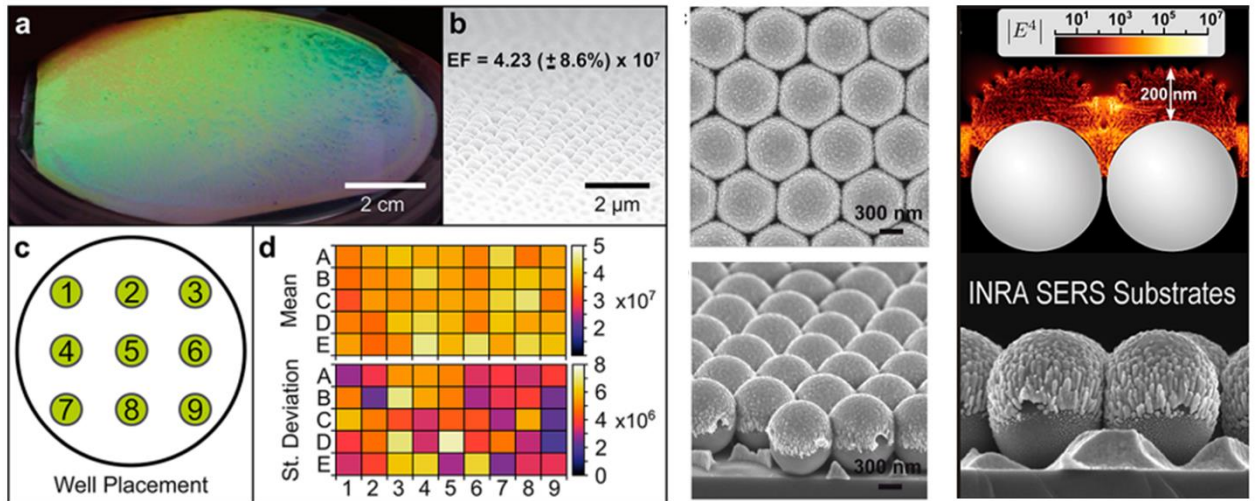
Đế SERS theo cấu trúc MFON (Metal Film Over Nanospheres) được cấu tạo từ một lớp kim loại (vàng, bạc) mỏng phủ trên đơn lớp hạt polystyren xếp chặt. Cấu trúc này thừa hưởng được tính ưu việt của loại đế SERS chế tạo theo phương pháp phòng sạch như là độ lặp lại và đồng đều cao. Việc sử dụng lớp hạt vi cầu giúp giảm bước quang khắc tạo cấu trúc tiểu hình trên bề mặt của phiến silic ví dụ như đế SERS cấu trúc Klarite [225], [226]. Do đó cấu trúc này cũng thừa hưởng được ưu điểm của phương pháp hóa trong việc giảm giá thành sản xuất và sản xuất loạt lớn. Đây là những tiêu chí được chú trọng để có thể thương mại hóa đế SERS.

Ngoài ra cấu trúc MFON còn được quan tâm nghiên cứu bởi cấu trúc này nhiều tính chất quang tử thú vị của nhóm vật liệu tiên tiến như quang tử nano lai (hybrid nanophotonics) [227], siêu vật liệu lai (hybrid metamaterial) [228]. Tính chất tăng cường tán xạ Raman bề mặt SERS của cấu trúc MFON được công bố đầu tiên bởi nhóm của giáo sư P. Van Duyne [229]. Nhóm cũng đã thực hiện các nghiên cứu về cấu trúc này một cách hệ thống [230] và các ứng dụng tiềm năng. Trong rất nhiều ứng dụng của SERS, đế SERS cấu trúc MFON đã được sử dụng trong các nghiên cứu phức tạp, đòi hỏi khắt khe của ngành y như là xác định đường máu [231], và chuỗi Ricin B trong máu [232].

Đế SERS cấu trúc MFON có độ nhạy cao và nhiều tiềm năng. Bước sóng cộng hưởng của đế có thể dễ dàng điều chỉnh được trong khoảng rất lớn từ vùng ánh sáng tử ngoại [233], [234] tới vùng hồng ngoại gần [235] bằng cách thay đổi kích thước của hạt PS được sử dụng và lớp kim loại phủ. Ưu điểm này cho phép cùng một công nghệ chế tạo nhưng có thể tạo ra các đế SERS cho nhiều loại hệ đo phổ Raman sử dụng các bước sóng laser thông dụng khác nhau. Giải pháp tăng tín hiệu tán xạ Raman của thiết bị cầm tay bằng cách áp dụng kết hợp đế SERS cũng được nghiên cứu sinh quan tâm, tìm hiểu. Chương này trình bày các 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 [236].

### 3.1. Tính chất quang học của cấu trúc MFON

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

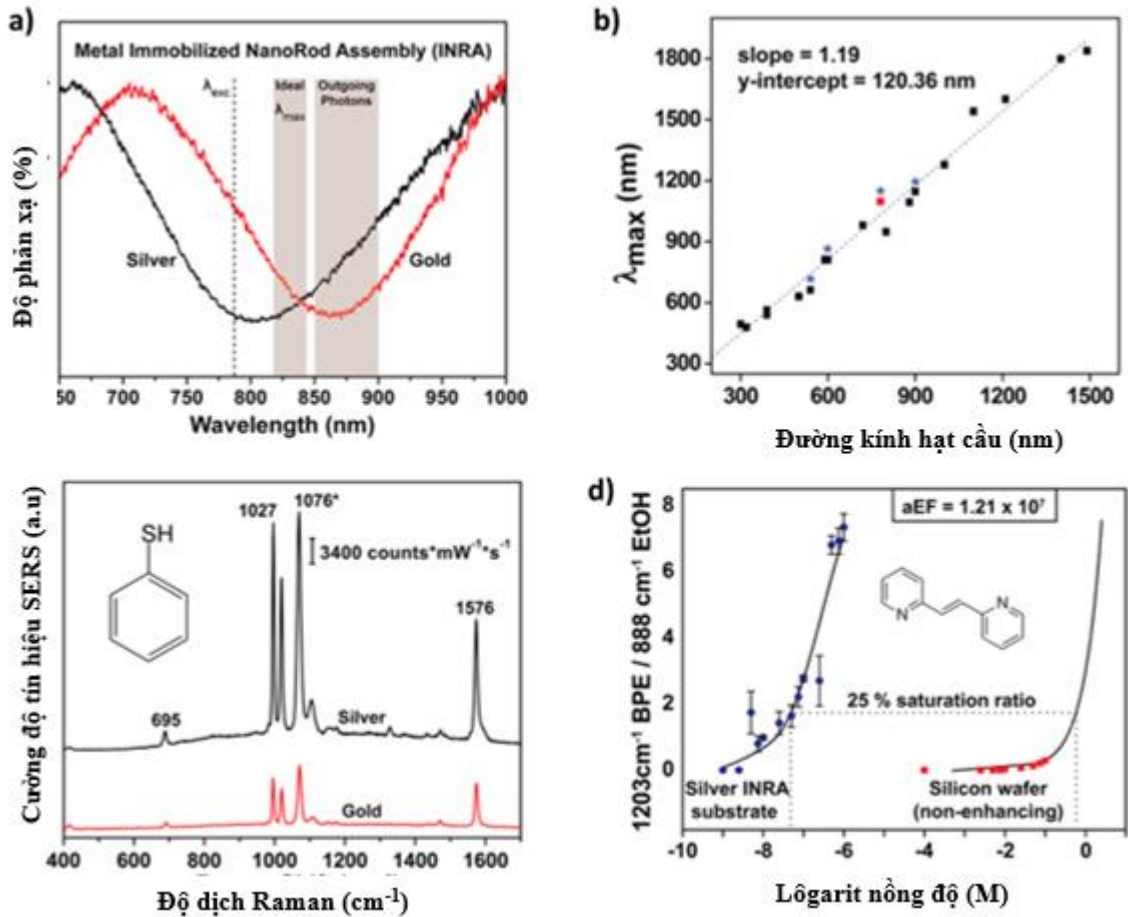


Hình 3.1. Chế tạo đế SERS cấu trúc MFON có độ đồng đều cao trên phiến silic, phân bố trường gần và các hot-spots [230].

Greeneltch và đồng nghiệp đã minh chứng khả năng nâng quy mô chế tạo đế SERS cấu trúc MFON, và khảo sát đánh giá tính năng tăng cường tán xạ Raman bề mặt trên diện tích [230]. 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 etanolic 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  $EF = 4.23(\pm 8.6\%) \times 10^7$ .

Kết quả thực nghiệm phù hợp với dự đoán lý thuyết theo cơ chế điện từ (EM) của hiện tượng tăng cường tán xạ Raman bề mặt. Phương pháp xấp xỉ lưỡng cực rời rạc (discrete dipole approximation DDA) đã được nhóm tác giả sử dụng để tính toán mô phỏng cường độ điện trường định xứ trên cấu trúc trong trường hợp lớp kim loại nhẵn và trường hợp trên lớp kim loại có mọc các trụ kích thước nano met. Hình 3.1 biểu diễn

phân bố tăng cường điện trường  $|E^4|$ . Đối với cấu trúc không có các trụ nano thì giá trị này đạt cực đại cỡ  $10^6$  tại vị trí bước sóng cộng hưởng. Khi có thêm các trụ nano thì giá trị cực đại này đạt cỡ  $10^7$ . Các giá trị này là các giá trị đỉnh, không phải giá trị trung bình trên toàn bề mặt. Tuy vậy cũng phần nào phản ánh được kết quả đo thực nghiệm.



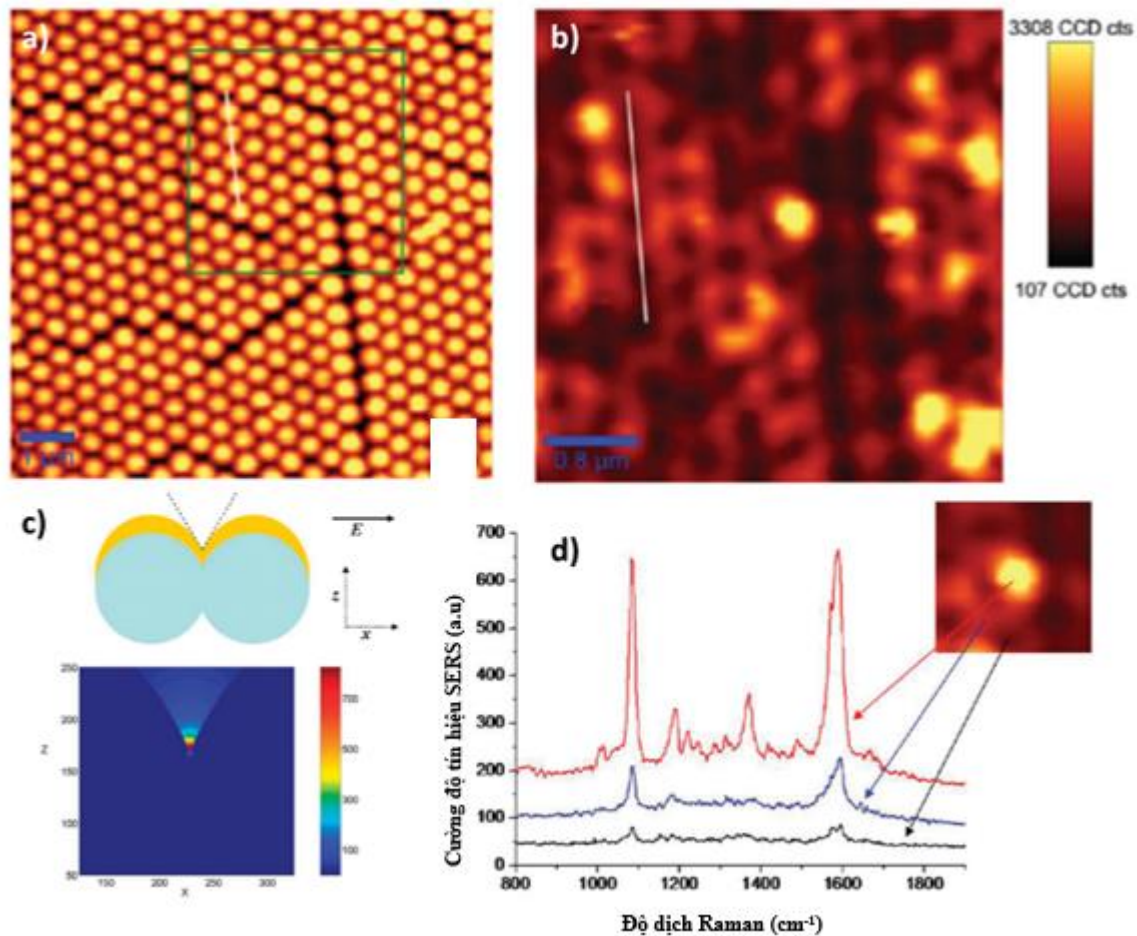
Hình 3.2. Tối ưu để SERS cấu trúc MFON cho các bước sóng laser kích khác nhau [230].

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 thay đổi kích thước của hạt vi cầu, ta có thể điều chỉnh bước sóng cộng hưởng trong dải khá rộng từ 330 nm (hạt vi cầu 160 nm) đến 1838 nm (hạt vi cầu 1490 nm) như trên Hình 3.2b. Lý thuyết điện từ của hiện tượng tăng cường tán xạ Raman chỉ ra rằng hệ số tăng cường cực đại xảy ra khi bước



sóng cộng hưởng nằm giữa bước sóng kích thích và bước sóng của photon tán xạ Raman Stoke Hình 3.2a [230].

Với màng đơn hạt lớp vi cầu cùng kích thước, bước sóng cộng hưởng bị dịch do sự khác biệt giữa hằng hàm số điện môi (dielectric function) của vàng và bạc. Ngoài ra, hệ số phân cực (polarizability) của bạc lớn hơn so với vàng. Qua đánh giá hệ số phẩm chất  $Q_{SPP} = \frac{\epsilon_r^2}{\epsilon_i}$  (ở đây  $\epsilon_r$  và  $\epsilon_i$  là phần thực và ảo của hằng số điện môi của kim loại) có thể dự đoán rằng hệ số tăng cường tán xạ Raman khi sử dụng lớp phủ bằng bạc sẽ lớn hơn cỡ một bậc so với sử dụng lớp phủ bằng vàng [230]. Kết quả thực nghiệm cho thấy sự khác biệt đạt cỡ 5 lần (Hình 3.2c) tương đối phù hợp với lý thuyết.

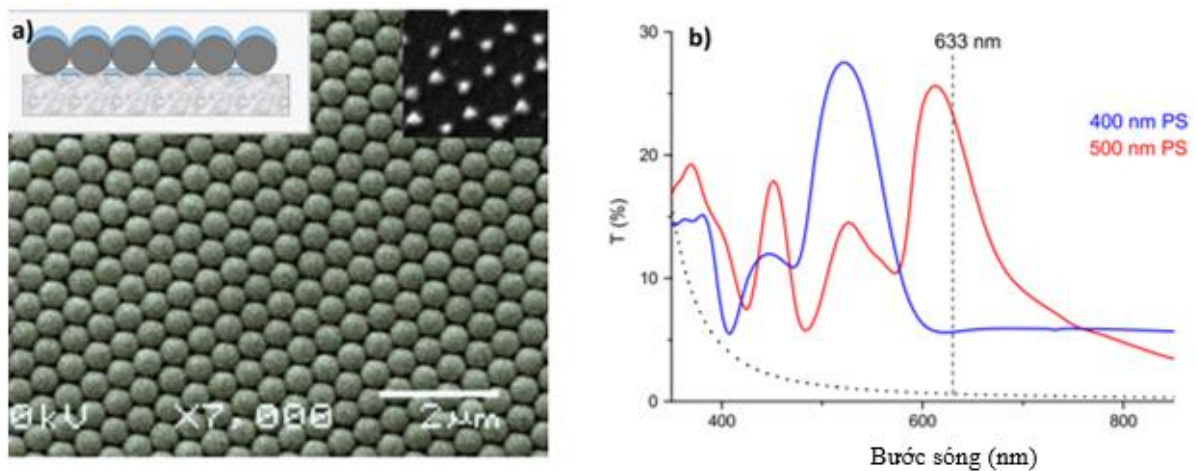


Hình 3.3. Phân bố của hot spot trên đế SERS cấu trúc MFON [237].



Farcau và Astilean đã sử dụng kính hiển vi Raman đồng tiêu độ phân giải 300 nm và bàn dịch chuyển piezo để quét ảnh và xác định bản đồ phân bố các hot spot trên cấu trúc MFON. Hình 3.3a là ảnh AFM của bề mặt cấu trúc. Vùng đánh dấu trong khung vuông là vùng được dựng ảnh hiển vi Raman của phân tử pATP phủ trên cấu trúc. Ảnh dựng theo cường độ của băng phổ tán xạ  $1081\text{ cm}^{-1}$ . Ảnh hiển vi Raman hoàn toàn phù hợp với ảnh AFM. Cường độ phổ tán xạ Raman của các phân tử nằm ở mép tiếp xúc giữa hai quả cầu lớn hơn khoảng 3 lần so với tín hiệu của các phân tử nằm trên đỉnh của quả cầu Hình 3.3d.

### 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 [238].

Phổ truyền qua dị thường của cấu trúc MFON được phát hiện bởi Farcau và cộng sự [238], [239]. 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). 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 [240], [241]. Ánh sáng liên kết với các plasmon polariton bề mặt SPP của cấu trúc tại bề mặt thứ nhất, sau khi truyền qua các lỗ thì được tái phát xạ lại ở mặt

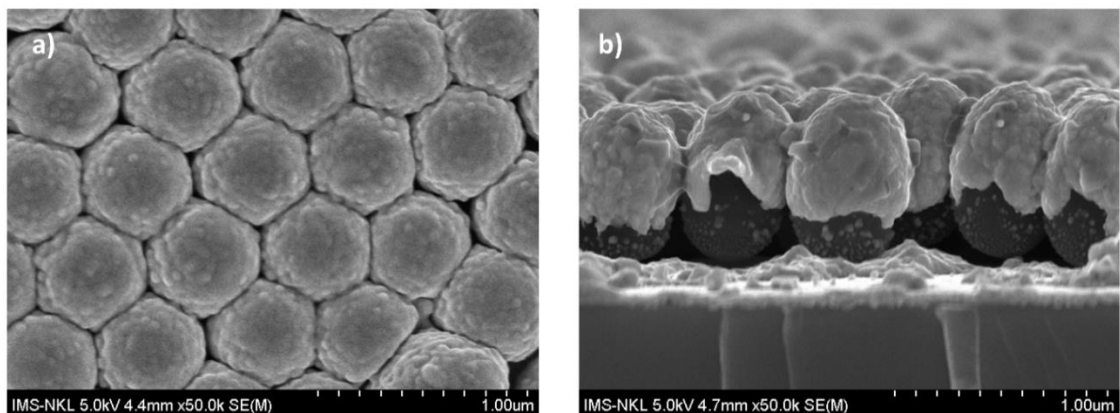
thứ hai. Hiện tượng này có tiềm năng ứng dụng cho các cảm biến plasmonics [242]. Tuy nhiên đối với các cấu hình đo tán xạ ngược đây là kênh suy hao tín hiệu.

### 3.2. Chế tạo và khảo sát các đặc tính 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 polystyren  $212 \pm 3$ ,  $477 \pm 7$ ,  $574 \pm 10$ ,  $684 \pm 20$ , and  $812 \pm 24$  nm sau khi được sấy và làm tròn chặt trên mặt nước (như đã trình bày ở chương 3), được vớt lên miếng silic sạch và miếng silic đã được phủ bạc. Sau khi được để khô tự nhiên, một lớp bạc mỏng 200 nm được phủ lên chúng. 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 [243], và cũng 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  $5 \times 10^{-6}$  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 biểu diễn ảnh hiển vi điện tử quét của đế SERS cấu trúc MFON đã chế tạo được. Có thể thấy là lớp màng bạc phủ lên màng hạt PS tạo thành cấu trúc tinh thể lục lăng 2D. Lớp bạc ở phía trên cùng không phân bố tron nhẵn, liên tục mà khá gò gề với những gai nhỏ có kích thước cỡ nano mét. Sự xuất hiện của những gai nhọn gò gề này là do quá trình tăng trưởng của các ống trụ nano kim loại trên bề mặt của các hạt cầu PS trong quá trình lắng đọng như công bố trong công trình của Greeneltch [230].

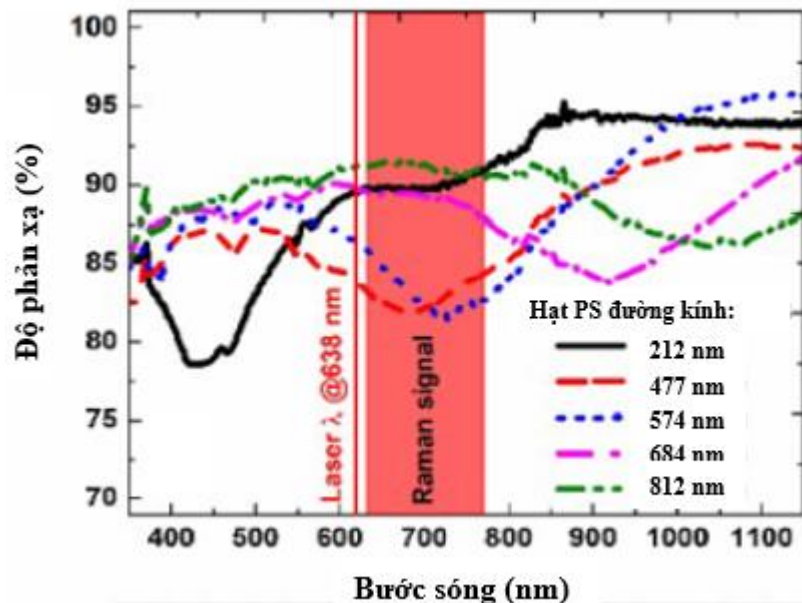


Hình 3.5. Ảnh SEM mặt cắt ngang của đế SERS cấu trúc MFON trên lớp nền kim loại.

Ảnh SEM mặt cắt ngang cho thấy lớp vỏ bạc hình nửa quả trứng được tạo thành phía trên của các hạt cầu PS sau quá trình lắng đọng kim loại. Lớp vỏ bạc có độ dày lớn hơn tại đỉnh và mỏng hơn ở sườn bên. Hình ảnh này giống như hình ảnh của lớp tuyết phủ trên trái bóng. Lớp bạc phía trên cũng tạo thành các khe kích thước nano hình chữ V giữa các quả cầu PS lân cận nhau. Trong quá trình lắng đọng, các hạt bạc có thể đi qua khe giữa các hạt cầu PS và tạo thành các mẫu hình nơ trên đế. Và các mẫu hình này cũng có cấu trúc tuần hoàn do sự tuần hoàn của các hạt vi cầu PS.

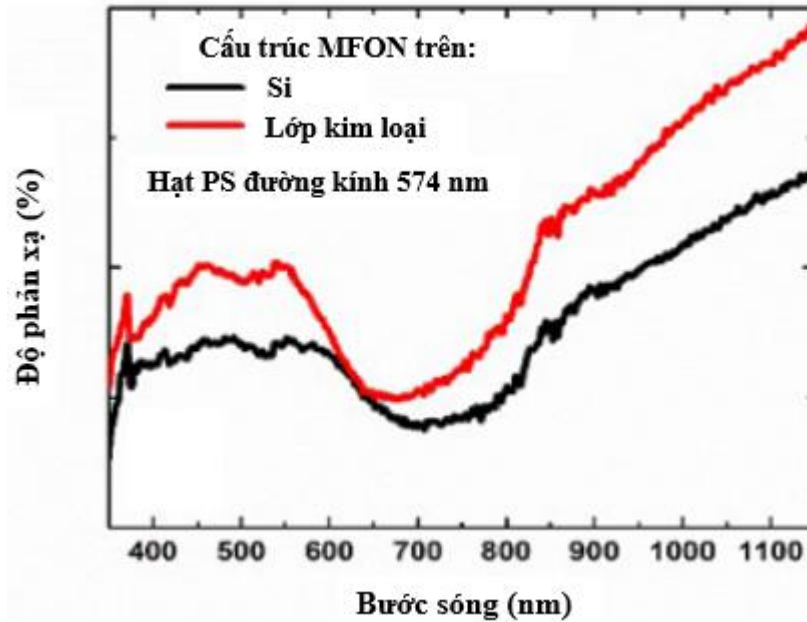
### 3.2.2. *Khảo sát tính chất quang và khả năng tăng cường tán xạ Raman của đế SERS cấu trúc MFON chế tạo được*

Để nghiên cứu tính chất quang học của đế SERS chúng tôi đo phổ phản xạ của đế SERS cấu trúc MFON với các kích thước hạt PS khác nhau trên đế 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 cực tiểu rộng. Bước sóng vị trí của cực tiểu  $\lambda_{\min}$  xác định theo kích thước của hạt PS và có thể điều chỉnh trong vùng ánh sáng nhìn thấy đến hồng ngoại. Những cực tiểu này có liên hệ với cộng hưởng plasmon bề mặt [230], [239] và phụ thuộc vào kích thước của hạt PS.



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

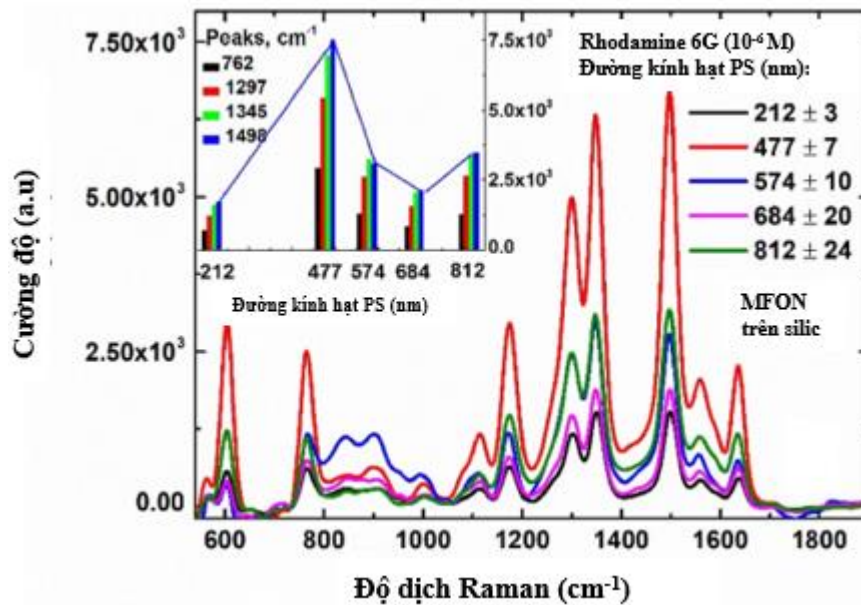
Hình 3.7 biểu diễn phổ phản xạ của MFON trên lớp nền kim loại và trên đế silic. Hai phổ phản xạ này gần như tương tự nhau, ngoại trừ phổ phản xạ của cấu trúc trên đế có lớp kim loại cao hơn phổ phản xạ của đế cấu trúc MFON trên silic và bước sóng vị trí cực tiểu  $\lambda_{\min}$  có sự dịch chuyển về vùng tím.



Hình 3.7. Phổ phản xạ của đế SERS trên silic và trên lớp kim loại nền.

Hình 3.8 và Hình 3.9 thể hiện kết quả đo phổ Raman của dung dịch Rhodamine 6G nồng độ  $10^{-6}$  M được nhỏ lên các đế cấu trúc MFON trên silic và trên lớp kim loại nền. Các hạt PS sử dụng làm lớp màng đơn lớp xếp chặt có kích thước lần lượt là  $212 \pm 3$ ,  $477 \pm 7$ ,  $574 \pm 10$ ,  $684 \pm 20$  và  $812 \pm 24$  nm. Có thể thấy tín hiệu SERS của Rhodamine 6G phụ thuộc vào kích thước của các hạt PS. 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 cục bộ  $\lambda_{\max}$  nằm trong vùng giữa bước sóng của nguồn laser và bước sóng của photon tán xạ Raman [244]. Như thể hiện trên Hình 3.6 bước sóng của nguồn laser là 638 nm và các bước sóng của tán xạ Raman Stoke được đánh dấu bằng đường thẳng đứng đứng màu đỏ và

dải hình chữ nhật màu đỏ tương ứng. Bước sóng vị trí cực tiểu trên phổ phản xạ của đế SERS cấu trúc MFON dịch chuyển từ 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 cục bộ  $\lambda_{\max} = 690\text{nm}$  và bước sóng tán xạ thỏa mãn điều kiện tăng cường cực đại đã phân tích ở trên. Do đó đế 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 Greenelch [230] và Yi [243].



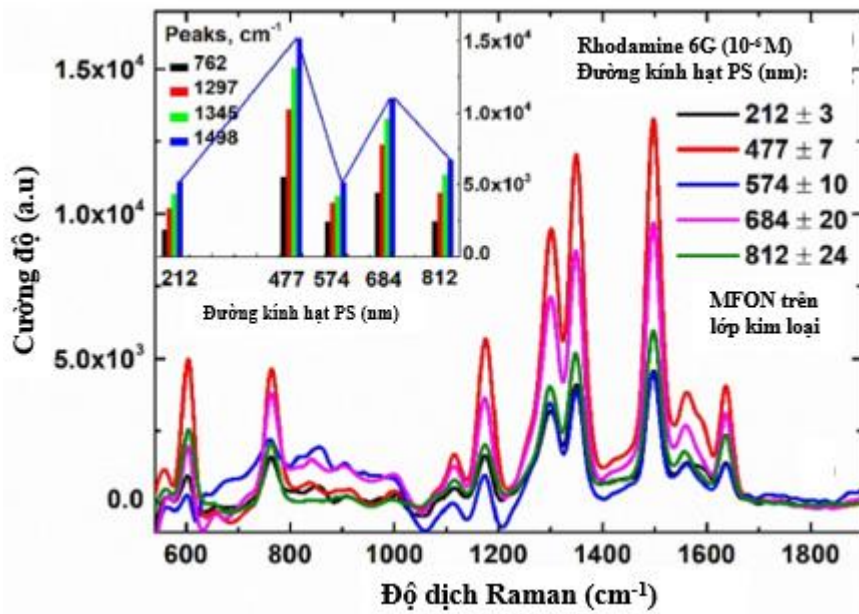
Hình 3.8. Kết quả đo SERS của đế cấu trúc MFON trên silic với chất thử là Rhodamine nồng độ  $10^{-6}\text{M}$ .

Lớp kim loại bạc làm nền phía dưới làm thay đổi phổ phản xạ của đế SERS cấu trúc MFON (Hình 3.7). Cụ thể lớp nền kim loại bạc làm cho độ phản xạ của đế cấu trúc MFON cao hơn so với đế cấu trúc MFON trực tiếp trên silic và bước sóng cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ bị dịch chuyển xanh. Tuy nhiên sự phụ thuộc của hiệu suất tăng cường tín hiệu Raman theo kích thước hạt PS vẫn giống với quy luật của các đế SERS cấu trúc MFON trên silic.

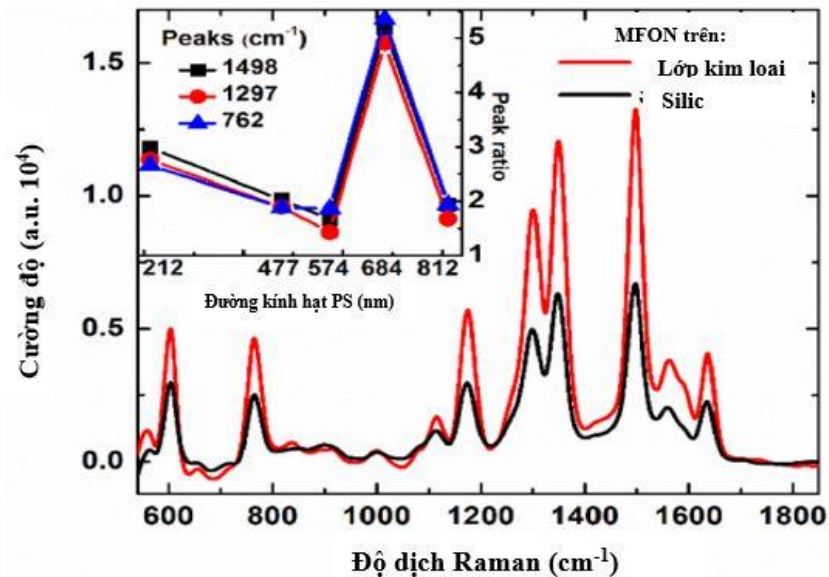
Hình 3.9 thể hiện quy luật phụ thuộc của hiệu suất tăng cường tín hiệu Raman theo kích thước hạt. Sự tăng cường tín hiệu Raman mạnh nhất đạt được khi đường kính



hạt PS là 477 nm. Tuy nhiên hình dạng của cộng hưởng trở nên rộng hơn so với hình dạng được trình bày trong phần bên trong của Hình 3.8.



Hình 3.9. Kết quả đo SERS của đế cấu trúc MFON trên lớp kim loại nền với chất thử là Rhodamine nồng độ  $10^{-6}$  M.



Hình 3.10. Phổ Raman của Rhodamine 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.

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  $\text{cm}^{-1}$  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 3.10. 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.

### 3.3. Mô phỏng tính chất quang của cấu trúc MFON

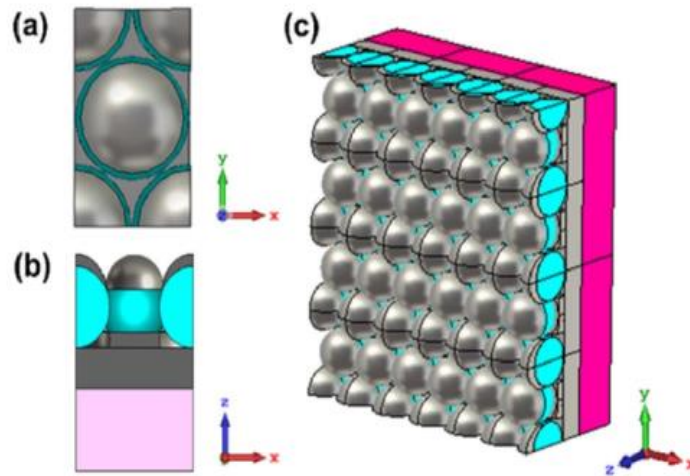
Để nghiên cứu ảnh hưởng của lớp kim loại nền đến cấu trúc MFON chúng tôi đã thực hiện mô phỏng bằng phương pháp 3D FDTD sử dụng phần mềm mô phỏng thương mại CST. Chúng tôi nghiên cứu mô phỏng phổ phản xạ và phân bố điện trường trong cấu trúc MFON trên silic và trên lớp kim loại nền với ô đơn vị và các tham số chỉ ra ở phần sau. 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.

Mô hình mô phỏng gồm ba lớp. Phía trên cùng là lớp mũ kim loại nằm phía trên mỗi hạt PS của màng đơn lớp xếp chặt hạt PS. Lớp dưới cùng là đế silic hoặc là lớp màng kim loại (Hình 3.11). Trong quá trình lắng đọng kim loại, một phần của hơi kim loại bám trên đầu các hạt cầu nano PS tạo ra các mũ kim loại, phần còn lại xuyên qua các khe giữa các hạt cầu tạo thành một mảng kim loại hình tam giác với các cạnh lõm trên bề mặt của đế. Những cấu trúc tuần hoàn này cũng được đưa vào mô hình để giống với các mẫu thực tế nhất có thể. 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  $t_d = 500 \text{ nm}$ . Bề dày thực tế của đế silic là  $t_d = 500 \mu\text{m}$ . Tuy nhiên, việc sàng lọc tham số và nghiên cứu trước đây của chúng tôi cho thấy rằng các đáp ứng điện từ vẫn gần như không thay đổi khi độ dày của đế lớn hơn 500 nm [245]. Do đó, để tăng tốc độ tính toán bề dày đế  $t_d = 500 \text{ nm}$  đã

được lựa chọn đối với mô hình này. Khác với những mô hình của cấu trúc MFON trong các nghiên cứu khác, trong nghiên cứu này của chúng tôi lớp kim loại phía trên chỉ che phủ diện tích hiệu dụng của hạt cầu PS với hệ số lấp đầy là  $k = 0.9$ .

Hằng số điện môi của hạt cầu PS ( $\epsilon_p$ ) và của silic ( $\epsilon_s$ ) thay đổi theo tần số ánh sáng trong vùng quang học được trích xuất trực tiếp từ kết quả thực nghiệm đã được công bố [246], [247]. Bên cạnh đó các tham số điện từ của bạc phù hợp với mô hình Drude [248], [249]. Các đường biên tuần hoàn được mở rộng theo các trục Ox và Oy với kích thước ô cơ sở là  $a_x = d$  và  $a_y = d\sqrt{3}$ .

Sóng điện từ chiếu đến vuông góc với về mặt dọc theo trục Oz, thành phần điện và từ của sóng hướng dọc theo trục Oy và Ox tương ứng. Hai cổng hoạt động như nguồn phát và máy thu được đặt ở hai bên của cấu trúc dọc theo trục Oz để đo các tham số  $\vec{S}_{21}$  và  $\vec{S}_{11}$  của sóng điện từ lan truyền qua môi trường MFON. Sau đó, hệ số phản xạ có thể được tính là  $R = |\vec{S}_{11}|^2$ .



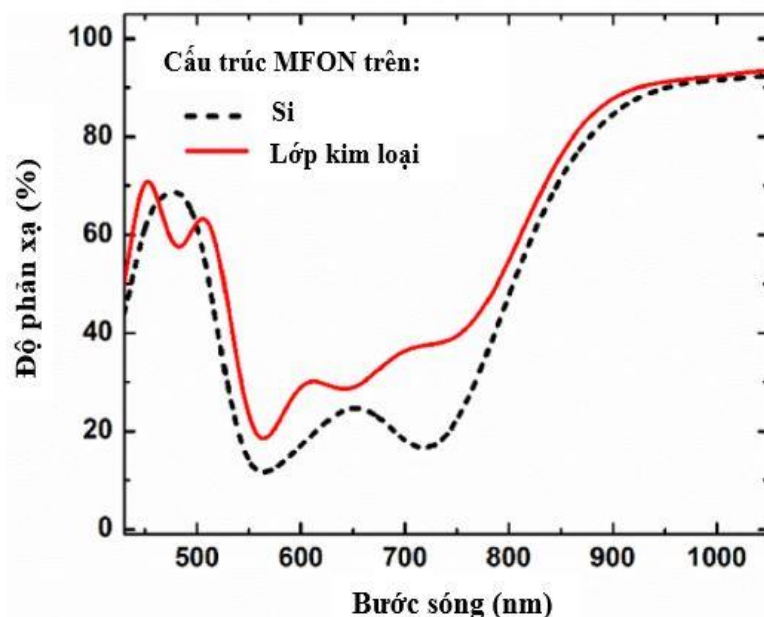
Hình 3.11. Sơ đồ bố trí mô hình tính toán đối với cấu trúc MFON: (a), (b) góc nhìn từ trên xuống và góc nhìn bên của ô cơ sở; (c) góc nhìn bên và góc nhìn phối cảnh của mẫu mở rộng.



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 ảnh hưởng và làm tăng đáng kể độ phản xạ của cấu trúc MFON trong vùng cộng hưởng.

Phổ phản xạ và mối liên hệ của nó với hiệu ứng SERS của cấu trúc MFON đã được phân tích chặt chẽ trong các nghiên cứu trước đây [230], [237], [242], [250]. Bên cạnh đó, Farcau và cộng sự đã nghiên cứu một cách hệ thống các tính chất EOT của cấu trúc MFON và các ứng dụng tiềm năng liên quan [237], [239], [251], [252]. Theo nghiên cứu của họ, khi ánh sáng tới tương tác với cấu trúc MFON, nó kết hợp tới PSPs, dẫn đến tập trung ánh sáng mạnh ở bề mặt kim loại. Sau đó, ánh sáng xuyên qua các khe giữa các hạt vi cầu và bức xạ lại từ bề mặt thứ hai. Các dải băng tần truyền qua EOT của cấu trúc MFON khá rộng, với FWHM 100-200 nm tùy thuộc vào mức trật tự của màng đơn lớp xếp chặt hạt PS. Hơn nữa, dải này xuất hiện trên vùng có bước sóng dài hơn của phổ phản xạ, thỏa mãn cơ chế kích thích PSP của hiện tượng EOT [239], [253].

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 cực tiểu, bước sóng dài hơn bị ảnh hưởng nhiều hơn Hình 3.12. Hành vi này hoàn toàn liên quan đến hiện tượng EOT của cấu trúc MFON. Đối với cấu trúc MFON trên lớp kim loại, ánh sáng tới kết hợp với các PSP trên bề mặt đầu tiên truyền tới lớp gương, bị phản xạ và tái phát xạ từ bề mặt trên cùng. Ảnh hưởng bất đối xứng bước sóng này của lớp gương kim loại hoạt động có lợi cho phép đo SERS tán xạ ngược. Vì sự tăng cường SERS cao nhất xảy ra khi bước sóng của tia laser nằm trên cạnh bước sóng ngắn của vùng phản xạ sâu, MFON trên lớp kim loại sẽ phản xạ nhiều tín hiệu Stoke Raman hơn ở bước sóng dài hơn, do đó tăng hiệu quả thu thập tín hiệu tán xạ ngược.

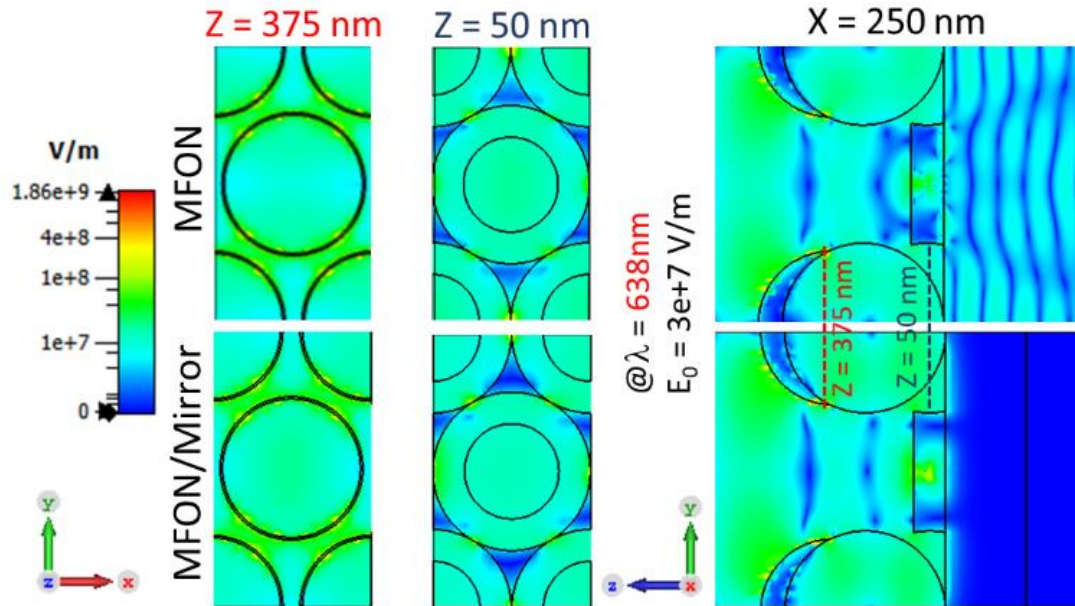


Hình 3.12. Kết quả mô phỏng bằng phần mềm CST phổ phản xạ của cấu trúc MFON trên silic và trên lớp kim loại. Tham số được sử dụng để mô phỏng như sau: đường kính của hạt PS  $d = 500 \text{ nm}$ , bề dày màng bạc  $t_s = 100 \text{ nm}$  và bề dày của đế là  $t_d = 500 \text{ nm}$ . Hằng số điện môi của hạt cầu PS ( $\epsilon_p$ ) và của silic ( $\epsilon_s$ ) thay đổi theo tần số ánh sáng trong vùng quang học được trích xuất trực tiếp từ kết quả thực nghiệm được công bố [246], [247].

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 ( $EF = \left(\frac{E}{E_0}\right)^4$ ), chúng tôi nhận được EF cỡ  $10^8$ . Bên cạnh đó, lớp kim loại nên không làm thay đổi phân bố của trường địa phương trên cấu trúc MFON trên lớp kim loại nên.

Cần lưu ý rằng thí nghiệm SERS cho biết các giá trị trung bình của hệ số tăng cường (aEF) chứ không phải giá trị đỉnh tại các điểm nóng trong mô phỏng. Đối với

những loại mẫu này,  $aEF$  là khoảng  $10^6-10^7$  [230], [237]. 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.



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.

### 3.4. Kết luận chương 3

Các kết quả nghiên cứu chế tạo và tối ưu để SERS theo cấu trúc MFON đã được trình bày cụ thể. Trong đó các kết quả chính đã đạt được bao gồm:

- Đã chế tạo thành công để SERS theo theo cấu trúc MFON với hệ số tăng cường EF cỡ  $10^6-10^7$  và có độ đồng đều cao.

- Đã khảo sát phổ phản xạ của đế SERS MFON phụ thuộc vào kích thước hạt PS. Các kết quả thu được giúp tối ưu đế SERS cấu trúc MFON cho bước sóng laser kích khác nhau, trong trường hợp này là bước sóng 638 nm.

- Đã xây dựng mô hình và mô phỏng bằng phương pháp FDTD. Kết quả mô phỏng cho thấy lớp kim loại nền có hai tác dụng trong việc nâng cao tính năng của đế SERS cấu trúc MFON. Một mặt, lớp kim loại nền giúp tập trung hơn nữa điện trường tại các điểm nóng mà không làm thay đổi mô hình của trường. Mặt khác, lớp kim loại nền phản xạ tín hiệu Raman nhờ hiệu ứng EOT của cấu trúc MFON giúp nâng cao hiệu quả thu tín hiệu.

- Đã 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.

Các kết quả nghiên cứu đã được công bố trên 01 tạp chí ISI uy tín và tại 01 hội thảo trong nước:

01. 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.

02. Nguyễn Văn Tiến, Nghiêm Thị Hà Liên, Nguyễn Trọng Nghĩa, Vũ Dương, Dương Chí Dũng, Nguyễn Minh Huệ, *Đế 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.

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

Như đã trình bày ở phần tổng quan, thiết bị quang phổ Raman xách tay rất đa dạng và được quan tâm nghiên cứu phát triển, mở rộng hơn nữa lĩnh vực và tiềm năng ứng dụng của loại thiết bị này trong thời gian gần đây. 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.

Lý thuyết chặt chẽ về hiện tượng tán xạ Raman được trình bày trong nhiều giáo trình tài liệu [254], [255]. Trong khuôn khổ nghiên cứu và phát triển thiết bị đo phổ Raman, mô hình lý thuyết tán xạ Raman cổ điển phù hợp và trực quan giúp định hình và định hướng thiết kế thiết bị. Để thuận tiện, một số kết quả quan trọng của lý thuyết tán xạ Raman cổ điển được tóm lược sau đây.

### 4.1. Lý thuyết tán xạ Raman cổ điển

Lý thuyết tán xạ Raman cổ điển xây dựng dựa trên tương tác của của điện trường biến thiên và phân tử có khả năng phân cực được Placzek phát triển năm 1934 [256], [257]. Theo đó, khi điện trường có cường độ  $E_0$  dao động với tần số góc  $\omega_{rad}$  tạo ra lưỡng cực điện cảm ứng  $\mu$  trên phân tử, có độ lớn tỷ lệ với hệ số phân cực  $\alpha$  của phân tử theo công thức:

$$\mu = \alpha E_0 \sin(\omega_{rad} t) \quad (4.1)$$

trong đó  $t$  là thời gian. Do dao động của phân tử hệ số phân cực  $\alpha$  bị biến đổi theo. Nếu xem các biến đổi này là nhỏ, ta có thể biểu diễn  $\alpha$  xấp xỉ theo khai triển Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial x} x + \dots \quad (4.2)$$

với  $x$  là ly độ giữa các nguyên tử trong phân tử khi phân tử dao động với tần số góc  $\omega_{vib}$  theo phương trình:

$$x = x_0 \sin(\omega_{vib} t + \varphi) \quad (4.3)$$

Thay  $x$  vào phương trình (4.2) ta được:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial x} x_0 \sin(\omega_{vib} t) \quad (4.4)$$

Từ phương trình (4.4) và (4.1), sau khi thực hiện các biến đổi lượng giác đơn giản nhận được:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin(\omega_{rad} t) + \frac{E_0}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial x} x_0 \cos[(\omega_{rad} - \omega_{vib})t + \varphi] + \frac{E_0}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial x} x_0 \cos[(\omega_{rad} + \omega_{vib})t + \varphi] \quad (4.5)$$

Theo lý thuyết bức xạ trường điện từ của lưỡng cực điện, khi lưỡng cực điện dao động với tần số  $\omega$  sẽ phát xạ sóng điện từ, với cường độ bức xạ  $I$  phụ thuộc vào góc  $\theta$  giữa chiều của lưỡng cực điện và phương quan sát theo công thức:

$$I = \frac{\omega^4 \mu_0^2 \sin^2 \theta}{32\pi^2 \varepsilon_0 c^3} \quad (4.6)$$

ở đây  $\mu_0$  là độ lớn của lưỡng cực điện,  $\varepsilon_0$  và  $c$  lần lượt là hằng số điện môi và tốc độ ánh sáng trong chân không [258]. Do đó, lưỡng cực điện trong phương trình (4.5) sẽ bức xạ sóng điện từ ở các tần số  $\omega_{rad}$ ,  $(\omega_{rad} - \omega_{vib})$  và  $(\omega_{rad} + \omega_{vib})$  lần lượt tương ứng với tán xạ Rayleigh, Raman Stoke và Raman đối Stoke. Trong thực tế, thường thì tần số của laser kích  $\omega_{rad} \gg \omega_{vib}$ , do đó có thể thấy một cách định tính rằng cường độ tán xạ Raman tỷ lệ bậc bốn với tần số của laser kích (tỷ lệ nghịch với bậc bốn của bước sóng laser kích).

Tán xạ Raman Stoke có tần số  $(\omega_{rad} - \omega_{vib})$  do năng lượng của bức xạ kích thích đã bị tiêu hao cho năng lượng dao động của phân tử. Ngược lại tán xạ Raman đối Stoke, nhận được năng lượng từ dao động của phân tử nên có tần số lớn hơn là  $(\omega_{rad} + \omega_{vib})$ . Để

có tán xạ Raman đối Stoke, phân tử phải đang ở trạng thái dao động (trạng thái kích thích). Trong khi đó, các phân tử có xu hướng tồn tại ở trạng thái cơ bản do đó cường độ tán xạ Raman đối Stoke sẽ nhỏ hơn cường độ tán xạ Raman Stoke. Theo phân bố Boltzman, tỷ số phân tử ở trạng thái kích thích  $N_v$  trên số phân tử ở trạng thái cơ bản  $N_g$  là:

$$\frac{N_v}{N_g} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_v}{k_B T}\right)$$

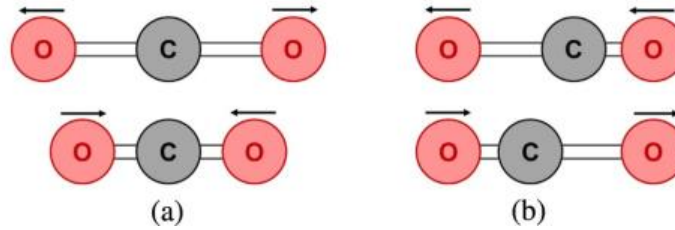
trong đó  $\omega_v$  là tần số dao động của phân tử,  $k_B$  là hằng số Boltzman và  $T$  là nhiệt độ của phân tử. Tỷ số cường độ của tán xạ Raman đối Stoke và Raman Stoke có thể được ước lượng theo công thức:

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_v}{k_B T}\right) \quad (4.7)$$

Do đó các thiết bị phổ Raman cầm tay thường đo phổ Raman Stoke do tín hiệu mạnh hơn.

Từ công thức (4.5) và (4.6) thấy rằng, chỉ những hình thái (mode) dao động phân tử nào có thành phần  $\frac{\partial\alpha}{\partial x} \neq 0$  mới có tán xạ Raman. Nói cách khác, tán xạ Raman chỉ xảy ra với các hình thái dao động phân tử mà khi phân tử dao động sẽ làm thay đổi hệ số phân cực của nó. Đây chính là quy tắc lựa chọn trong quang phổ tán xạ Raman. Ví dụ như trên Hình 4.1, biểu diễn các hình thái dao động của phân tử khí CO<sub>2</sub>. Ở trường hợp a, phân tử dao động một cách đối xứng. Khi phân tử ở trạng thái dẫn, đám mây điện tử ở xa tâm điện tích dương của phân tử hơn do đó dễ bị phân cực khi chịu tác động của điện trường ngoài. Ngược lại khi phân tử ở trạng thái nén, sẽ khó bị phân cực hơn. Do đó thành phần  $\frac{\partial\alpha}{\partial x} \neq 0$  nên mode dao động này tán xạ Raman mạnh. Trong trường hợp b, khi phân tử thực hiện dao động phi đối xứng, trạng thái đầu và cuối của phân tử là như

nhau do đó hệ số phân cực không đổi  $\frac{\partial \alpha}{\partial x} = 0$ . Hình thái dao động này có tán xạ Raman bất hoạt.



Hình 4.1. Các hình thái (mode) dao động của phân tử khí CO<sub>2</sub>.

Thông thường phổ tán xạ Raman có nhiều đỉnh phổ liên quan đến các mode dao động khác nhau, và dao động của các nhóm nguyên tử (nhóm chức) khác nhau. Vị trí các vạch phổ này có thể giải thích một cách định tính bằng cách áp dụng mô hình con lắc lò xo cho phân tử. Nếu xem độ cứng  $k$  của lò xo tương ứng với độ lớn của liên kết hóa học trong phân tử, và  $m$  là khối lượng hiệu dụng của phân tử thì tần số dao động phân tử sẽ là  $\omega_v = \sqrt{\frac{k}{m}}$ . Cùng một dạng liên kết, phân tử nào có khối lượng hiệu dụng lớn hơn sẽ có tần số dao động thấp hơn. Ví dụ, cùng liên kết đơn nhưng nhóm C-H có tần số dao động từ (2800-3100 cm<sup>-1</sup>), nhóm C-C lại có tần số trong khoảng (800-1100 cm<sup>-1</sup>). Cũng là liên kết cacbon nhưng liên kết đôi C=C có độ lớn liên kết mạnh hơn, do đó có tần số dao động cao hơn trong khoảng (1550-1660 cm<sup>-1</sup>) [257]. Bảng 4.1 cho biết vị trí vạch phổ Raman đặc trưng của một số liên kết và nhóm chức hóa học. Thông tin phổ Raman trong khoảng 300- 1900 cm<sup>-1</sup> rất đặc trưng cho các chất hóa học khác nhau do đó vùng phổ này được gọi là vùng “vân tay” dùng để định danh vật liệu [259]. Vùng phổ dài hơn cho tới 3600 cm<sup>-1</sup>, được gọi là vùng nhóm chức, sự xuất hiện vạch phổ trong vùng này tương ứng với việc phân tử có nhóm chức đặc trưng nào đó.



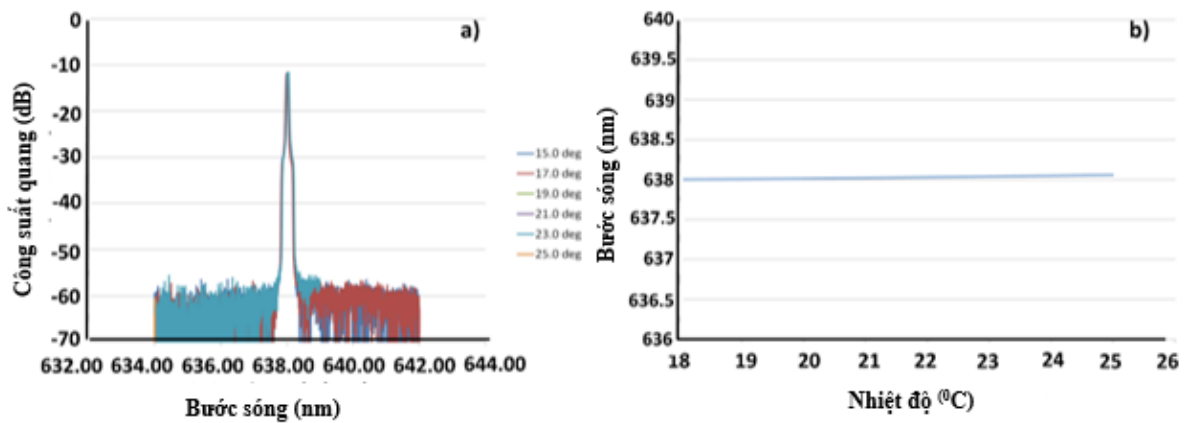
Bảng 4.1. Vị trí vạch phổ Raman của một số liên kết và nhóm chức hóa học [260].

Nhóm chức	Vị trí vạch phổ Raman, $\text{cm}^{-1}$	Ghi chú
>S-S<	500-550	
C-C	~1060 và 1127	Polyetylen
C-C	700-1200	Các phân tử có cấu tạo phức tạp
Vòng thơm	~1000	Phân bố đơn
Vòng thơm	~1000	Phân bố 1,3
Vòng thơm	~1000	Phân bố 1,3,5
Vòng thơm	~860	Phân bố 1,4
CH <sub>3</sub> mode ô (umberella)	~1375	
CH <sub>3</sub> và CH <sub>2</sub> biến dạng	1410–1460	
>C≡C<	~1650	
>C≡C<	~1623	Ethylene
>C=O lẫn với NH biến dạng	1620–1690	Amit
>C=O	1710–1745	Thay đổi đối với andehit và este
C≡C	2100–2300	
SH	2540–2600	
>CH <sub>2</sub>	2896 và 2954	Etan
>CH <sub>2</sub>	2845 và 2880	Polyetylen
CH <sub>3</sub>	2870 và 2905	Polypropylen
R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> CH	1880-1890	Metin CH
CH	~2900	Xenlulozơ
CH	~3015	CH anken
CH	~3065	CH vòng thơm
CH	3280–3340	CH Axetylen
NH	3150–3340	
OH	3000–3600	

## 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

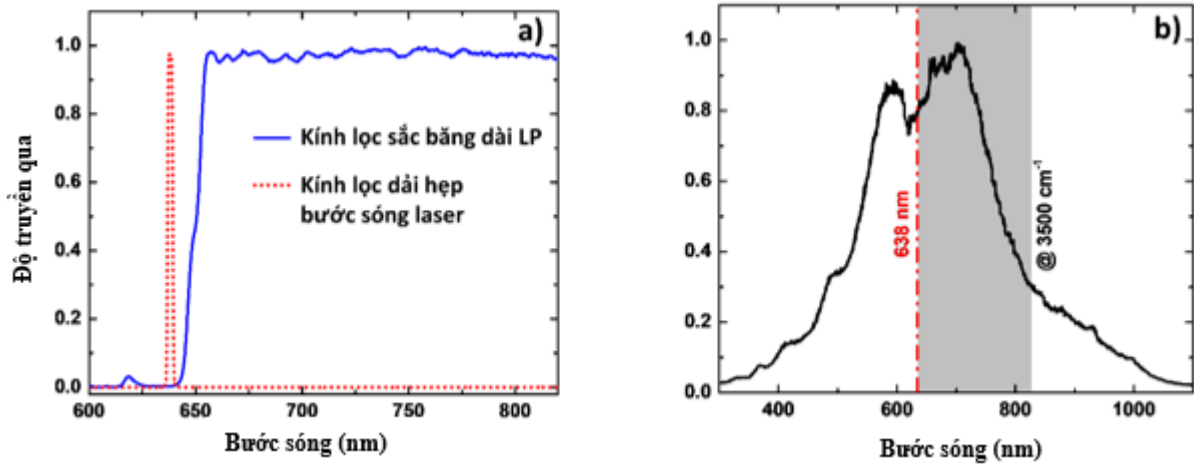
Laser diode ổn định tần số sử dụng cách tử hologram khối (VHG) của hãng Ondax được sử dụng làm nguồn ánh sáng đơn sắc kích thích phổ tán xạ Raman. Kích thước của laser tương đối nhỏ gọn (25,4 mm × 76,2 mm), tương đối dễ dàng tích hợp cho các thiết bị xách tay. Bước sóng phát của laser được ổn định tại 638 nm, độ rộng phổ 0,05 nm. Trên Hình 4.2a) là phổ phát xạ của laser ở các nhiệt độ khác nhau trong khoảng từ 15° đến 25°C. Các phổ này gần như không có sự khác biệt và nằm chồng lên nhau. Đỉnh phổ phát xạ của laser tại mỗi nhiệt độ khác nhau được biểu diễn trên Hình 4.2b). Có thể thấy rằng đỉnh phổ phát xạ của laser có xu hướng dịch về phía đỏ rất ít (<0,1 nm) khi nhiệt độ tăng trong dải nhiệt độ này.



Hình 4.2. a) Phổ phát xạ của laser diode 638 nm ở các nhiệt độ khác nhau và b) Đỉnh phổ laser phụ thuộc vào nhiệt độ.

Độ rộng phổ và mức độ trôi đỉnh phổ laser diode 638 nm Ondax được sử dụng nhỏ hơn nhiều so với độ phân dải của máy quang phổ mini (~1 nm), một mặt không ảnh hưởng tới độ phân giải của phổ tán xạ Raman thu được, mặt khác đảm bảo độ lặp lại của phổ đo được khi sử dụng thiết bị ở các môi trường nhiệt độ, thời điểm trong ngày khác nhau.

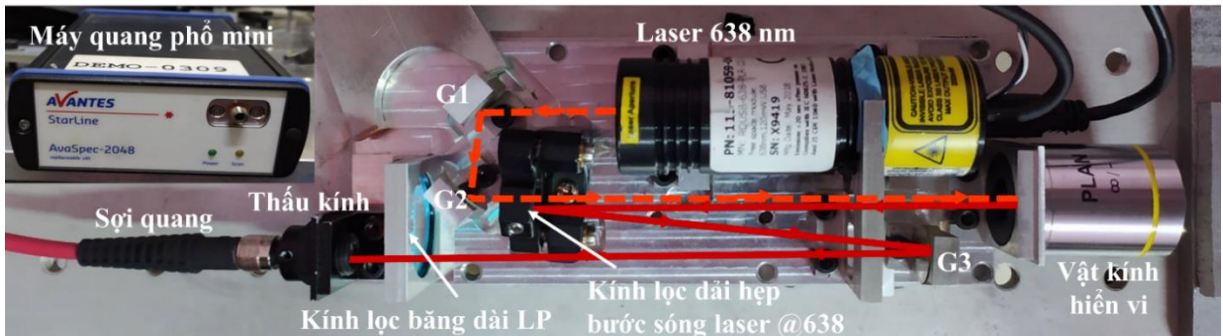
Hình 4.3b) biểu diễn đường cong nhạy phổ của máy quang phổ mini Avantes sẽ được tích hợp thành máy đo phổ Raman. Bước sóng ánh sáng kích 638 nm được lựa chọn để giảm nhiễu nền huỳnh quang, và vẫn đảm bảo tín hiệu tán xạ Raman nằm trong vùng nhạy phổ cực đại của máy quang phổ.



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.

Các kính lọc tạp quang được sử dụng có phổ truyền qua như trên Hình 4.3a. Kính lọc dải hẹp 638 nm được sử dụng với hai mục đích. Thứ nhất là để làm sạch phổ của laser kích khỏi các bước sóng ngoại lai. Thứ hai là để tách tín hiệu tán xạ Raman. Kính lọc băng dài LP được sử dụng để loại bỏ nhiễu tạp quang kí sinh do laser tán xạ trên các bề mặt linh kiện quang học. Sườn lên của kính lọc dải dài dốc gần như thẳng đứng ở bước sóng 650 nm. Do đó kính lọc này chỉ cho phép tín hiệu tán xạ Raman Stoke có độ dịch chuyển lớn hơn 290 cm<sup>-1</sup> truyền qua.

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<sup>-1</sup> đến 3500 cm<sup>-1</sup>. 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. Ảnh chụp cấu tạo thiết bị đo phổ Raman xách tay sử dụng laser kích 638 nm.

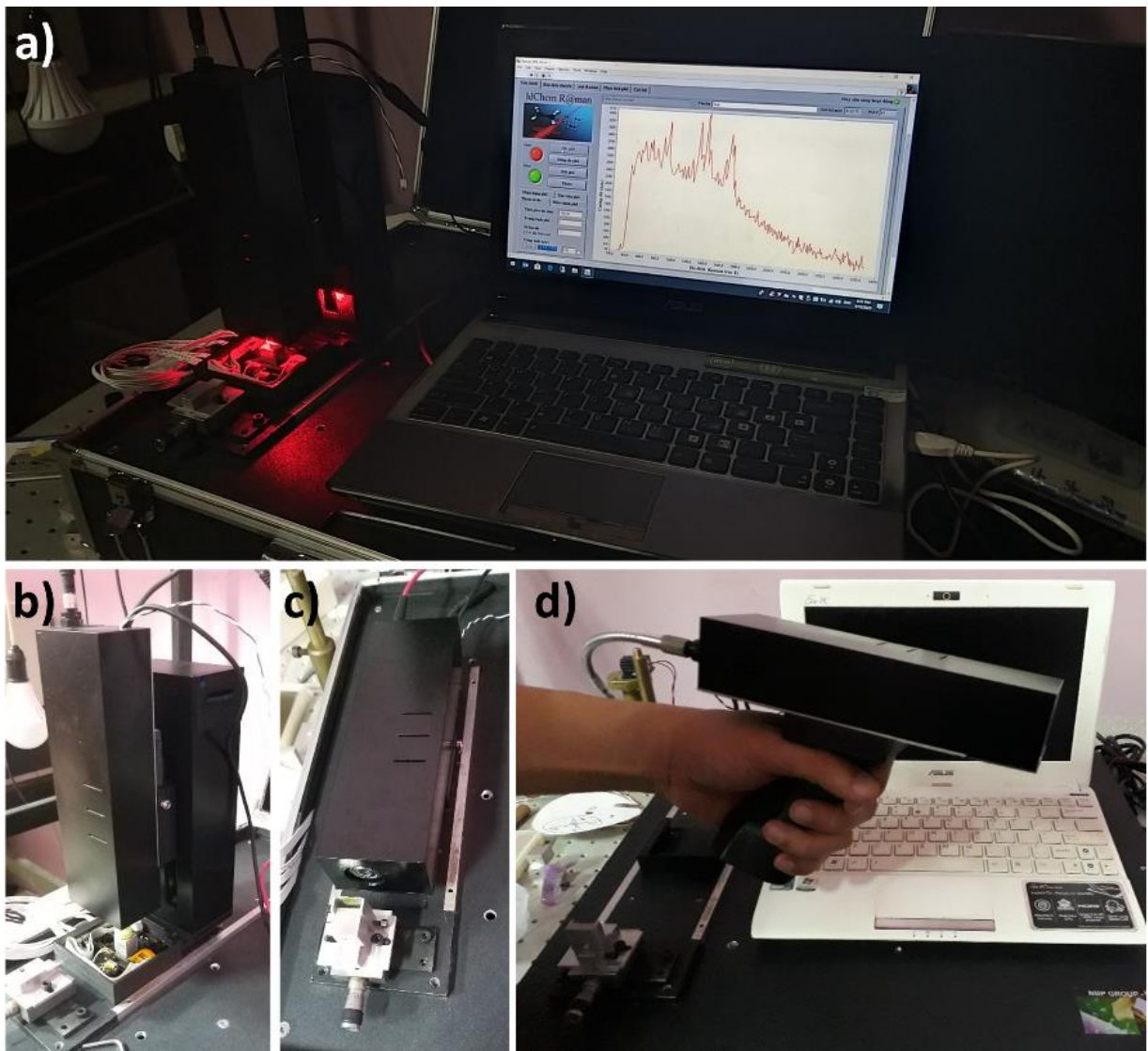
Hình 4.4 là ảnh chụp cấu tạo của thiết bị đo phổ Raman xách tay đã được xây dựng. Tia laser 638 nm sau khi phản xạ trên gương G1 và G2 đi qua kính lọc dải hẹp, sau đó được hội tụ lên mẫu đo bằng vật kính hiển vi (10x/NA 0,25). Tín hiệu tán xạ Raman được thu lại bằng chính vật kính hiển vi này theo cấu hình tán xạ ngược. Tín hiệu tán xạ Raman có bước sóng khác với bước sóng laser nên bị phản xạ bởi kính lọc dải hẹp và hướng tới gương G3. Gương G3 được căn chỉnh để lái tín hiệu đi vào thấu kính tiêu cự 7,6 mm ghép tín hiệu vào sợi quang. Kính lọc dải dài được đặt trên đường truyền của tín hiệu từ G3 đến thấu kính để giảm bớt ảnh hưởng của nhiễu nền tạp quang laser kí sinh.



Hình 4.5. Bộ sợi quang 7 sợi một đầu các sợi được xếp hình hoa và một đầu được xếp thẳng.

Tín hiệu được ghép với sợi quang, sau đó nối tới máy quang phổ mini Avantes (AvaSpec-ULS2048L). Việc sử dụng sợi quang để kết nối khối kích tán xạ Raman và máy quang phổ mini giúp tạo sự linh hoạt và thuận tiện khi sử dụng thiết bị. Để tăng hiệu suất ghép nối tín hiệu vào sợi quang bó sợi quang 7 lõi ( $7 \times \Phi 105 \mu\text{m}$  core fibers) được thiết kế đặc biệt với một đầu dạng hình hoa và một đầu dạng thẳng được sử dụng. Thấu kính ghép tín hiệu vào đầu hình hoa, đầu thẳng được căn chỉnh thẳng với khe vào của máy quang phổ mini. Phổ Raman được phân tách bởi cách tử phẳng 300 vạch và ghi lại bằng đầu thu quang học dạng thanh cảm biến 2048 phần tử ( $14 \times 56 \mu\text{m}$ ), không làm lạnh, nhạy trong dải bước sóng 300 nm-1100 nm. Máy quang phổ mini, với khe vào  $50 \mu\text{m}$  cho độ phân giải 1,2 nm (tương ứng với  $19 \text{ cm}^{-1}$  tại 900 nm).

Hình 4.6 là ảnh thiết bị đo phổ Raman xách tay thử nghiệm đã được xây dựng. Thiết bị được thiết kế để đo mẫu ở nhiều dạng khác nhau. Ở dạng quét đứng (Hình 4.6b), tích hợp với module quét, dịch mẫu ngẫu nhiên, thiết bị có thể dễ dàng làm việc với các mẫu rắn, bột. Ở vị trí ngang (Hình 4.6c), thiết bị có thể đo được mẫu lỏng đựng trong các chai lọ bằng thủy tinh hoặc nhựa trong suốt. Do đầu kích tín hiệu tán xạ Raman được ghép nối với máy quang phổ mini thông qua sợi quang, nên thiết bị cũng có thể dễ dàng cầm và chiếu vào các mẫu cần đo.

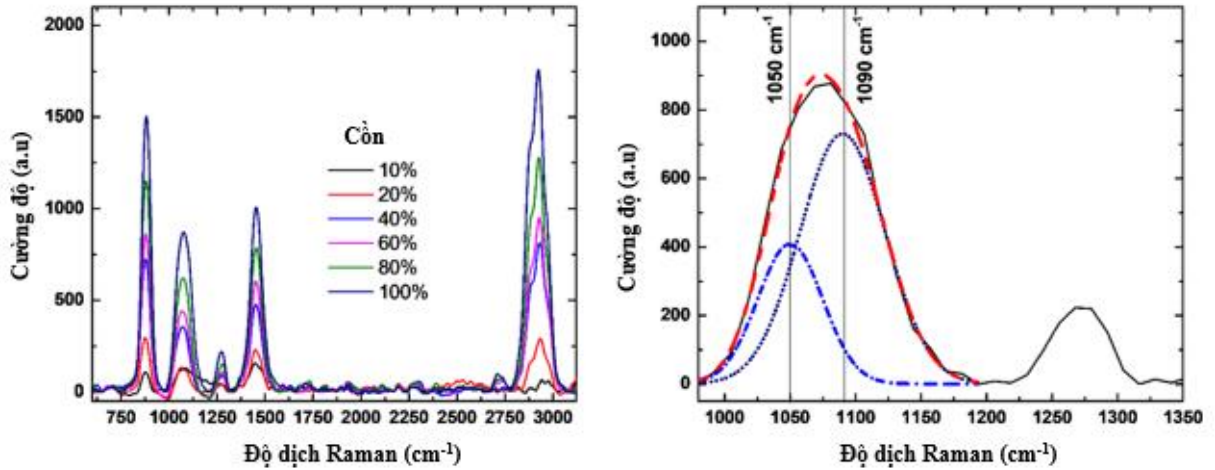


Hình 4.6. Ảnh thiết bị đo phổ Raman xách tay thử nghiệm.

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

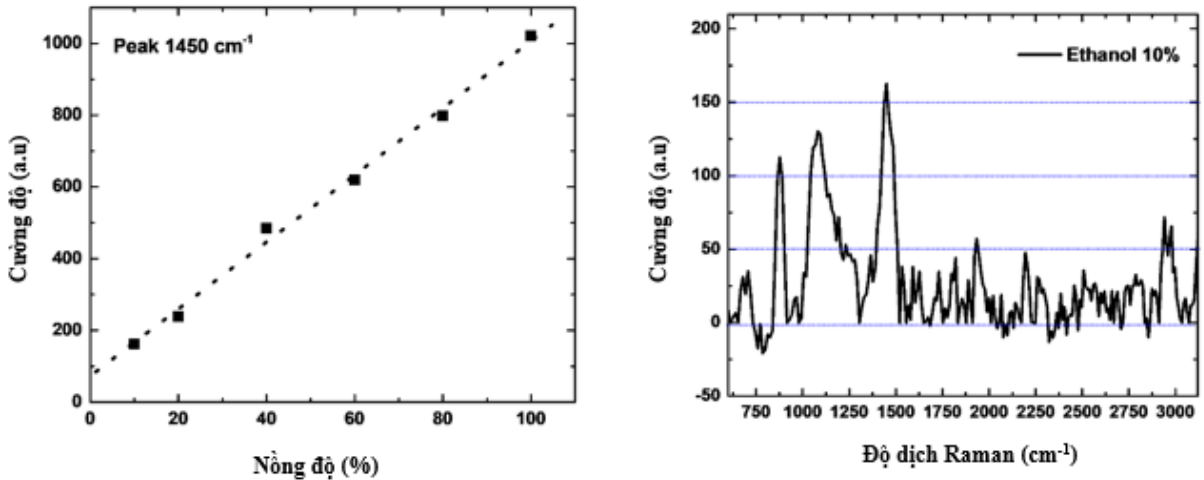
Thiết bị được thử nghiệm bằng cách đo phổ tán xạ Raman của cồn ethanol ở các nồng độ khác nhau. Hình 4.7 là phổ Raman của cồn ở các nồng độ từ 10% đến 100%. Kết quả thu được khá tương đồng với các công bố khác [261], [262], tuy nhiên độ phân giải phổ còn kém. Thiết bị chưa phân giải được hoàn toàn hai vạch  $1055\text{ cm}^{-1}$  và  $1090\text{ cm}^{-1}$  bằng mắt thường. Khi phân tích kỹ hơn bằng phổ vùng  $1000\text{ cm}^{-1}$  có thể thấy băng phổ này là chồng chập của hai vạch phổ tại vị trí  $1050\text{ cm}^{-1}$  và  $1090\text{ cm}^{-1}$ . Độ phân giải phổ cỡ  $40\text{ cm}^{-1}$  của thiết bị phù hợp và quyết định bởi độ phân giải thấp của máy quang phổ mini  $1,2\text{nm}$  (tương ứng với  $19\text{ cm}^{-1}$  tại  $900\text{nm}$ ) được sử dụng.





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

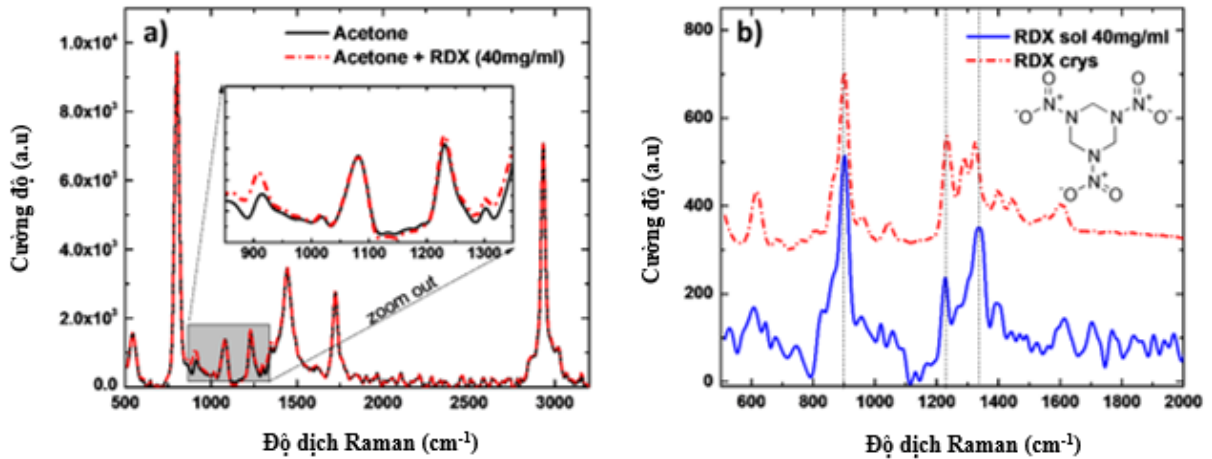
Cường độ phổ Raman phụ thuộc vào nồng độ cồn, nồng độ càng cao tín hiệu càng mạnh. Hình 4.8 là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc cường độ phổ Raman của một số đỉnh phổ Raman chính của rượu  $1450\text{ cm}^{-1}$  phụ thuộc vào nồng độ. Như ta thấy cường độ phụ thuộc tuyến tính với nồng độ, phù hợp với lý thuyết. Sự phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ cho phép xây dựng đường chuẩn và từ các thuật toán hồi quy hóa lượng, thiết bị có thể tự động xác định nồng độ của mẫu đo.



Hình 4.8. Sự phụ thuộc cường độ phổ Raman của ethanol vào nồng độ.

Phổ Raman của cồn ethanol ở nồng độ 10% được biểu diễn trên Hình 4.8. Ở nồng độ này, tín hiệu tán xạ yếu và gần với mức nhiễu của đầu thu. Tỷ số chất lượng tín hiệu

trên nhiễu S/N đạt cỡ khoảng 4 lần ở đỉnh phổ mạnh nhất trong khi các đỉnh phổ yếu gần như lẫn với nền nhiễu.



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 axeton (40mg/ml).

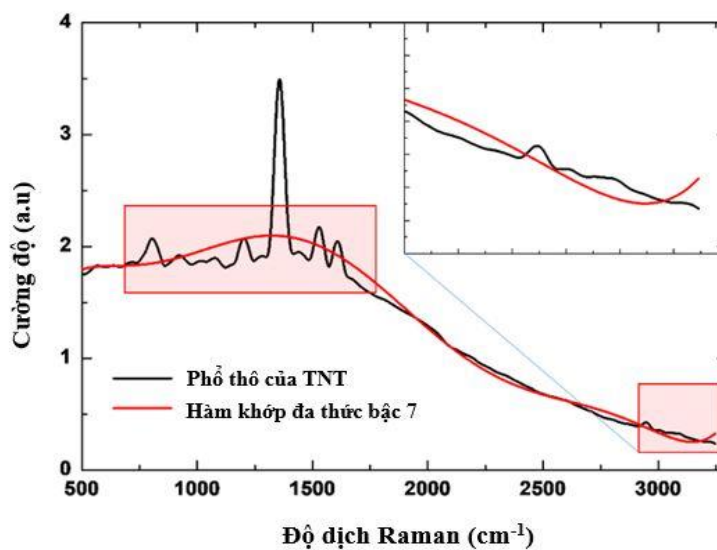
Ngưỡng nhạy của thiết bị với thuốc nổ RDX cũng được thử nghiệm [263]. Bột thuốc nổ RDX có độ tinh khiết cao được pha loãng trong dung môi axeton và xác định nồng độ nhỏ nhất vẫn xác định được phổ Raman đặc trưng của RDX. Hình 4.9a biểu diễn phổ tán xạ Raman của axeton và axeton có pha thêm RDX (40 mg/ml). Nhìn qua thì hai phổ gần như giống nhau, tuy nhiên khi phóng đại (zoom) vào vùng 900 – 1400  $\text{cm}^{-1}$  thì vẫn thấy những khác biệt nhỏ. Sau khi chuẩn hóa tín hiệu bằng phổ vùng 3000  $\text{cm}^{-1}$  và trừ hai phổ cho nhau ta thu được đường phổ màu xanh nét liền như trên Hình 4.9b. Đường phổ này hoàn toàn trùng khớp với phổ Raman của bột RDX (đường màu đỏ đứt nét). Phổ thể hiện rõ ràng các đỉnh phổ đặc trưng tại các vị trí: 1350  $\text{cm}^{-1}$  (mode dao động đối xứng của nhóm  $\text{NO}_2$ ); 1590  $\text{cm}^{-1}$  (dao động bất đối xứng của nhóm  $\text{NO}_2$ ); 1200  $\text{cm}^{-1}$ , 1400  $\text{cm}^{-1}$  (mode dao động gập của nhóm C –H); 860  $\text{cm}^{-1}$ , (mode dao động của nhóm C –N –C); 890  $\text{cm}^{-1}$  (mode dao động xoắn của mạch vòng) phù hợp với cấu tạo của phân tử RDX và các công bố khác [264], [265]. Trên hình này ta cũng thấy rằng, tại vùng số sóng 900  $\text{cm}^{-1}$  hai đỉnh phổ 890  $\text{cm}^{-1}$  và 860  $\text{cm}^{-1}$  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. Theo số liệu được công bố, tiết diện tán xạ Raman của RDX là  $\sigma_{RDX} = 5.8 \times 10^{-30} \text{ cm}^2/\text{sr}/\text{phân tử}$  [266]. Đại lượng này giúp ước lượng độ nhạy của thiết bị với các loại vật liệu khác thông qua so sánh tiết diện tán xạ. Ví dụ, đối với  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  và TNT có tiết diện tán xạ Raman lần lượt là  $\sigma_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 4.5 \times 10^{-30} \text{ cm}^2/\text{sr}/\text{phân tử}$ , và  $\sigma_{\text{TNT}} = 4.7 \times 10^{-30} \text{ cm}^2/\text{sr}/\text{phân tử}$  [266], thì thiết bị có độ nhạy tương đương nếu như bỏ qua các yếu tố ảnh hưởng khác như là nhiễu thăng giáng huỳnh quang.

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

Phổ Raman thô được làm trơn để loại bớt nhiễu trước khi hiển thị. Thông thường một số phương pháp làm trơn đường tín hiệu phổ biến được sử dụng như là spline, trung bình trượt các điểm lân cận (moving averaging), và phương pháp Savitski – Golay khớp hàm đa thức trượt theo phương pháp bình phương tối thiểu. Trong các phương pháp trên, 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. Do đó, phương pháp này rất phù hợp với phổ Raman – có các vạch phổ rất hẹp tương ứng với mode dao động của phân tử [267], [268].

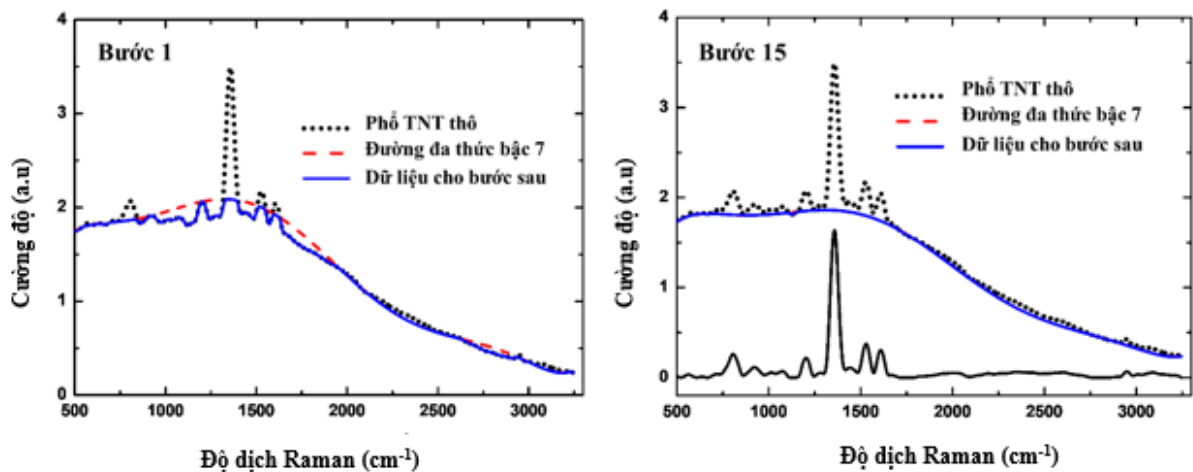


Hình 4.10. Phổ Raman của thuốc nổ TNT có nền huỳnh quang.

Mặc dù bước sóng laser kích thích đã được lựa chọn ở vùng đỏ 638 nm để hạn chế phát xạ huỳnh quang của mẫu cần đo. Tuy nhiên, một số chất vẫn phát huỳnh quang tương đối mạnh. Hình 4.10 biểu diễn phổ Raman của TNT trên nền huỳnh quang. Việc loại bỏ nền huỳnh quang giúp tăng độ chính xác của thuật toán so sánh phổ Raman thu được của mẫu với thư viện phổ và qua đó giúp giảm tần suất báo động giả.

Trong một số trường hợp đơn giản, có thể sử dụng xấp xỉ đa thức để loại trừ đường nền huỳnh quang. Trong nhiều trường hợp dạng của đường nền huỳnh quang khá phức tạp và phải dùng đa thức bậc cao mới có thể bám được theo biên dạng. Tuy nhiên, khi sử dụng đa thức bậc cao, các đỉnh phổ Raman có xu hướng kéo đường nền lên cao (phần đóng khung trong Hình 4.10). Phổ Raman sau khi trừ đi đường nền này, sẽ bị biến dạng – cường độ một số đỉnh phổ bị thay đổi, thậm chí một số đỉnh phổ thấp có thể bị mất.

Có thể khắc phục sự ảnh hưởng của các đỉnh phổ Raman lên việc xác định đường nền bằng cách khớp hàm đa thức, ta có thể chia phổ thành các vùng, và chỉ khớp đường nền ở những vùng không có đỉnh phổ Raman. Tuy nhiên phương pháp này phụ thuộc vào người đo trong việc chia vùng và không thể tự động hóa khi làm việc với các chất không xác định.



Hình 4.11. Khớp đường nền huỳnh quang bằng hàm đa thức bậc 7 theo thuật toán thích nghi.

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 [269]. 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. Hình 4.11 minh họa các bước của thuật toán này. Đường đứt nét là đường khớp đa thức. Đường xanh là đường phổ sau khi đã được chỉnh cho lần tương tác tiếp theo. Sau 15 lần tương tác, đường đa thức đã bám gần như hoàn toàn theo đường nền. Phần mềm sẽ so sánh sự khác biệt giữa hai lần tương tác và tự động dừng khi sự khác biệt nhỏ hơn giá trị ngưỡng hoặc số lần tương tác tối đa được quy định từ trước.

#### 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 [270]. Một trong số đó là hàm tương quan:

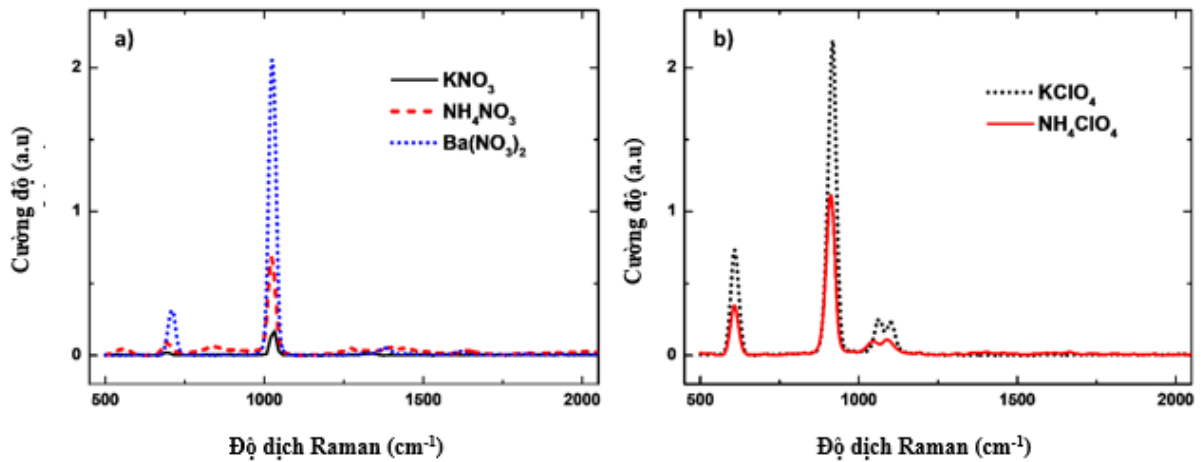
$$M_c = \frac{\sum_{i=1}^n (s_i - s) \times (r_i - r)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (s_i - s)^2 \times \sum_{i=1}^n (r_i - r)^2}} \quad (4.8)$$

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. Hệ số bằng 1, tương ứng với hai tín hiệu hoàn toàn trùng khớp. 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.

Bảng 4.2. Bảng hệ số tương quan giữa phổ Raman của một số loại vật liệu nổ.

	TNT	TEN	Stipnic	Kali_picrate	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaN <sub>3</sub>	KClO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	Hexamin	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Picric
TNT	1	0.02	0.2	0.18	0.05	0.01	0.01	0.52	0.00	0.01	0.1	0.02	0.39
TEN	0.02	1	0.12	0.34	0.17	0.06	0.07	0.00	0.15	0.14	0.01	0.58	0.18
Stipnic	0.2	0.12	1	0.69	0.04	0.01	0.01	0.19	0.00	0.00	0.06	0.03	0.62
Kali_picrate	0.18	0.34	0.69	1	0.05	0.01	0.02	0.31	0.1	0.08	0.09	0.01	0.86
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.05	0.17	0.04	0.05	1	0.9	0.96	0.01	0.01	0.05	0.28	0.06	0.03
KNO <sub>3</sub>	0.01	0.06	0.01	0.01	0.9	1	0.94	0.05	0.01	0.03	0.25	0.00	0.01
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.52	0.07	0.01	0.02	0.96	0.94	1	0.00	0.01	0.03	0.27	0.01	0.03
NaN <sub>3</sub>	0.02	0.00	0.19	0.31	0.01	0.05	0.00	1	0.02	0.02	0.16	0.01	0.63
KClO <sub>4</sub>	0.00	0.15	0.00	0.1	0.01	0.01	0.01	0.02	1	0.94	0.04	0.01	0.03
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	0.01	0.14	0.00	0.08	0.05	0.03	0.03	0.02	0.94	1	0.04	0.02	0.02
Hexamin	0.1	0.01	0.06	0.09	0.28	0.25	0.27	0.16	0.04	0.04	1	0.05	0.12
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.02	0.58	0.03	0.01	0.06	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.05	1	0.01
Picric	0.39	0.18	0.62	0.86	0.03	0.01	0.03	0.63	0.03	0.02	0.12	0.01	1

Bảng 4.2 cho biết hệ số tương quan của các loại vật liệu nổ thông dụng khác nhau do chúng tôi thu thập được bằng thiết bị do nhóm đã phát triển. Như ta thấy, phổ của các loại thuốc nổ khác nhau có hệ số tương quan tương đối nhỏ. Giá trị ngưỡng bằng 0.9 cho hệ số tương quan, hoàn toàn có thể giúp nhận biết được các loại thuốc nổ khác nhau, trừ một số loại thuốc nổ chung gốc như là NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> và KClO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>. Phổ Raman của mỗi nhóm vật liệu nổ này ngoài việc có độ khác biệt rất ít còn có ít đỉnh phổ 2-3 đỉnh phổ (Hình 4.12). Hệ số tương quan chéo giữa các phổ khác nhau vẫn khá là lớn. Để có thể tự động nhận biết được trong nhóm này, cần có thêm các thông tin phụ như là tỷ số độ cao đỉnh phổ, hoặc sử dụng các máy quang phổ có độ phân giải cao hơn.



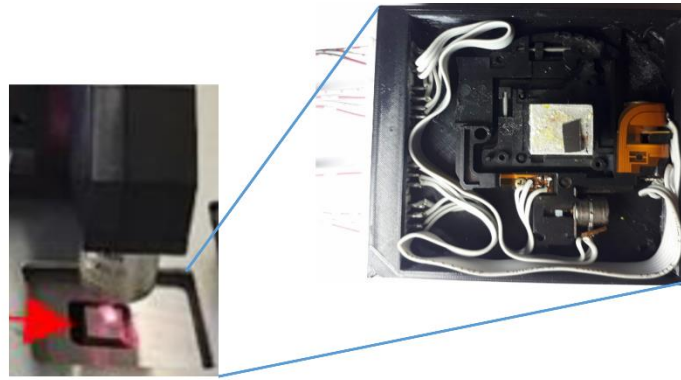
Hình 4.12. Phổ Raman của vật liệu nổ gốc a)  $\text{NO}_3$  và b)  $\text{ClO}_4$ .

### 4.3. Kỹ thuật lấy mẫu phổ ngẫu nhiên

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

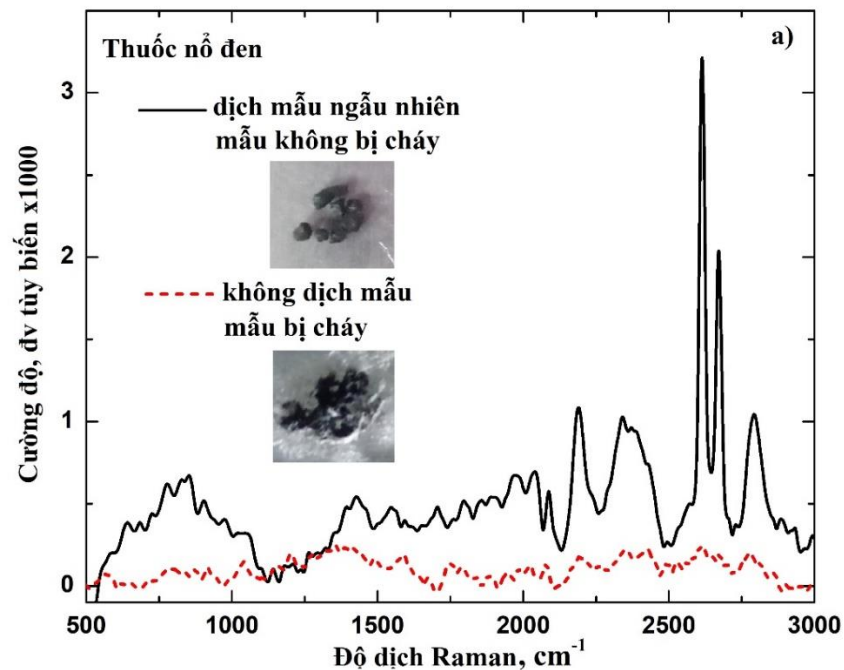
So với thiết bị đo phổ Raman trong phòng thí nghiệm, thiết bị xách tay thường có cảm biến quang chất lượng thấp hơn và không làm lạnh. Do đó cường độ của laser kích thường lớn hơn để bù lại chất lượng của tín hiệu. Tuy nhiên, cường độ laser lớn đôi khi phá hủy mẫu, đặc biệt là các mẫu tối màu và các đế SERS do nhiệt sinh ra tại điểm hội tụ của laser hoặc các quá trình phản ứng quang xúc tác [271]. Hiệu ứng khác ít ảnh hưởng hơn đó là làm biến dạng, mở rộng vạch phổ và phổ nền [272], [273]. Hiệu ứng này không gây hỏng mẫu nhưng làm cho các thuật toán tự động định danh phổ dựa trên thư viện phổ mẫu hoạt động không chính xác.

Thiết bị quang phổ xách tay tích hợp bộ lắc chùm tia (Orbital Raster Scanning - ORS) đã được phát triển giúp hạn chế các hiệu ứng không mong muốn nêu ở trên [274], [275]. Tuy nhiên thiết bị này khó có thể áp dụng cho các máy đã được trang bị trong phòng thí nghiệm, và đặc biệt là cho các máy quang phổ Raman xách tay loại cũ do phải thêm module quét chùm tia vào đường truyền laser kích.



Hình 4.13. Khôi quét và dịch mẫu ngẫu nhiên.

Thiết bị quét và dịch mẫu mini đã được phát triển (Hình 4.13), thay cho ORS. Về bản chất, thiết bị 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 dích đặc ngẫu nhiên trong diện tích ( $3 \times 3$  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.

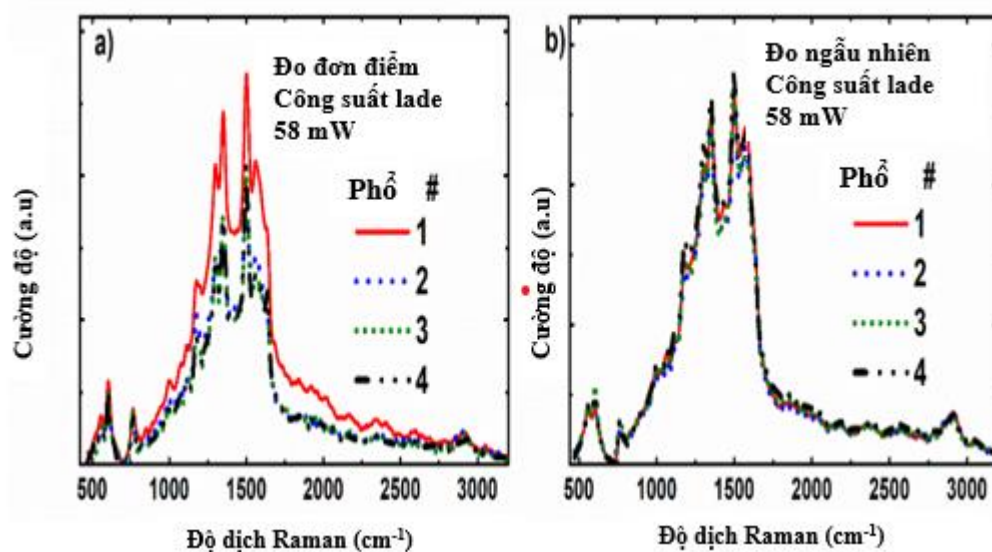


Hình 4.14. Phổ Raman của thuốc nổ đen đo được khi sử dụng bộ dịch mẫu ngẫu nhiên.

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 nhiễu do thuốc nổ đen bị cháy.

#### 4.3.2. Cải thiện chất lượng tín hiệu SERS

Modul dịch mẫu ngẫu nhiên cũng được chúng tôi áp dụng cho đo mẫu sử dụng để SERS và thể hiện rõ nhiều ưu điểm [276]. 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 để 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.



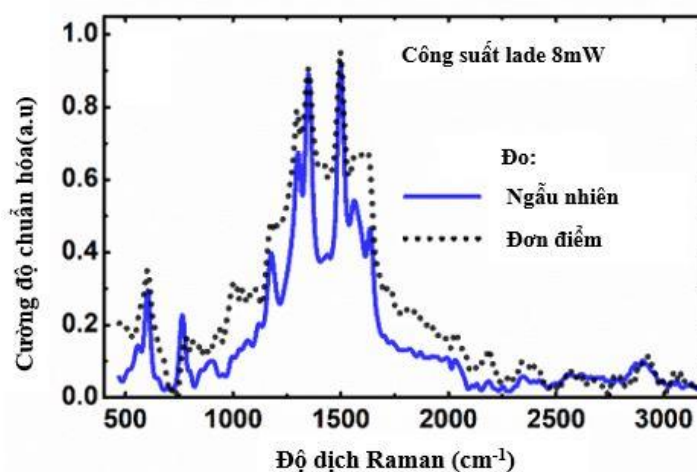
Hình 4.15. Kết quả đo phổ Raman Rhodamine 6G trên đế SERS cấu trúc MFON và máy quang phổ Raman cầm tay: a) Chế độ đo đơn điểm; b) Chế độ đo lác mẫu. Công suất nguồn đo là 58 mW.

Hình 4.15a biểu diễn phổ Raman đo được của Rhodamine 6G trên đế SERS. Phổ được thu từ cùng một vị trí trên mẫu (ở chế độ lấy mẫu đơn điểm) và được lấy tự động



lần lượt theo thời gian, với thời gian thu phổ là một giây. Công suất của nguồn laser kích được đặt là 58 mW, đo tại vị trí của mẫu. Công suất này bằng khoảng 70% công suất phát cực đại của laser. Đế SERS được sử dụng là loại cấu trúc MFON do đó có độ đồng đều cao. Vết chiếu laser trên mặt mẫu cỡ  $3\mu\text{m}$  phủ đồng thời nhiều điểm hot-spot, do đó lẽ ra tín hiệu sẽ có độ ổn định cao. Tuy nhiên, phổ thu được tại các thời điểm khác nhau cho thấy cường độ tín hiệu không ổn định và có xu hướng giảm dần. Hiện tượng này ám chỉ tác động của tia laser đã làm biến đổi mẫu đo hoặc đế SERS.

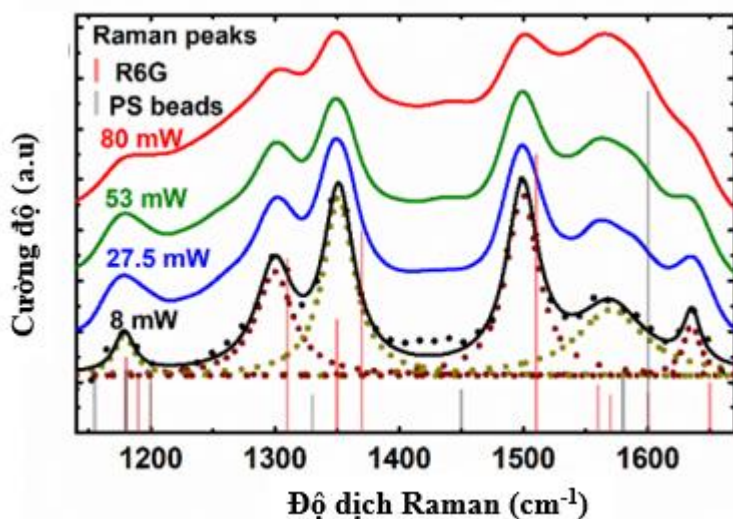
Hình 4.15b thể hiện phổ Raman của cùng một mẫu trong các điều kiện thí nghiệm không đổi, ngoại trừ module dịch mẫu ngẫu nhiên hoạt động. Có thể thấy rằng, khác với xu hướng giảm cường độ phổ trên Hình 4.15a, các phổ trên Hình 4.15b gần như nằm chồng khít lên nhau. Sự chuyển động của bàn dịch đảm bảo 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 [277], [278].



*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.



Để hạn chế làm hỏng mẫu đo, giảm công suất laser kích cũng là một biện pháp hay được sử dụng. 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.



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 [279], [280].

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. Các đường kẻ dọc đánh dấu các vị trí đỉnh phổ Raman của Rhodamine 6G và polystyren [279], [280]. Máy quang phổ Raman xách tay thử nghiệm có độ phân giải thấp không đủ để phân giải tất cả các vạch phổ. Tuy nhiên, phổ thu thập được khá khớp với phổ chuẩn của Rhodamine 6G. Các đỉnh phổ đặc trưng của polystyren không hiện rõ ràng, chứng tỏ rằng màng bạc che phủ hoàn toàn lớp hạt PS.

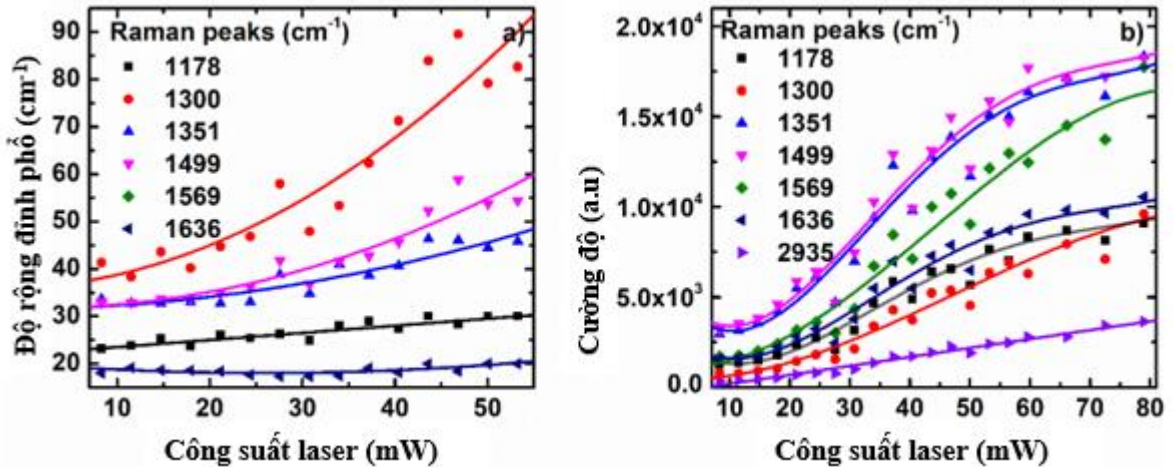
Khi công suất laser được tăng lên, vạch phổ Rhodamine 6G bị mở rộng ra rõ rệt. Cường độ các đỉnh Raman cũng tăng tương ứng nhưng với tốc độ khác nhau. Ở công suất laser thấp, các đỉnh nhỏ ở 1178 và 1636  $\text{cm}^{-1}$  xuất hiện rõ ràng. Tuy nhiên, ở công suất laser cao, những đỉnh phổ này lấn vào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

Để có được cái nhìn chi tiết về sự mở rộng vạch phổ, tập hợp các phổ Raman phụ thuộc vào công suất laser đã được phân tích kỹ lưỡng. Mỗi phổ trong phạm vi từ 1140 đến 1660  $\text{cm}^{-1}$  được khớp bởi tổng sáu đỉnh lý thuyết theo hàm Lorentz:

$$y = y_0 + \sum_{i=1}^6 \frac{2A_i}{\pi} \frac{w_i}{4(\lambda - \lambda_{ci})^2 + w_i^2} \quad (4.9)$$

trong đó  $y_0$  là đường cơ sở,  $A_i, w_i$ , và  $\lambda_{ci}$  là biên độ, độ rộng đỉnh và bước sóng chính giữa của đỉnh thứ  $i$  tương ứng. Đường màu đen nét liền là chồng chất của các đỉnh Hình 4.17. Đường này khá phù hợp với dữ liệu thực nghiệm và có hệ số  $R^2$  lớn hơn 0,95. Tuy nhiên, ở công suất laser cao hơn 55 mW, việc khớp hàm không thể thực hiện được do các bước tính không hội tụ.

Độ rộng của các đỉnh phổ phụ thuộc vào công suất laser được biểu diễn trên Hình 4.18a. Cơ chế mở rộng đỉnh phổ Raman có thể do sự chuyển điện tử từ mức Fermi của bạc sang trạng thái kích thích của phân tử [271] hoặc do nhiệt độ tăng lên tại các điểm tiếp xúc với tia laser [272]. Độ phân giải quang phổ của máy quang phổ Raman xách tay khá thấp để có thể xác định được cơ chế vật lý của hiện tượng mở rộng đỉnh phổ. Tuy nhiên, ảnh hưởng của công suất tia laser là rõ ràng và đáng được chú ý. Khi tăng công suất tia laser độ rộng của các đỉnh phổ tăng lên một cách đơn điệu nhưng cường độ của các đỉnh Raman lại bão hòa (Hình 4.18b). Do đó, để tối ưu kết quả đo phổ thì sử dụng công suất laser càng thấp càng tốt.



Hình 4.18. a) Độ rộng của đỉnh phổ Raman được tính theo dữ liệu khớp bằng hàm Lorentz; b) Cường độ của các đỉnh Raman ở các công suất laser khác nhau. Độ rộng của đỉnh phổ tăng tuyến tính trong khi đó cường độ đỉnh bị bão hòa khi tăng công suất laser.

#### 4.4. Kết luận chương 4

Các kết quả nghiên cứu thiết kế, xây dựng và thử nghiệm thiết bị đo phổ Raman xách tay đã được trình bày ở trên. Trong đó các kết quả nghiên cứu chính đã đạt được là:

- Đã xây dựng thành công thiết bị đo phổ Raman xách tay thử nghiệm sử dụng laser diode 638 nm và máy quang phổ mini Avantes có kích thước nhỏ, gọn. Thiết bị đo phổ Raman được xây dựng có dải đo từ  $290\text{ cm}^{-1}$  đến  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Độ phân giải của thiết bị  $19\text{ cm}^{-1}$  tại  $900\text{ nm}$ .

- Đã khảo sát hoạt động của thiết bị với một số vật liệu nổ thông thường. Kết quả thử nghiệm cho thấy thiết bị có khả năng xác định nhanh (thời gian đo chỉ vài giây), chính xác với RDX ở nồng độ  $40\text{ mg/ml}$  trong axeton.

- Đã xây dựng phương pháp đo phổ ngẫu nhiên và chế tạo thành công 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 SERS.

Các kết quả nghiên cứu và thiết bị xây dựng thử nghiệm này là cơ sở và phương tiện giúp thực hiện các nghiên cứu tối ưu để SERS. Kết quả nghiên cứu ở chương này đã được công bố trên 02 tạp chí trong nước:

01.N. Van Tien, “*Improvement of SERS signal measured by portable Raman instrument using random sampling technique*”, Vietnam J. Sci. Technol., vol. 60, no. 2, pp. 237–244, Mar. 2022.

02.Nguyễn Văn Tiến; 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,*” Kỹ Thuật và Trang bị, vol. 230, p. 21, 2019.

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Luận án đã đạt được những kết quả sau:

1. 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 hợp thông thường. 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

**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 để 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.

**DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ**

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 Tiến, 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 6<sup>th</sup> 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, *Đế 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.



## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C. V. Raman and K. S. Krishnan, *A new type of secondary radiation*, *Nature*, vol. 121, no. 3048, pp. 501–502, 1928.
- [2] R. C. Lord, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, no. 5, pp. 1155–1156, Mar. 1965.
- [3] R. L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [4] H. H. Willard, L. L. J. Merritt, J. A. Dean, and F. A. J. Settle, *Instrumental methods of analysis, 7th edition*. 1988.
- [5] R. Mukhopadhyay, *Raman flexes its muscles*, *Anal. Chem.*, vol. 79, no. 9, pp. 3265–3270, May 2007.
- [6] C. S. S. R. Kumar, *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, vol. 9783642206. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [7] S. L. Zhang, *Raman Spectroscopy and its Application in Nanostructures*, John Wiley and Sons, 2012.
- [8] P.-H. Tan, *Raman Spectroscopy of Two-Dimensional Materials*, vol. 276. Singapore: Springer Singapore, 2019.
- [9] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, Wiley-VCH, 2011.
- [10] M. S. Amer, *Raman Spectroscopy, Fullerenes and Nanotechnology*, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010.
- [11] M. S. Amer, *Raman Spectroscopy for Soft Matter Applications*, John Wiley and Sons, 2008.
- [12] P. Vandenberghe and H. G. M. Edwards, *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History Volume 2*, Royal Society of Chemistry, 2019.
- [13] A. S. Franca and L. M. L. Nollet, *Spectroscopic Methods in Food Analysis*. Boca Raton, FL : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2017.: CRC Press, 2017.
- [14] D. Yang and Y. Ying, *Applications of Raman Spectroscopy in Agricultural Products and Food Analysis: A Review*, *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 46, no. 7, pp. 539–560, Oct. 2011.
- [15] J. M. Chalmers, H. G. M. Edwards, and M. D. Hargreaves, *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*, John Wiley and Sons, 2012.
- [16] K. Ramser, *Applications of Raman spectroscopy to biology*. 2012.
- [17] A. T. Tu, *Raman spectroscopy in biology : principles and applications*. New York: Wiley, 1982.
- [18] S. E. Slobodan Sasic, Ed., *Pharmaceutical applications of Raman spectroscopy*, Wiley, 2007.
- [19] K. Liu, Q. Zhao, B. Li, and X. Zhao, *Raman Spectroscopy: A Novel Technology for Gastric Cancer Diagnosis*, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 10, p. 354, Mar. 2022.
- [20] N. M. Ralbovsky and I. K. Lednev, *Towards development of a novel universal medical diagnostic method: Raman spectroscopy and machine learning*, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, no. 20, pp. 7428–7453, Oct. 2020.
- [21] V. Eskandari, H. Sahbafar, L. Zeinalizad, and A. Hadi, *A review of applications of*

- surface-enhanced raman spectroscopy laser for detection of biomaterials and a quick glance into its advances for COVID-19 investigations*, ISSS J. Micro Smart Syst., vol. 0123456789, no. c, 2022.
- [22] A. Orlando *et al.*, *A comprehensive review on Raman spectroscopy applications*, Chemosensors, vol. 9, no. 9, pp. 1–28, 2021.
- [23] “Raman Spectrometers :: Anton-Paar.com.” [Online]. Available: <https://www.anton-paar.com/corp-en/products/group/raman-spectrometers/>. [Accessed: 27-Jun-2022].
- [24] “Portable Raman Spectrometers | Analyzer | System.” [Online]. Available: <https://bwtek.com/raman-technology/portable/>. [Accessed: 27-Jun-2022].
- [25] “The Future of Portable Spectroscopy.” [Online]. Available: <https://www.spectroscopyonline.com/view/future-portable-spectroscopy>. [Accessed: 27-Jun-2022].
- [26] A. J. Rein and J. Seelenbinder, *Handheld and portable FTIR spectrometers for the analysis of materials: Taking the lab to the sample*, Am. Lab., vol. 45, no. 6, pp. 16–19, 2013.
- [27] K. Carron and R. Cox, *Qualitative analysis and the answer box: A perspective on portable Raman spectroscopy*, Anal. Chem., vol. 82, no. 9, pp. 3419–3425, May 2010.
- [28] P. E. Leary, R. A. Crocombe, and B. W. Kammrath, *Introduction to Portable Spectroscopy*, in *Portable Spectroscopy and Spectrometry*, Wiley, 2021, pp. 1–13.
- [29] R. A. Crocombe, *Portable Spectroscopy*, Appl. Spectrosc., vol. 72, no. 12, pp. 1701–1751, Dec. 2018.
- [30] “Cloud based Raman Spectrometer | Photonic Solution Center.” [Online]. Available: <https://photonicsolutioncenter.com/products/cloud-based-raman-spectrometer/>. [Accessed: 28-Jun-2022].
- [31] “A Smart Cloud-AI Handheld Raman Spectrometer | CloudMinds Technology Inc. | Promoted Content.” [Online]. Available: [https://www.photonics.com/Products/A\\_Smart\\_Cloud-AI\\_Handheld\\_Raman\\_Spectrometer/pr63444](https://www.photonics.com/Products/A_Smart_Cloud-AI_Handheld_Raman_Spectrometer/pr63444). [Accessed: 28-Jun-2022].
- [32] J. B. Cooper, *Chemometric analysis of Raman spectroscopic data for process control applications*, Chemom. Intell. Lab. Syst., vol. 46, no. 2, pp. 231–247, Mar. 1999.
- [33] S. Kolašinac, I. Pećinar, D. Danojević, and Z. D. Stevanović, *Raman spectroscopy coupled with chemometric modeling approaches for authentication of different paprika varieties at physiological maturity*, LWT, vol. 162, p. 113402, Jun. 2022.
- [34] A. J. Clifford, H. E. Lackey, G. L. Nelson, S. A. Bryan, and A. M. Lines, *Raman Spectroscopy Coupled with Chemometric Analysis for Speciation and Quantitative Analysis of Aqueous Phosphoric Acid Systems*, Anal. Chem., vol. 93, no. 14, pp. 5890–5896, Apr. 2021.
- [35] M. K. Maruthamuthu, A. H. Raffiee, D. M. De Oliveira, A. M. Ardekani, and M. S. Verma, *Raman spectra-based deep learning: A tool to identify microbial contamination*, Microbiologyopen, vol. 9, no. 11, p. e1122, Nov. 2020.
- [36] S. Guo, J. Popp, and T. Bocklitz, *Chemometric analysis in Raman spectroscopy from experimental design to machine learning-based modeling*, Nat. Protoc., vol.

- 16, no. 12, pp. 5426–5459, Dec. 2021.
- [37] C. Rathmell, D. Bingemann, M. Zieg, and D. Creasey, *Portable Raman Spectroscopy: Instrumentation and Technology*, in *Portable Spectroscopy and Spectrometry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2021, pp. 115–145.
- [38] O. P. Robert J. Stokes, Ana Blanco, Rachel McGee, *Portable Spatially Offset Raman Spectroscopy for Rapid Hazardous Materials Detection Within Sealed Containers*, *Spectroscopy*, vol. 33, no. 11, pp. 24–30, 2018.
- [39] T. Padlo and K. Bakeev, *The Versatility of Portable Raman in Process Development*, *Spectrosc. -springf.*, vol. 31, pp. 16–22, 2016.
- [40] “Using In-Line Raman Spectroscopy for Natural Gas Monitoring.” [Online]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=20110>. [Accessed: 27-Jun-2022].
- [41] Y. Li, B. Shen, S. Li, Y. Zhao, J. Qu, and L. Liu, *Review of Stimulated Raman Scattering Microscopy Techniques and Applications in the Biosciences*, *Adv. Biol.*, vol. 5, no. 1, p. 2000184, Jan. 2021.
- [42] S. Li, Y. Li, R. Yi, L. Liu, and J. Qu, *Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy and Its Applications*, *Front. Phys.*, vol. 8, p. 515, Dec. 2020.
- [43] N. Kumar, S. Mignuzzi, W. Su, and D. Roy, *Tip-enhanced Raman spectroscopy: principles and applications*, *EPJ Tech. Instrum.* 2015 21, vol. 2, no. 1, pp. 1–23, Jul. 2015.
- [44] J. Langer *et al.*, *Present and future of surface-enhanced Raman scattering*, *ACS Nano*, vol. 14, no. 1, pp. 28–117, Jan. 2020.
- [45] Y. Yu *et al.*, *Roadmap for single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy*, <https://doi.org/10.1117/1.AP.2.1.014002>, vol. 2, no. 1, p. 014002, Feb. 2020.
- [46] L. M. Almealmadi, S. M. Curley, N. A. Tokranova, S. A. Tenenbaum, and I. K. Lednev, *Surface Enhanced Raman Spectroscopy for Single Molecule Protein Detection*, *Sci. Reports* 2019 91, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, Aug. 2019.
- [47] M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 26, no. 2, pp. 163–166, May 1974.
- [48] X. X. Han, R. S. Rodriguez, C. L. Haynes, Y. Ozaki, and B. Zhao, *Surface-enhanced Raman spectroscopy*, *Nat. Rev. Methods Prim.* 2022 11, vol. 1, no. 1, pp. 1–17, Jan. 2022.
- [49] M. Fan, G. F. S. Andrade, and A. G. Brolo, *A review on recent advances in the applications of surface-enhanced Raman scattering in analytical chemistry*, *Anal. Chim. Acta*, vol. 1097, pp. 1–29, Feb. 2020.
- [50] S. Schlücker, *Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and Life Science Applications*, *Surf. Enhanc. Raman Spectrosc. Anal. Biophys. Life Sci. Appl.*, Dec. 2010.
- [51] E. LeRu and P. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects*, pp. 121–183, 2008.
- [52] R. Pilot, R. Signorini, C. Durante, L. Orian, M. Bhamidipati, and L. Fabris, *A Review on Surface-Enhanced Raman Scattering*, *Biosensors*, vol. 9, no. 2, Jun. 2019.
- [53] W. Zhu *et al.*, *Rapid and low-cost quantitative detection of creatinine in human*

- urine with a portable Raman spectrometer, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 154, p. 112067, Apr. 2020.
- [54] L. Avram *et al.*, *SERS-Based Liquid Biopsy of Gastrointestinal Tumors Using a Portable Raman Device Operating in a Clinical Environment*, *J. Clin. Med.* 2020, Vol. 9, Page 212, vol. 9, no. 1, p. 212, Jan. 2020.
- [55] M. Sourdain *et al.*, *Protecting the food supply chain: Utilizing SERS and portable Raman spectroscopy*, *Tech. Mess.*, vol. 82, no. 12, pp. 625–632, Dec. 2015.
- [56] R. Pilot, *SERS detection of food contaminants by means of portable Raman instruments*, *J. Raman Spectrosc.*, vol. 49, no. 6, pp. 954–981, Jun. 2018.
- [57] “SERS Substrate Market Size 2022 Recent Development, Demand by Regions, Opportunities and Challenges, Industry Growth Segments and Business Share Forecast till 2030 - MarketWatch.” [Online]. Available: <https://www.marketwatch.com/press-release/sers-substrate-market-size-2022-recent-development-demand-by-regions-opportunities-and-challenges-industry-growth-segments-and-business-share-forecast-till-2030-2022-06-27>. [Accessed: 28-Jun-2022].
- [58] “SERS Substrates - Low cost and high performing SERS substrate, SERStrate, from Silmeco.” [Online]. Available: <https://www.silmeco.com/products/sers-substrate-serstrate/>. [Accessed: 28-Jun-2022].
- [59] “SERS Substrates | Ocean Insight.” [Online]. Available: <https://www.oceaninsight.com/products/sampling-accessories/raman/sers/>. [Accessed: 28-Jun-2022].
- [60] A. I. Pérez-Jiménez, D. Lyu, Z. Lu, G. Liu, and B. Ren, *Surface-enhanced Raman spectroscopy: benefits, trade-offs and future developments*, *Chem. Sci.*, vol. 11, no. 18, pp. 4563–4577, May 2020.
- [61] C. Li *et al.*, *Towards practical and sustainable SERS: a review of recent developments in the construction of multifunctional enhancing substrates*, *J. Mater. Chem. C*, vol. 9, no. 35, pp. 11517–11552, Sep. 2021.
- [62] B. Sharma, R. R. Frontiera, A. I. Henry, E. Ringe, and R. P. Van Duyne, *SERS: Materials, applications, and the future*, *Mater. Today*, vol. 15, no. 1–2, pp. 16–25, 2012.
- [63] N. T. Bình, *Xây dựng hệ thu phổ Raman kích thích bằng laser Argon và nghiên cứu ứng dụng phân tích cấu trúc phân tử*. Đề tài trọng điểm cấp ĐHQG Hà nội QG-04, 2005.
- [64] Nguyễn Như Anh, *Nghiên cứu chế tạo để SERS bằng kỹ thuật laser*, Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học quốc gia Hà Nội, 2019.
- [65] P. T. T. Hường, *Nghiên cứu chế tạo để SERS sử dụng hạt nano vàng trên bề mặt kim loại có cấu trúc tuần hoàn*, Đại học Thái Nguyên, 2018.
- [66] T. C. Dao and T. Q. N. Luong, *Fabrication of uniform arrays of silver nanoparticles on silicon by electrodeposition in ethanol solution and their use in SERS detection of difenoconazole pesticide*, *RSC Adv.*, vol. 10, no. 67, pp. 40940–40947, 2020.
- [67] T. Q. Ngan Luong, T. A. Cao, and T. C. Dao, *Low-concentration organic molecules detection via surface-enhanced Raman spectroscopy effect using Ag nanoparticles-coated silicon nanowire arrays*, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 4, no.

- 1, p. 015018, 2013.
- [68] T. C. Dao, N. M. Kieu, T. Q. N. Luong, T. A. Cao, N. H. Nguyen, and V. V. Le, *Modification of the SERS spectrum of cyanide traces due to complex formation between cyanide and silver*, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 2, 2018.
- [69] T. C. Dao, T. Q. N. Luong, T. A. Cao, and N. M. Kieu, *High-sensitive SERS detection of thiram with silver nanodendrites substrate*, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 2, 2019.
- [70] T. C. Dao *et al.*, *Trace detection of herbicides by SERS technique, using SERS-active substrates fabricated from different silver nanostructures deposited on silicon*, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 3, 2015.
- [71] T. C. Dao, T. Q. N. Luong, T. A. Cao, N. M. Kieu, and V. V. Le, *Application of silver nanodendrites deposited on silicon in SERS technique for the trace analysis of paraquat*, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 1, 2016.
- [72] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, *Introductory Raman spectroscopy*, p. 434, 2003.
- [73] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman spectroscopy : a practical approach*, Wiley, 2005, 210.
- [74] A. Weber, Ed., *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*, vol. 11, 1979.
- [75] H. A. Szymanski, Ed., *Raman Spectroscopy*, 1967.
- [76] Derek A. Long, *The Raman effect : a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*, Wiley, p. 597, 2002.
- [77] M. G. Albrecht and J. A. Creighton, *Anomalously Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, no. 15, pp. 5215–5217, 1977.
- [78] M. Moskovits, *Surface-enhanced spectroscopy*, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 57, no. 3, p. 783, Jul. 1985.
- [79] T. Shegai, A. Vaskevich, I. Rubinstein, and G. Haran, *Raman spectroelectrochemistry of molecules within individual electromagnetic hot spots*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 40, pp. 14392–14398, Oct. 2009.
- [80] E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, and P. G. Etchegoint, *Surface enhanced raman scattering enhancement factors: A comprehensive study*, *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 37, pp. 13794–13803, Sep. 2007.
- [81] X. X. Han, R. S. Rodriguez, C. L. Haynes, Y. Ozaki, and B. Zhao, *Surface-enhanced Raman spectroscopy*, *Nat. Rev. Methods Prim.* 2022 11, vol. 1, no. 1, pp. 1–17, Jan. 2022.
- [82] B. Sharma, R. R. Frontiera, A. I. Henry, E. Ringe, and R. P. Van Duyne, *SERS: Materials, applications, and the future*, *Mater. Today*, vol. 15, no. 1–2, pp. 16–25, Jan. 2012.
- [83] P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, and R. P. Van Duyne, *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, vol. 1, no. 1, pp. 601–626, Jun. 2008. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.anchem.1.031207.112814>
- [84] J. Langer *et al.*, *Present and future of surface-enhanced Raman scattering*, *ACS Nano*, vol. 14, no. 1, pp. 28–117, Jan. 2020.
- [85] H. Wang, X. Jiang, S. T. Lee, and Y. He, *Silicon Nanohybrid-based Surface-*

- enhanced Raman Scattering Sensors*, Small, vol. 10, no. 22, pp. 4455–4468, Nov. 2014.
- [86] S. Schlücker, *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Concepts and Chemical Applications*, Angew. Chemie Int. Ed., vol. 53, no. 19, pp. 4756–4795, May 2014.
- [87] L. A. Nafie, *Recent advances in linear and nonlinear Raman spectroscopy. Part XIV*, J. Raman Spectrosc., vol. 51, no. 12, pp. 2354–2376, Dec. 2020.
- [88] B. Sharma, R. R. Frontiera, A. Henry, E. Ringe, and R. P. Van Duyne, *SERS: Materials, applications, and the future Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) is a powerful vibrational*, Mater. Today, vol. 15, no. 1–2, pp. 16–25, 2012.
- [89] I. B. Becerril-Castro et al., *Gold Nanostars: Synthesis, Optical and SERS Analytical Properties*, Anal. Sens., vol. 2, no. 3, p. e202200005, May 2022.
- [90] P. Senthil Kumar, I. Pastoriza-Santos, B. Rodríguez-González, F. Javier García De Abajo, and L. M. Liz-Marzán, *High-yield synthesis and optical response of gold nanostars*, Nanotechnology, vol. 19, no. 1, p. 015606, Nov. 2007.
- [91] J. F. Li et al., *Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy*, Nat. 2010 4647287, vol. 464, no. 7287, pp. 392–395, Mar. 2010.
- [92] K. L. Wustholz et al., *Structure-activity relationships in gold nanoparticle dimers and trimers for surface-enhanced raman spectroscopy*, J. Am. Chem. Soc., vol. 132, no. 31, pp. 10903–10910, Aug. 2010.
- [93] M. Naya, T. Tani, Y. Tomaru, J. Li, and N. Murakami, *Nanophotonics bio-sensor using gold nanostructure*, vol. 7032, pp. 188–196, Aug. 2008. <https://doi.org/10.1117/12.800900>
- [94] K. B. Biggs, J. P. Camden, J. N. Anker, and R. P. V. Duyne, *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Benzenethiol Adsorbed from the Gas Phase onto Silver Film over Nanosphere Surfaces: Determination of the Sticking Probability and Detection Limit Time*, J. Phys. Chem. A, vol. 113, no. 16, pp. 4581–4586, Apr. 2009.
- [95] D. O. Sigle, E. Perkins, J. J. Baumberg, and S. Mahajan, *Reproducible deep-UV SERRS on aluminum nanovoids*, J. Phys. Chem. Lett., vol. 4, no. 9, pp. 1449–1452, May 2013.
- [96] H. Pei, Y. Wei, Q. Dai, and F. Wang, *Plasmonic properties and optimization of ultraviolet surface-enhanced Raman spectroscopy*, Opt. Commun., vol. 456, p. 124631, Feb. 2020.
- [97] I. Alessandri and J. R. Lombardi, *Enhanced Raman Scattering with Dielectrics*, Chem. Rev., vol. 116, no. 24, pp. 14921–14981, 2016.
- [98] Nedderson, J.; Chumanov, G.; Cotton, T.M. *Laser Ablation of Metals: A New Method for Preparing SERS Active Colloids*. Appl. Spectrosc., 47, 1959–1964, 1993.
- [99] Vinod, M.; Gopchandran, K.G. *Au, Ag, and Au:Ag Colloidal Nanoparticles Synthesized by Pulsed Laser Ablation as SERS Substrates*. Prog. Nat. Sci. Mater. Int., 24, 569–578, 2014.
- [100] Herrera, G.M.; Padilla, A.C.; Hernandez-Rivera, S.P. *Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) Studies of Gold and Silver Nanoparticles Prepared by Laser Ablation*. Nanomaterials, 3, 158–172, 2013.

- [101]Israelsen, N.D.; Hanson, C.; Vargis, E. *Nanoparticle Properties and Synthesis Effects on Surface-Enhanced Raman Scattering Enhancement Factor: An Introduction*. Sci. World J., 124582, 2015.
- [102]Muniz-Miranda, M.; Gellini, C.; Giorgetti, E.; Margheri, G.; Marsili, P.; Lascialfari, L.; Becucci, L.; Trigari, S.; Giammanco, F. *Nanostructured Films of Metal Particles Obtained by Laser Ablation*. Thin Solid Films, 543, 118–121, 2013.
- [103]Wiley, B.; Sun, Y.; Mayers, B.; Xia, Y. *Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver*. Chem. Eur. J., 11, 454–463, 2005.
- [104]Tian, F.; Bonnier, F.; Casey, A.; Shanahan, A.E.; Byrne, H.J. *Surface Enhanced Raman Scattering with Gold Nanoparticles: Effect of Particle Shape*. Anal. Methods, 6, 9116–9123, 2014.
- [105]Pulit, J.; Banach, M.; Kowalski, Z. *Does Appearance Matter? Impact of Particle Shape on Nanosilver Characteristics*. CHEMIK, 65, 445–456, 2011.
- [106]Benz, F.; Chikkaraddy, R.; Salmon, A.; Ohadi, H.; de Nijs, B.; Mertens, J.; Carnegie, C.; Bowman, R.W.; Baumberg, J.J. *SERS of Individual Nanoparticles on a Mirror: Size Does Matter, but so Does Shape*. J. Phys. Chem. Lett., 7, 2264–2269, 2016.
- [107]Jimenez de Aberasturi, D.; Serrano-Montes, A.B.; Langer, J.; Henriksen-Lacey, M.; Parak, W.J.; Liz-Marzán, L.M. *Surface Enhanced Raman Scattering Encoded Gold Nanostars for Multiplexed Cell Discrimination*. Chem. Mater., 28, 6779–6790, 2016.
- [108]La Porta, A.; Sánchez-Iglesias, A.; Altantzis, T.; Bals, S.; Grzelczak, M.; Liz-Marzán, L.M. *Multifunctional Self-Assembled Composite Colloids and their Application to SERS Detection*. Nanoscale, 7, 10377–10381, 2015.
- [109]Wang, A.X.; Kong, X. *Review of Recent Progress of Plasmonic Materials and Nano-Structures for Surface-Enhanced Raman Scattering*. Materials, 8, 3024–3052, 2015.
- [110]Péron, O.; Rinnert, E.; Lehaitre, M.; Crassous, P.; Compère, C. *Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Compounds in Artificial Sea-Water using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*. Talanta, 79, 199–204, 2009.
- [111]Poston, P.E.; Harris, J.M. *Stable, Dispersible Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate Capable of Detecting Molecules Bound to Silica-Immobilized Ligands*. Appl. Spectrosc., 64, 1238–1243, 2010.
- [112]Hajduková, N.; Procházka, M.; Štěpánek, J.; Špírhová, M. *Chemically Reduced and Laser-Ablated Gold Nanoparticles Immobilized to Silanized Glass Plates: Preparation, Characterization and SERS Spectral Testing*. Colloids Surf., 301, 264–270, 2007.
- [113]Ahmad, H.; Kronfeldt, H.-D. *High Sensitive Seawater Resistant SERS Substrates Based on Gold Island Film Produced by Electroless Plating*. Mar. Sci., 3, 1–8, 2013.
- [114]Bibikova, O.; Haas, J.; López-Lorente, A.I.; Popov, A.; Kinnunen, M.; Meglinski, I.; Mizaikoff, B. *Towards Enhanced Optical Sensor Performance: SEIRA and SERS with Plasmonic Nanostars*. Analyst, 142, 951–958, 2017.

- [115]Fierro-Mercado, P.M.; Hernández-Rivera, S.P. *Highly Sensitive Filter Paper Substrate for SERS Trace Explosives Detection*. Int. J. Spectrosc., 716527, 2012.
- [116]He, S.; Chua, J.; Tan, E.K.M.; Kah, J.C.Y. *Optimizing the SERS Enhancement of a Facile Gold Nanostar Immobilized Paper-Based SERS Substrate*. RSC Adv., 7, 16264–16272, 2017.
- [117]Walsh, R.J.; Chumanov, G. *Silver Coated Alumina as a New Substrate for Surface-Enhanced Raman Scattering*. Appl. Spectrosc., 55, 1695–1700, 2001.
- [118]Mosier-Boss, P.A.; Sorensen, K.C.; George, R.D.; Obratsova, A. *SERS Substrates Fabricated using Ceramic Filters for the Detection of Bacteria*. Spectrochim. Acta, 153, 591–598, 2016.
- [119]Syed, H.; Podagatlapalli, G.K.; Mohiddon, M.A.; Soma, V.R. *SERS Studies of Explosive Molecules with Diverse Copper Nanostructures Fabricated using Ultrafast Laser Ablation*. Adv. Mater. Lett., 6, 1073–1080, 2015.
- [120]Han, Y.; Lan, X.; Wei, T.; Tsai, H.-L.; Xiao, H. *Surface Enhanced Raman Scattering Silica Substrate Fast Fabrication by Femtosecond Laser Pulses*. Appl. Phys., 97, 721–724, 2009.
- [121]Lin, C.-H.; Jiang, L.; Chai, Y.-H.; Xiao, H.; Chen, S.-J.; Tsai, H.-L. *One-Step Fabrication of Nanostructures by Femtosecond Laser for Surface-Enhanced Raman Scattering*. Opt. Express, 17, 21581–21589, 2009.
- [122]Zhu, Z.Q.; Yan, Z.D.; Zhan, P.; Wang, Z.L. *Large-Area Surface-Enhanced Raman Scattering-Active Substrates Fabricated by Femtosecond Laser Ablation*. Sci. China Phys. Mech. Astron., 56, 1806–1809, 2013.
- [123]Yang, J.; Li, J.; Du, Z.; Gong, Q.; Teng, J.; Hong, M. *Laser Hybrid Micro/Nano-Structuring of Si Surfaces in Air and its Applications for SERS Detection*. Sci. Rep., 4, 6657, 2014.
- [124]Kahraman, M.; Daggumati, P.; Kurtulus, O.; Seker, E.; Wachsmann-Hogiu, S. *Fabrication and Characterization of Flexible and Tunable Plasmonic Nanostructures*. Sci. Rep., 3, 3396, 2013.
- [125]Zhang, C.; Yi, P.; Peng, L.; Lai, X.; Chen, J.; Huang, M.; Ni, J. *Continuous Fabrication of Nanostructure Arrays for Flexible Surface Enhanced Raman Scattering Substrate*. Sci. Rep., 7, 39814, 2017.
- [126]Wu, W.; Liu, L.; Dai, Z.; Liu, J.; Yang, S.; Zhou, L.; Xiao, X.; Jiang, C.; Roy, V.A.L. *Low-Cost, Disposable, Flexible and Highly Reproducible Screen Printed SERS Substrates for the Detection of Various Chemicals*. Sci. Rep., 5, 10208, 2015.
- [127]Chen, J.; Huang, Y.; Kannan, P.; Zhang, L.; Lin, Z.; Zhang, J.; Chen, T.; Guo, L. *Flexible and Adhesive Surface Enhance Raman Scattering Active Tape for Rapid Detection of Pesticide Residues in Fruits and Vegetables*. Anal. Chem., 88, 2149–2155, 2016.
- [128]Cottat, M.; Lidgi-Guigui, N.; Tijunelyte, I.; Barbillon, G.; Hamouda, F.; Gogol, P.; Aassime, A.; Lourtioz, J.-M.; Bartenlian, B.; de la Chapelle, M.L. *Soft UV Nanoimprint Lithography-Designed Highly Sensitive Substrates for SERS Detection*. Nanoscale Res. Lett., 9, 623, 2014.
- [129]Abu Hatab, N.A.; Oran, J.M.; Sepaniak, M.J. *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates Created via Electron Beam Lithography and Nanotransfer Printing*. ACS Nano, 2, 377–385, 2008.



- [130] Petti, L.; Capasso, R.; Rippa, M.; Pannico, M.; La Manna, P.; Peluso, G.; Calarco, A.; Bobeico, E.; Musto, P. *A Plasmonic Nanostructure Fabricated by Electron Beam Lithography as a Sensitive and Highly Homogenous SERS Substrate for Bio-Sensing Applications*. *Vib. Spectrosc.*, 82, 22–30, 2016.
- [131] Cinel, N.A.; Cakmakyapan, S.; Butun, S.; Ertas, G.; Ozbay, E. *E-Beam Lithography Designed Substrates for Surface Enhanced Raman Spectroscopy*. *Photonics Nanostruct. Fundam. Appl.*, 15, 109–115, 2015.
- [132] Yue, W.; Wang, Z.; Yang, Y.; Chen, L.; Syed, A.; Wong, K.; Wang, X. *Electron-Beam Lithography of Gold Nanostructures for Surface-Enhanced Raman Scattering*. *J. Micromech. Microeng.*, 22, 125007, 2012.
- [133] S. L. Kleinman, R. R. Frontiera, A. I. Henry, J. A. Dieringer, and R.P. Van Duyne, *Creating, characterizing, and controlling chemistry with SERS hot spots*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 21 (2013).
- [134] M. Jahn, S. Patze, I. J. Hidi, R. Knipper, A. I. Radu, A. Mühlig, S. Yüksel, V. Peksa, K. Weber, T. Mayerhöfer, D. Cialla-May, and J. Popp, *Plasmonic nanostructures for surface enhanced spectroscopic methods*, *Analyst* 141, 756 (2016).
- [135] M. Erdmanis, P. Sievilä, A. Shah, N. Chekurov, V. Ovchinnikov, and I. Tittonen, *Focused ion beam lithography for fabrication of suspended nanostructures on highly corrugated surfaces*, *Nanotechnology* 25, 335302 (2014).
- [136] A. Gopinath, S. V. Boriskina, W. R. Premasiri, L. Ziegler, B. M. Reinhard, and L. Dal Negro, *Plasmonic Nanogalaxies: Multiscale Aperiodic Arrays for Surface-Enhanced Raman Sensing*, *Nano Lett.* 9, 3922 (2009).
- [137] M. Cottat, N. Lidgi-Guigui, I. Tijnelyte, G. Barbillon, F. Hamouda, P. Gogol, A. Aassime, J. M. Lourtioz, B. Bartenlian, and M. L. de la Chapelle, *Soft UV nanoimprint lithography-designed highly sensitive substrates for SERS detection*, *Nanoscale Res. Lett.* 9, 623 (2014).
- [138] C. L. Haynes, and R. P. Van Duyne, *Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics*, *J. Phys. Chem. B* 105, 5599 (2001).
- [139] S. M. Yang, S. G. Jang, D. G. Choi, S. Kim, and H. K. Yu, *Nanomachining by colloidal lithography*, *Small*, 2, 458 (2006).
- [140] C. Haginoya, M. Ishibashi, and K. Koike, *Nanostructure array fabrication with a size-controllable natural lithography*, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2934 (1997).
- [141] S. Yang, M. I. Lapsley, B. Cao, C. Zhao, Y. Zhao, Q. Hao, B. Kiraly, J. Scott, W. Li, L. Wang, Y. Lei, and T. J. Huang, *Large-Scale Fabrication of Three-Dimensional Surface Patterns Using Template-Defined Electrochemical Deposition*, *Adv. Funct. Mater.* 23, 720 (2013).
- [142] Z. Cai, Y. J. Liu, X. Lu, and J. Teng, *Fabrication of Well-Ordered Binary Colloidal Crystals with Extended Size Ratios for Broadband Reflectance*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 10265 (2014).
- [143] X. Zhang, B. Wang, X. Wang, X. Xiao, Z. Dai, W. Wu, J. Zheng, F. Ren, C. Jiang, and R. J. Xie, *Preparation of M@BiFeO<sub>3</sub> Nanocomposites (M = Ag, Au) Bowl Arrays with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity*, *J. Am. Ceram. Soc.* 98, 2255 (2015).

- [144] J. Zheng, Z. Dai, F. Mei, X. Xiao, L. Liao, W. Wu, X. Zhao, J. Ying, F. Ren, and C. Jiang, *Micro–Nanosized Nontraditional Evaporated Structures Based on Closely Packed Monolayer Binary Colloidal Crystals and Their Fine Structure Enhanced Properties*, *J. Phys. Chem. C* 118, 20521 (2014).
- [145] Z. Dai, X. Xiao, W. Wu, Y. Zhang, L. Liao, S. Guo, J. Ying, C. Shan, M. Sun, and C. Jiang, *Plasmon-driven reaction controlled by the number of graphene layers and localized surface plasmon distribution during optical excitation*, *Light Sci. Appl.* 4, e342 (2015).
- [146] K. A. Willets, and R. P. Van Duyne, *Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing*, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58, 267 (2007).
- [147] S. Mahajan, M. Abdelsalam, Y. Suguwara, S. Cintra, A. Russell, J. Baumberg, and P. Bartlett, *Tuning plasmons on nano-structured substrates for NIR-SERS*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 104 (2007).
- [148] X. L. Zhang et al., *Recent progress in the fabrication of SERS substrates based on the arrays of polystyrene nanospheres*, *Sci. China Physics, Mech. Astron.*, vol. 59, no. 12, 2016, doi: 10.1007/s11433-016-0341-y.
- [149] J. Lee, Q. Zhang, S. Park, A. Choe, Z. Fan, and H. Ko, *Particle–Film Plasmons on Periodic Silver Film over Nanosphere (AgFON): A Hybrid Plasmonic Nanoarchitecture for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 634 (2016).
- [150] R. A. Crocombe, P. E. Leary, and B. W. Kammrath, *Portable spectroscopy and spectrometry, volume 1, Technologies, instrumentation and applications*, Wiley, 2021, 608.
- [151] “Homeland Security Digital Library,” *Reference Reviews*, 27-Apr-2012. [Online]. Available: <https://www.hsdl.org/?abstract&did=1670>. [Accessed: 03-Jul-2022].
- [152] “Cận cảnh lực lượng Binh chủng Hóa học tẩy độc bên trong Công ty Rạng Đông.” [Online]. Available: <https://laodong.vn/>. [Accessed: 03-Jul-2022].
- [153] “Bộ đội Hóa học trên tuyến đầu chống dịch COVID-19.” [Online]. Available: <http://www.mod.gov.vn/>. [Accessed: 04-Jul-2022].
- [154] “CBRN Equipment Selection and Use, Part 3 — CBRNPro.net.” [Online]. Available: <https://www.cbrnpro.net/news-bedford/2019/10/25/4mxxupqff8wxg6d67oe9e8vuvnkxbo>. [Accessed: 03-Jul-2022].
- [155] Y. Wang et al., *Smartphone spectrometer for colorimetric biosensing*, *Analyst*, vol. 141, no. 11, pp. 3233–3238, May 2016.
- [156] P. Edwards et al., *Smartphone based optical spectrometer for diffusive reflectance spectroscopic measurement of hemoglobin*, *Sci. Reports* 2017 71, vol. 7, no. 1, pp. 1–7, Sep. 2017.
- [157] R. Koohkan, M. Kaykhaii, M. Sasani, and B. Paull, *Fabrication of a Smartphone-Based Spectrophotometer and Its Application in Monitoring Concentrations of Organic Dyes*, *ACS Omega*, vol. 5, no. 48, pp. 31450–31455, Dec. 2020.
- [158] “First Defender Chemical ID System | Thermo Scientific | Feb 2007 | Photonics.com.” [Online]. Available: [https://www.photonics.com/Products/First\\_Defender\\_Chemical\\_ID\\_System/pr28619](https://www.photonics.com/Products/First_Defender_Chemical_ID_System/pr28619). [Accessed: 07-Jul-2022].
- [159] R. D. Waterbury, T. Conghuyentonnu, H. Hardy, T. Molner, and D. Vunck,

- “StellarCASE-Raman™ Portable Raman System for Material Identification | StellarNet, Inc.,” 2019.[Online]. Available: <https://www.stellarnet.us/analyzers/stellarcase-raman-material-identification/>. [Accessed: 07-Jul-2022].
- [160]R. D. Waterbury, T. Conghuyentonnou, H. Hardy, T. Molner, and D. Vunck, *Recent development of a UV Raman microscope explosive detection system for near trace detection*, in Chemical, Biological, Radiological, Nuclear, and Explosives (CBRNE) Sensing XX, 2019, vol. 11010, p. 9.
- [161]“Mini-spectrometers - Hamamatsu Photonics,” no. February. 2016.
- [162]“Spectrometer quality (optical throughput) PATENTED CONCEPT AND ON-CHIP SOLUTION FOR RAMAN SPECTROSCOPY PROVIDING HIGH OPTICAL THROUGHPUT AND HIGH SPECTRAL RESOLUTION.”
- [163]“Raman spectra - Ibsen Photonics.” [Online]. Available: <https://ibsen.com/products/oem-spectrometers/freedom/freedom-raman/>. [Accessed: 07-Jul-2022].
- [164]M. R. Systems and T. Lam, *A New Era in Affordable Raman Spectroscopy*, Technology, no. June, pp. 30–37, 2004.
- [165]F. A. Questions, *How to Choose Your Lasers for Raman Spectroscopy | Quick Guide*.
- [166]J. Hildenhagen and K. Dickmann, *Nd:YAG laser with wavelengths from IR to UV ( $\omega$ ,  $2\omega$ ,  $3\omega$ ,  $4\omega$ ) and corresponding applications in conservation of various artworks*, J. Cult. Herit., vol. 4, no. SUPPL. 1, pp. 174–178, Jan. 2003.
- [167]M. Shan *et al.*, *Deep UV Laser at 249 nm Based on GaN Quantum Wells*, ACS Photonics, vol. 6, no. 10, pp. 2387–2391, Oct. 2019.
- [168]R. D. Waterbury, T. Conghuyentonnou, H. Hardy, T. Molner, R. Robins, and M. Scott, *Recent development of a new handheld UV Raman sensor for standoff detection*, <https://doi.org/10.1117/12.2587656>, vol. 11749, pp. 107–111, Apr. 2021.
- [169]A. J. Hopkins, J. L. Cooper, L. T. M. Profeta, and A. R. Ford, *Portable Deep-Ultraviolet (DUV) Raman for Standoff Detection*, Appl. Spectrosc., vol. 70, no. 5, pp. 861–873, May 2016.
- [170]“ODIN Deep UV Raman Spectrometer.” [Online]. Available: <https://is-instruments.com/odin-deep-uv-raman-spectrometer/>. [Accessed: 09-Jul-2022].
- [171]“Optical data storage – Physics World.” [Online]. Available: <https://physicsworld.com/a/optical-data-storage/>. [Accessed: 09-Jul-2022].
- [172]“How to choose lasers for Raman Spectroscopy - HÜBNER Photonics - Lasers & THz systems.” [Online]. Available: <https://hubner-photonics.com/knowledgebank/how-to-choose-lasers-for-raman-spectroscopy/>. [Accessed: 10-Jul-2022].
- [173]“Volume-Holographic-Grating- (VHG) Stabilized SF Lasers, Butterfly Packages.” [Online]. Available: [https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup\\_ID=12348](https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_ID=12348). [Accessed: 10-Jul-2022].
- [174]Z. Yang, T. Albrow-Owen, W. Cai, and T. Hasan, *Miniaturization of optical spectrometers*, Science (80-. ), vol. 371, no. 6528, Jan. 2021.
- [175]“From Benchtop to Compact Raman: Closing the Performance Gap.” [Online].

- Available: <https://www.azooptics.com/Article.aspx?ArticleID=1856>. [Accessed: 13-Jul-2022].
- [176]“Optical Spectrometers introduction - Must read - Avantes.” [Online]. Available: <https://www.avantes.com/support/theoretical-background/introduction-to-spectrometers/#target-8>. [Accessed: 13-Jul-2022].
- [177]“High Performance Spectrometers | OEM Spectrometer.” [Online]. Available: <https://wasatchphotonics.com/product-category/spectrometers/>. [Accessed: 13-Jul-2022].
- [178]“Hamamatsu Photonics’ Small and Low-Cost Grating Spectrometer - Novus Light Today.” [Online]. Available: [https://www.novuslight.com/hamamatsu-photonics-small-and-low-cost-grating-spectrometer\\_N8602.html](https://www.novuslight.com/hamamatsu-photonics-small-and-low-cost-grating-spectrometer_N8602.html). [Accessed: 13-Jul-2022].
- [179]S. C. Denson, C. J. S. Pommier, and M. B. Denton, *The impact of array detectors on Raman spectroscopy*, in *Journal of Chemical Education*, 2007, vol. 84, no. 1, pp. 67–74.
- [180]T. Erdogan and V. Mizrahi, *Molecular spectroscopy workbench thin-film filters for Raman spectroscopy*, *Spectrosc. (Santa Monica)*, vol. 19, no. 12, pp. 113–116, 2004.
- [181]“THz-Raman Notch, ASE and Beamsplitter Filters | Coherent.” [Online]. Available: <https://www.coherent.com/components-accessories/thz-raman/filter-components>. [Accessed: 14-Jul-2022].
- [182]“THz Raman Low Frequency Terahertz Raman Spectroscopy - OptiGrate.” [Online]. Available: [https://www.optigrate.com/BragGrate\\_Notch.html](https://www.optigrate.com/BragGrate_Notch.html). [Accessed: 14-Jul-2022].
- [183]“Portable Spatially Offset Raman Spectroscopy for Rapid Hazardous Materials Detection Within Sealed Containers.” [Online]. Available: <https://www.spectroscopyonline.com/view/portable-spatially-offset-raman-spectroscopy-rapid-hazardous-materials-detection-within-sealed-conta>. [Accessed: 15-Jul-2022].
- [184]S. Mosca, C. Conti, N. Stone, and P. Matousek, *Spatially offset Raman spectroscopy*, *Nat. Rev. Methods Prim.* 2021 11, vol. 1, no. 1, pp. 1–16, Mar. 2021.
- [185]M. A. Kouri et al., *Raman Spectroscopy: A Personalized Decision-Making Tool on Clinicians’s Hands for In Situ Cancer Diagnosis and Surgery Guidance*, *Cancers* 2022, Vol. 14, Page 1144, vol. 14, no. 5, p. 1144, Feb. 2022.
- [186]M. Jermyn et al., *Intraoperative brain cancer detection with Raman spectroscopy in humans*, *Sci. Transl. Med.*, vol. 7, no. 274, Feb. 2015.
- [187]S. Kim et al., *A facile, portable surface-enhanced Raman spectroscopy sensing platform for on-site chemometrics of toxic chemicals*, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 343, p. 130102, Sep. 2021.
- [188]J. C. Gukowsky and L. He, *Development of a portable SERS method for testing the antibiotic sensitivity of foodborne bacteria*, *J. Microbiol. Methods*, vol. 198, p. 106496, Jul. 2022.
- [189]C. Muehlethaler, M. Leona, and J. R. Lombardi, *Review of Surface Enhanced Raman Scattering Applications in Forensic Science*, *Anal. Chem.*, vol. 88, no. 1, pp. 152–169, Jan. 2016.
- [190]P. A. Mosier-Boss and M. D. Putnam, *The evaluation of Two commercially*

- Available, portable Raman systems*, Anal. Chem. Insights, vol. 8, no. 8, pp. 83–97, 2013.
- [191] E. Thayer, W. Turner, S. Blama, M. S. Devadas, and E. M. Hondrogiannis, *Signal detection limit of a portable Raman spectrometer for the SERS detection of gunshot residue*, vol. 9, no. 3, 2019.
- [192] A. Hakonen, K. Wu, M. Stenbæk Schmidt, P. O. Andersson, A. Boisen, and T. Rindzevicius, *Detecting forensic substances using commercially available SERS substrates and handheld Raman spectrometers*, Talanta, vol. 189, pp. 649–652, Nov. 2018.
- [193] R. Pilot, *SERS detection of food contaminants by means of portable Raman instruments*, J. Raman Spectrosc., vol. 49, no. 6, pp. 954–981, Jun. 2018.
- [194] M. Smith et al., *A Semi-quantitative method for the detection of fentanyl using surface-enhanced Raman scattering (SERS) with a handheld Raman instrument*, J. Forensic Sci., vol. 66, no. 2, pp. 505–519, Mar. 2021.
- [195] J. Aramendia, L. Gomez-Nubla, M. L. Tuite, K. H. Williford, K. Castro, and J. M. Madariaga, *A new semi-quantitative Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) method for detection of maleimide (2,5-pyrroledione) with potential application to astrobiology*, Geosci. Front., vol. 12, no. 5, p. 101226, Sep. 2021.
- [196] J. D. Rodriguez, B. J. Westenberger, L. F. Buhse, and J. F. Kauffman, *Standardization of Raman spectra for transfer of spectral libraries across different instruments*, Analyst, vol. 136, no. 20, pp. 4232–4240, Sep. 2011.
- [197] T. Alfrey, E. B. Bradford, J. W. Vanderhoff, and G. Oster, *Optical Properties of Uniform Particle-Size Latexes*, J. Opt. Soc. Am., vol. 44, no. 8, p. 603, Aug. 1954.
- [198] W. L. CHANDLER, W. YEUNG, and J. F. TAIT, *A new microparticle size calibration standard for use in measuring smaller microparticles using a new flow cytometer*, J. Thromb. Haemost., vol. 9, no. 6, pp. 1216–1224, Jun. 2011.
- [199] H. Kaur, S. Kumar, D. Kukkar, I. Kaur, K. Singh, and L. M. Bharadwaj, *Transportation of drug-(polystyrene bead) conjugate by actomyosin motor system*, J. Biomed. Nanotechnol., vol. 6, no. 3, pp. 279–286, 2010.
- [200] A. Fernandez-Bravo et al., *Continuous-wave upconverting nanoparticle microlasers*, Nat. Nanotechnol. 2018 137, vol. 13, no. 7, pp. 572–577, Jun. 2018.
- [201] A. Heifetz, S. C. Kong, A. V. Sahakian, A. Taflove, and V. Backman, *Photonic nanojets*, J. Comput. Theor. Nanosci., vol. 6, no. 9, pp. 1979–1992, Sep. 2009.
- [202] N. Dhiman, A. Sharma, B. P. Singh, and A. K. Gathania, *Effect of size of silica microspheres on photonic band gap*, AIP Conf. Proc., vol. 1591, no. 1, p. 1696, Feb. 2015.
- [203] J. Shao, Y. Zhang, G. Fu, L. Zhou, and Q. Fan, *Preparation of monodispersed polystyrene microspheres and self-assembly of photonic crystals for structural colors on polyester fabrics*, The Journal of The Textile Institute, vol. 105, no. 9, pp. 938–943, 2014. <http://dx.doi.org/10.1080/00405000.2013.865864>
- [204] M. Domonkos, M. Varga, L. Ondič, L. Gajdošová, and A. Kromka, *Microparticle lithography for scalable polycrystalline diamond-based near-infrared photonic crystals fabrication*, Mater. Des., vol. 139, pp. 363–371, Feb. 2018.
- [205] E. N. Miller et al., *Microparticle lithography on hydrophobic surfaces for generating gold films that exhibit infrared localized surface plasmon resonances*,

- J. Phys. Chem. B, vol. 117, no. 49, pp. 15313–15318, Dec. 2013.
- [206] H. H. Chu, Y. S. Yeo, and K. S. Chuang, *Entry in emulsion polymerization using a mixture of sodium polystyrene sulfonate and sodium dodecyl sulfate as the surfactant*, Polymer (Guildf.), vol. 48, no. 8, pp. 2298–2305, Apr. 2007.
- [207] K. Kim, N. R. Ko, S. E. Rhee, B. H. Lee, and S. Choe, *Molecular control of polystyrene in the reverse iodine transfer polymerization (RITP) – Suspension process*, Polymer (Guildf.), vol. 53, no. 19, pp. 4054–4059, Aug. 2012.
- [208] L. Weijun, *Preparation of core-shell polymeric nanocapsules containing liquid cores via redox interfacial-initiated micro-emulsion polymerization*, E-Polymers, vol. 10, no. 1, Sep. 2010.
- [209] B. Te Li, W. H. Liu, and Y. X. Wu, *Synthesis of long-chain branched isotactic-rich polystyrene via cationic polymerization*, Polymer (Guildf.), vol. 53, no. 15, pp. 3194–3202, Jul. 2012.
- [210] J. Lee, J. U. Ha, S. Choe, C. S. Lee, and S. E. Shim, *Synthesis of highly monodisperse polystyrene microspheres via dispersion polymerization using an amphoteric initiator*, J. Colloid Interface Sci., vol. 298, no. 2, pp. 663–671, Jun. 2006.
- [211] J. Zhang, Z. Chen, Z. Wang, W. Zhang, and N. Ming, *Preparation of monodisperse polystyrene spheres in aqueous alcohol system*, Mater. Lett., vol. 57, no. 28, pp. 4466–4470, Oct. 2003.
- [212] L. Yang and Y. Ke, *Synthesis of polystyrene nanolatexes via emulsion polymerization using sodium dodecyl sulfonate as the emulsifier*, High Perform. Polym., vol. 26, no. 8, pp. 900–905, 2014.
- [213] A. N. M. B. El-hoshoudy, *Emulsion Polymerization Mechanism*, Recent Res. Polym., 2018.
- [214] H. M. N. T. V. Nguyen, L. H. T. Nghiem, N. T. Nguyen, T. Nguyen-Tran, *Polystyrene sub-microspheres: synthesis and fabrication of highly ordered structures*, in CASEAN-6, 2019, p. 51.
- [215] “ImageJ Wiki.” [Online]. Available: <https://imagej.net/>. [Accessed: 14-Aug-2022].
- [216] Y. K. Hong *et al.*, *Controlled two-dimensional distribution of nanoparticles by spin-coating method*, Appl. Phys. Lett., vol. 80, no. 5, p. 844, Jan. 2002.
- [217] P. Jiang and M. J. McFarland, *Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating*, J. Am. Chem. Soc., vol. 126, no. 42, pp. 13778–13786, Oct. 2004.
- [218] C. M. Hsu, S. T. Connor, M. X. Tang, and Y. Cui, *Wafer-scale silicon nanopillars and nanocones by Langmuir–Blodgett assembly and etching*, Appl. Phys. Lett., vol. 93, no. 13, p. 133109, Oct. 2008.
- [219] P. Pandit, M. Banerjee, and A. Gupta, *Growth and morphological analysis of ultra thin PMMA films prepared by Langmuir–Blodgett deposition technique*, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp., vol. 454, no. 1, pp. 189–195, Jul. 2014.
- [220] J. Rybczynski, U. Ebels, and M. Giersig, *Large-scale, 2D arrays of magnetic nanoparticles*, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., vol. 219, no. 1–3, pp. 1–6, Jun. 2003.
- [221] Miyazaki, H., Ohtaka, K., *Near-field images of a monolayer of periodically arrayed dielectric spheres*, Phys.Rev. B 1998, 58, 6920–6937,

- doi:10.1103/PhysRevB.58.6920.
- [222] Malitson, I.H., *Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica*, J. Opt. Soc. Am. 1965, 55, 1205, doi:10.1364/JOSA.55.001205.
- [223] Sultanova, N.; Kasarova, S.; Nikolov, I., *Dispersion Properties of Optical Polymers*. Acta Phys. Pol. -Ser. A Gen. Phys. 2009, 116, 585–587, doi:10.12693/APhysPolA.116.585.
- [224] Duke, S.D.; Layendecker, E.B., *Improved array method for size calibration of monodisperse spherical particles by optical microscope*, Part. Sci. Technol. 1989, 7, 209–216, doi:10.1080/02726358908906538.
- [225] M. E. Hankus, D. N. Stratis-Cullum, and P. M. Pellegrino, *Surface enhanced Raman scattering (SERS)-based next generation commercially available substrate: physical characterization and biological application*, Biosensing Nanomedicine IV, vol. 8099, no. August, p. 80990N, 2011.
- [226] M. A. Tahir et al., *Klarite as a label-free SERS-based assay: A promising approach for atmospheric bioaerosol detection*,” Analyst, vol. 145, no. 1, pp. 277–285, 2020.
- [227] S. I. Lepeshov, A. E. Krasnok, P. A. Belov, and A. E. Miroshnichenko, *Hybrid nanophotonics*, Uspekhi Fiz. Nauk, pp. 1137–1154, 2018.
- [228] Y. Zhai et al., *Scalable-manufactured randomized glass-polymer hybrid metamaterial for daytime radiative cooling*, Science (80-. ), vol. 355, no. 6329, pp. 1062–1066, Mar. 2017.
- [229] L. A. Dick, A. D. McFarland, C. L. Haynes, and R. P. Van Duyne, *Metal film over nanosphere (MFON) electrodes for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): Improvements in surface nanostructure stability and suppression of irreversible loss*, J. Phys. Chem. B, vol. 106, no. 4, pp. 853–860, 2002.
- [230] N. G. Greeneltch, M. G. Blaber, A. I. Henry, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *Immobilized nanorod assemblies: Fabrication and understanding of large area surface-enhanced Raman spectroscopy substrates*, Anal. Chem., vol. 85, no. 4, pp. 2297–2303, 2013.
- [231] K. Ma, J. M. Yuen, N. C. Shah, J. T. Walsh, M. R. Glucksberg, and R. P. Van Duyne, *In vivo, transcutaneous glucose sensing using surface-enhanced spatially offset raman spectroscopy: Multiple rats, improved hypoglycemic accuracy, low incident power, and continuous monitoring for greater than 17 days*, Anal. Chem., vol. 83, no. 23, pp. 9146–9152, Dec. 2011.
- [232] A. R. Campos et al., *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Detection of Ricin B Chain in Human Blood*, J. Phys. Chem. C, vol. 120, no. 37, pp. 20961–20969, Sep. 2016.
- [233] B. Sharma et al., *Aluminum Film-Over-Nanosphere Substrates for Deep-UV Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy*, Nano Lett., vol. 16, no. 12, pp. 7968–7973, Dec. 2016.
- [234] A. Venkatesh, R. M. Piragash Kumar, and V. H. S. Moorthy, *Aluminum film over nanosphere surface for Deep Ultraviolet plasmonic nanosensors*, J. Phys. D. Appl. Phys., vol. 52, no. 23, p. 235103, Apr. 2019.
- [235] N. G. Greeneltch, M. G. Blaber, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *Plasmon-sampled surface-enhanced raman excitation spectroscopy on silver immobilized nanorod assemblies and optimization for near infrared ( $\lambda_{ex} = 1064$  nm) studies*, J.

- Phys. Chem. C, vol. 117, no. 6, pp. 2554–2558, Feb. 2013.
- [236] T. V. Nguyen et al., *Effects of metallic underlayer on SERS performance of a metal film over nanosphere metasurface*, J. Phys. D. Appl. Phys., vol. 55, no. 2, p. 025101, Oct. 2021.
- [237] C. Farcau and S. Astilean, *Mapping the SERS efficiency and hot-spots localization on gold film over nanospheres substrates*, J. Phys. Chem. C, vol. 114, no. 27, pp. 11717–11722, 2010.
- [238] C. Farcau and S. Astilean, *Probing the unusual optical transmission of silver films deposited on two-dimensional regular arrays of polystyrene microspheres*, J. Opt. A Pure Appl. Opt., vol. 9, no. 9, 2007.
- [239] C. Farcau, M. Gilloian, E. Vinteler, and S. Astilean, *Understanding plasmon resonances of metal-coated colloidal crystal monolayers*, Appl. Phys. B Lasers Opt., vol. 106, no. 4, pp. 849–856, 2012.
- [240] C. Genet and T. W. Ebbesen, *Light in tiny holes*, Nat. 2006 4457123, vol. 445, no. 7123, pp. 39–46, Jan. 2007.
- [241] W. L. Barnes, W. A. Murray, J. Dintinger, E. Devaux, and T. W. Ebbesen, *Surface Plasmon Polaritons and Their Role in the Enhanced Transmission of Light Through Periodic Arrays of Subwavelength Holes in a Metal Film*, Phys. Rev. Lett., vol. 92, no. 10, p. 107401, Mar. 2004.
- [242] C. Farcau, *Metal-coated microsphere monolayers as surface plasmon resonance sensors operating in both transmission and reflection modes*, Sci. Rep., vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2019.
- [243] Z. Yi et al., *Ordered array of Ag semishells on different diameter monolayer polystyrene colloidal crystals: An ultrasensitive and reproducible SERS substrate*, Sci. Rep., vol. 6, no. 1, p. 32314, Sep. 2016.
- [244] A. D. McFarland, M. A. Young, J. A. Dieringer, and R. P. Van Duyne, *Wavelength-Scanned Surface-Enhanced Raman Excitation Spectroscopy*, J. Phys. Chem. B, vol. 109, no. 22, pp. 11279–11285, Jun. 2005.
- [245] T. Van Nguyen et al., *Size Determination of Polystyrene Sub-Microspheres Using Transmission Spectroscopy*, Appl. Sci. 2020, Vol. 10, Page 5232, vol. 10, no. 15, p. 5232, Jul. 2020.
- [246] X. Zhang et al., *Complex refractive indices measurements of polymers in visible and near-infrared bands*, Appl. Opt. Vol. 59, Issue 8, pp. 2337-2344, vol. 59, no. 8, pp. 2337–2344, Mar. 2020.
- [247] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV*, Phys. Rev. B, vol. 27, no. 2, p. 985, Jan. 1983.
- [248] P. B. Johnson and R. W. Christy, *Optical Constants of the Noble Metals*, Phys. Rev. B, vol. 6, no. 12, p. 4370, Dec. 1972.
- [249] D. Barchiesi and T. Grosgees, *Fitting the optical constants of gold, silver, chromium, titanium, and aluminum in the visible bandwidth*, vol. 8, no. 1, p. 083097, Jan. 2014. <https://doi.org/10.1117/1.JNP.8.083097>
- [250] M. Baia, L. Baia, and S. Astilean, *Gold nanostructured films deposited on polystyrene colloidal crystal templates for surface-enhanced Raman spectroscopy*, Chem. Phys. Lett., vol. 404, no. 1–3, pp. 3–8, Mar. 2005.



- [251]C. Farcău and S. Aștilean, *Silver half-shell arrays with controlled plasmonic response for fluorescence enhancement optimization*, Appl. Phys. Lett., vol. 95, no. 19, p. 193110, Nov. 2009.
- [252]C. Farcău, C. A. Tira, I. Ly, R. A. L. Vallee, and S. Astilean, *Shaping light spectra and field profiles in metal-coated monolayers of etched microspheres*, Opt. Mater. Express, Vol. 7, Issue 8, pp. 2847-2859, vol. 7, no. 8, pp. 2847–2859, Aug. 2017.
- [253]A. Ushkov et al., *Compensation of disorder for extraordinary optical transmission effect in nanopore arrays fabricated by nanosphere photolithography*, Opt. Express, Vol. 28, Issue 25, pp. 38049-38060, vol. 28, no. 25, pp. 38049–38060, Dec. 2020.
- [254]D. A. Long, *The Raman Effect*, John Wiley & Sons, 610, Apr. 2002.
- [255]J. A. Koningstein, *Introduction to the Theory of the Raman Effect*, D. Riedel Publishing Company, 1972.
- [256]J. Tang and A. C. Albrecht, *Developments in the Theories of Vibrational Raman Intensities*, Raman Spectrosc., pp. 33–68, 1970.
- [257]D. W. Shipp, F. Sinjab, and I. Notingher, *Raman spectroscopy: techniques and applications in the life sciences*, Adv. Opt. Photonics, vol. 9, no. 2, p. 315, 2017.
- [258]J. D. Jackson, Ed., *Classical Electrodynamics, 3rd Edition / Wiley*, 3rd ed. Wiley, 1998.
- [259]“A Fingerprint in a Fingerprint: A Raman Spectral Analysis of Pharmaceutical Ingredients.” [Online]. Available: <https://www.spectroscopyonline.com/view/a-fingerprint-in-a-fingerprint-a-raman-spectral-analysis-of-pharmaceutical-ingredients>. [Accessed: 25-Jul-2022].
- [260]“Introduction to Interpretation of Raman Spectra Using Database Searching and Functional Group Detection and Identification.” [Online]. Available: <https://www.spectroscopyonline.com/view/introduction-interpretation-raman-spectra-using-data-base-searching-and-functional-group-detection-a>. [Accessed: 22-Jul-2022].
- [261]Z. Jin et al., *All-Fiber Raman Biosensor by Combining Reflection and Transmission Mode*, IEEE Photonics Technol. Lett., vol. 30, no. 4, pp. 387–390, 2018.
- [262]C. Pappas et al., *Evaluation of a raman spectroscopic method for the determination of alcohol content in greek spirit tsipouro*, Curr. Res. Nutr. Food Sci., vol. 4, no. SpecialIssue1, pp. 1–9, 2016.
- [263]Nguyễn Văn Tiến; 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*, Kỹ Thuật và Trang bị, vol. 230, p. 21, 2019.
- [264]P. Torres et al., *Vibrational spectroscopy study of beta and alpha RDX deposits*, J. Phys. Chem. B, vol. 108, no. 26, pp. 8799–8805, 2004.
- [265]E. Finot, T. Brulé, P. Rai, A. Griffart, A. Bouhélier, and T. Thundat, *Raman and photothermal spectroscopies for explosive detection*, Micro- Nanotechnol. Sensors, Syst. Appl. V, vol. 8725, no. June, p. 872528, 2013.
- [266]M. E. Farrell, E. L. Holthoff, and P. M. Pellegrino, *Laser-Based Optical Detection of Explosives*, in Laser-Based Optical Detection of Explosives, 1st Editio., CRC

- Press, 2015, p. 409.
- [267]S. J. Barton, T. E. Ward, and B. M. Hennelly, *Algorithm for optimal denoising of Raman spectra*, *Anal. Methods*, vol. 10, no. 30, pp. 3759–3769, Aug. 2018.
- [268]A. R. M. Radzol, K. Y. Lee, W. Mansor, and A. Azman, *Optimization of Savitzky-Golay smoothing filter for salivary surface enhanced Raman spectra of non structural protein 1*, *IEEE Reg. 10 Annu. Int. Conf. Proceedings/TENCON*, vol. 2015-January, Jan. 2015.
- [269]A. Mahadevan-Jansen and C. A. Lieber, *Automated Method for Subtraction of Fluorescence from Biological Raman Spectra*, *Appl. Spectrosc.*, vol. 57, no. 11, pp. 1363–1367, 2003.
- [270]A. Kwiatkowski, M. Gnyba, J. Smulko, and P. Wierzba, *Algorithms of Chemicals Detection Using Raman Spectra*, *Metrol. Meas. Syst.*, vol. 17, no. 4, pp. 549–559, Jan. 2010.
- [271]J. S. Suh, D. H. Jeong, and M. S. Lee, *Effect of inhomogeneous broadening on the surface photochemistry of phthalazine*, *J. Raman Spectrosc.*, vol. 30, no. 7, pp. 595–598, Jul. 1999.
- [272]C. Artur, E. C. Le Ru, and P. G. Etchegoin, *Temperature Dependence of the Homogeneous Broadening of Resonant Raman Peaks Measured by Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 23, pp. 3002–3005, Dec. 2011.
- [273]S. Mahajan et al., *Understanding the Surface-Enhanced Raman Spectroscopy ‘Background,’* *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 16, pp. 7242–7250, Apr. 2010.
- [274]“Realization of the full potential of Raman spectroscopy – portable Raman spectrometer and the advantage of ORS technology | Metrohm.” [Online]. Available: [https://www.metrohm.com/en\\_vn/applications/ar-articles/ta-056.html](https://www.metrohm.com/en_vn/applications/ar-articles/ta-056.html). [Accessed: 31-Jul-2022].
- [275]A. Geravand and S. M. Hashemi Nezhad, *Simulation study of the Orbital Raster Scan (ORS) on the Raman spectroscopy*, *Optik (Stuttg.)*, vol. 178, pp. 83–89, Feb. 2019.
- [276]N. Van Tien et al., *Improvement of SERS signal measured by portable Raman instrument using random sampling technique*, *Vietnam J. Sci. Technol.*, vol. 60, no. 2, pp. 237–244, Mar. 2022.
- [277]F. Zhao et al., *Robust quantitative SERS analysis with Relative Raman scattering intensities*, *Talanta*, vol. 221, p. 121465, Jan. 2021.
- [278]R. Goodacre, D. Graham, and K. Faulds, *Recent developments in quantitative SERS: Moving towards absolute quantification*, *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 102, pp. 359–368, May 2018.
- [279]“POLYSTYRENE BEADS - Raman - Spectrum - SpectraBase.” [Online]. Available: <https://spectrabase.com/spectrum/BoTjT1jcUKz>. [Accessed: 31-Jul-2022].
- [280]H. Watanabe, N. Hayazawa, Y. Inouye, and S. Kawata, *DFT Vibrational Calculations of Rhodamine 6G Adsorbed on Silver: Analysis of Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*, *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 11, pp. 5012–5020, Mar. 2005.