

NGHIÊN CỨU VÀ CHẾ TẠO ĐỂ TĂNG CƯỜNG TÍN HIỆU RAMAN BỀ MẶT – SERS ZnO CÓ CẤU TRÚC NANO/NANO Ag TRÊN CHẤT RHODAMINE 6G

Lê Thị Minh Huyền¹, Nguyễn Hương Giang², Đào Anh Tuấn³, Phạm Trần Tuấn³
Vũ Hoàng Uy³, Nguyễn Hoàng Việt³, Lê Vũ Tuấn Hùng³

¹Khoa Khoa học Cơ bản, Đại học Y Dược Tp. Hồ Chí Minh

²Trung Tâm Kiểm Nghiệm Thuốc Mỹ Phẩm, Thực Phẩm Tp. Hồ Chí Minh -
Ban quản lý An toàn Thực phẩm Tp. Hồ Chí Minh

³Khoa Vật lý - Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên,
Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh

(Ngày đến tòa soạn: 4/7/2019; Ngày sửa bài sau phản biện: 12/8/2019;

Ngày chấp nhận đăng: 30/8/2019)

Tóm tắt

Trong những năm gần đây, các nhà khoa học đang tập trung nghiên cứu phương pháp tăng cường tín hiệu Raman bằng hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt - SERS. Phương pháp này có thể phát hiện ra các hóa chất tồn dư có trong thuốc bảo vệ thực vật với nồng độ rất nhỏ, do vậy giúp nhận dạng các phân tử ở nồng độ rất thấp, nhưng vẫn đảm bảo không phá hủy mẫu hay làm phai màu chất đo. Vì vậy, phương pháp SERS mở ra một bước tiến mới trong nghiên cứu các ngành vật lý, khoa học vật liệu, chẩn đoán y khoa, nhận dạng các loại thuốc mới... Trong đề tài này, chúng tôi tập trung nghiên cứu chế tạo vật liệu ZnO có cấu trúc nano bằng phương pháp phun xạ magnetron DC, sau đó biến tính hạt nano Ag lên bề mặt ZnO bằng phương pháp phun xạ magnetron DC, từ đó có thể đánh giá để SERS ZnO/Ag qua chất thử Rhodamine 6G ở nồng độ thấp. Kết quả thu được hệ số khuếch đại $EF > 10^6$.

Từ khóa: SERS, Rhodamine 6G, phun xạ magnetron DC, nano Ag, ZnO.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Quang phổ Raman xuất hiện khi mẫu được chiếu xạ bởi chùm laser có tần số ν_0 , chùm tán xạ thu được có tần số $\nu_0 \pm \nu_m$ gọi là tán xạ Raman, trong đó ν_m là tần số dao động của phân tử. Mặc dù cường độ tán xạ Raman thu được rất yếu; nhưng việc ghi nhận được tín hiệu Raman của mẫu sẽ nhận biết được phân tử (có tần số dao động ν_m) có trong mẫu [1]. Để khuếch đại tín hiệu Raman, các nhà nghiên cứu đã sử dụng kỹ thuật plasmonic - dựa trên sự tương tác giữa trường điện từ và các electron tự do trong kim loại. Các electron tự do trên bề mặt kim loại đồng loạt dao động khi chịu tác động bởi trường điện từ của ánh sáng, hiện tượng này gọi là plasmon bề mặt. Khi bề mặt kim loại lớn, các electron tự do phản xạ ánh sáng chiếu đến chúng. Nhưng khi kim loại có kích thước chỉ vài nanomet, các electron tự do bị giới hạn trong một không gian rất nhỏ, hạn chế tần số mà chúng có thể dao động. Tần số cụ thể của dao động này, phụ thuộc vào kích thước của các phân tử nano kim loại. Trong hiện tượng cộng hưởng, plasmon chỉ hấp thụ một phần ánh sáng tới mà dao động với cùng tần số với tần số plasmon (phản xạ phần còn lại) [4]. Việc ứng dụng kỹ thuật plasmonic trong quang phổ Raman đã khuếch đại tín hiệu Raman bề mặt, hiệu ứng này được gọi là SERS (Surface - Enhanced Raman Spectroscopy), do kỹ thuật này giúp nhận dạng các phân tử ở nồng độ rất thấp. Trong hiệu ứng SERS, các phân tử của chất

¹ Tel: 0908544584 Email: ximuoi2412@yahoo.com



cần phát hiện thường phải được hấp phụ trên bề mặt kim loại, hoặc ít nhất là rất gần với bề mặt kim loại (tối đa 10 nm) [2].

Tín hiệu Raman thu được trong phương pháp SERS phụ thuộc vào bản chất và tình trạng bề mặt của chất nền. Đối với chất nền là các kim loại quý như Pt, Au, Ag sẽ cho tín hiệu Raman tốt, và bề mặt lớp đế kim loại càng gồ ghề thì hiệu ứng plasmon bề mặt càng thể hiện rõ. Trong thời gian gần đây, các nghiên cứu về kỹ thuật SERS đều tập trung nghiên cứu chế tạo ra các đế có bề mặt gồ ghề là những thanh nanorod, nanobelt [7],... nhằm tăng diện tích bề mặt hiệu dụng, từ đó ghi nhận được tín hiệu plasmon bề mặt của những mẫu thử có nồng độ rất nhỏ [3, 8, 9, 10]. Ngoài ra, hiệu ứng SERS sẽ đạt hiệu quả cao hơn nhiều khi có sự hỗ trợ của lớp bán dẫn. ZnO là một trong những lựa chọn tốt để tạo ra đế bán dẫn trong hiệu ứng SERS này [5, 6, 7]. ZnO là chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm lớn ($E_g = 3,3$ eV ở nhiệt độ phòng), năng lượng liên kết exciton khoảng 60 meV và là chất ít độc hại trong quá trình chế tạo và sử dụng, công nghệ chế tạo không quá phức tạp, chi phí giá thành thấp.

Trong các loại hóa chất được sử dụng để đánh giá chất lượng của đế SERS, chất thử Rhodamine 6G được các nhà khoa học dùng nhiều nhất. Rhodamine 6G (có công thức phân tử $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$) là thuốc nhuộm màu công nghiệp, cực kỳ độc hại, có thể tan trong nước, methanol và ethanol, bị cấm dùng trong sản xuất thực phẩm. Tại Việt Nam, Rhodamine 6G đã được sử dụng một cách bất hợp pháp để nhuộm màu thực phẩm, làm cho thực phẩm trở thành có màu đỏ ví dụ như bột ớt, ruốc, hạt dưa,... Chất này tích tụ lâu ngày trong cơ thể sẽ gây thương tổn đến gan, thận và dẫn đến ung thư. Ngoài ra, Rhodamine 6G còn được sử dụng để nhuộm vải. Người sử dụng vải có nhuộm chất này sẽ mắc các bệnh về da, thậm chí bị ung thư da. Vì Rhodamine 6G gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe của con người nên việc phát hiện sự tồn dư của Rhodamine 6G trong thực phẩm là rất quan trọng và cấp thiết.

Trong đề tài này, chúng tôi tập trung nghiên cứu chế tạo vật liệu ZnO có cấu trúc nano bằng phương pháp phun xạ magnetron DC, sau đó biến tính hạt nano Ag lên bề mặt đế cũng bằng phương pháp này, từ đó có thể phát hiện chất thử Rhodamine 6G.

Tín hiệu Raman của các mẫu được ghi bằng máy quang phổ kế Raman (Micro-Raman) với laser kích thích có bước sóng 532 nm. Bên cạnh đó, cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt và tính chất quang của các mẫu cũng được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét SEM (Hitachi 4700), máy quang phổ nhiễu xạ tia X (XRD) (Bruker D8 Advance), thiết bị quang phổ hấp thụ phân tử (UV-Vis) (Model PB - 10, power 200W, Taiwan).

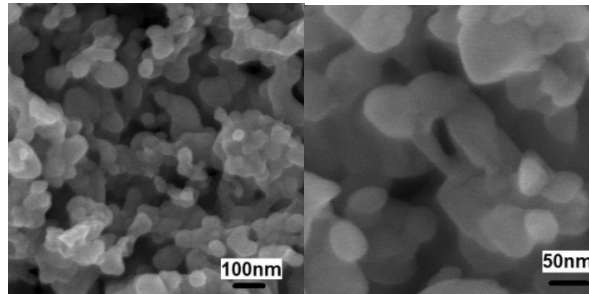
2. THÍ NGHIỆM

Đề tạo được một đế xốp, có bề mặt gồ ghề, đầu tiên, màng ZnO được chế tạo trên đế thủy tinh bằng phương pháp phun xạ magnetron DC ở điều kiện áp suất $6 \cdot 10^{-3}$ torr từ bia Zn (độ tinh khiết 99%), khoảng cách từ bia đến đế là 7 cm, công suất dòng 60W, trong khoảng thời gian 15 phút, trong môi trường hỗn hợp khí Ar và O_2 20%. Sau khi chế tạo, màng ZnO xốp được nung ở nhiệt độ 500°C trong 3 giờ để tăng cường hàm lượng O_2 cho màng ZnO. Sau đó, sử dụng phương pháp phun xạ magnetron DC để biến tính Ag lên đế ZnO với điều kiện dòng 15mA, trong 60 giây; ủ nhiệt 400°C trong môi trường Ar trong 15 phút, áp suất 10^{-3} torr. Các đế SERS ZnO/Ag được nhỏ Rhodamine 6G với nồng độ 10^{-5} M và kiểm tra hiệu ứng SERS.

Cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt và tính chất quang của mẫu ZnO, ZnO/Ag được xác định bằng máy nhiễu xạ tia X (XRD) (Bruker D8 Advance), kính hiển vi điện tử quét SEM (Hitachi 4700) - EDS mapping, tính chất quang của đế SERS được đo bằng thiết bị quang phổ hấp thụ UV-Vis (Model PB - 10, power 200W, Taiwan). Tín hiệu Raman của các mẫu ZnO và ZnO/Ag sau khi được nhỏ một lượng 50 μ L dung dịch Rhodamine 6G được ghi bằng máy quang phổ kế Raman (Micro-Raman) với laser kích thích có bước sóng 532 nm.

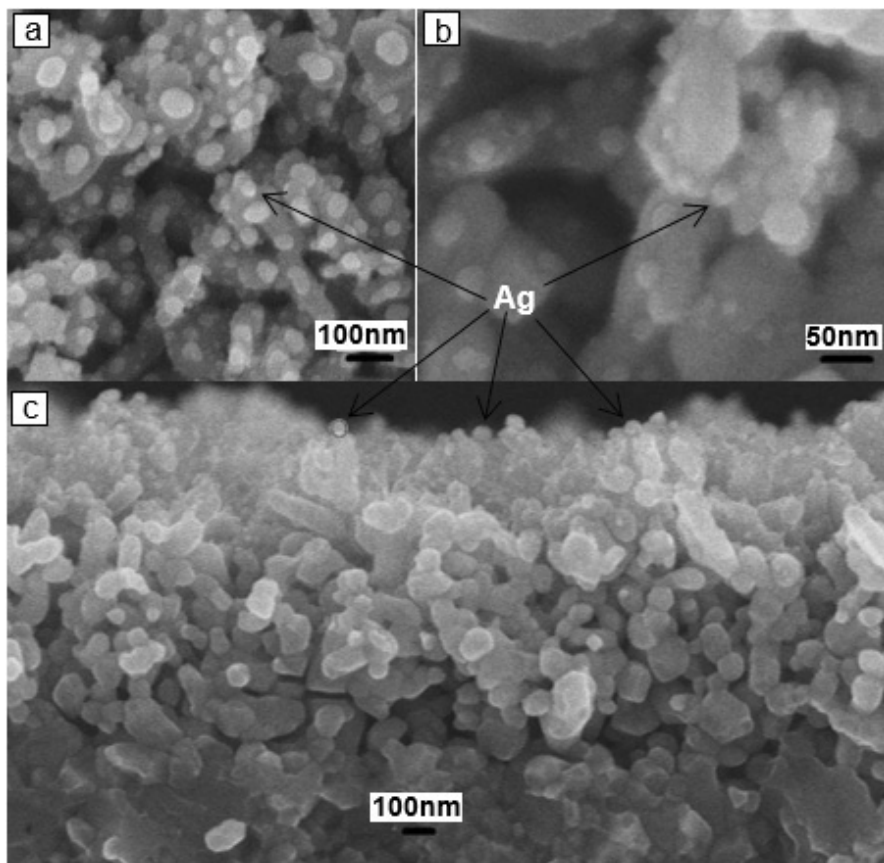
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Sau khi chế tạo màng mỏng ZnO bằng phương pháp phún xạ magnetron DC với bia Zn, sau đó được nung nóng ở nhiệt độ 500°C trong 3 giờ. Kết quả chụp ảnh SEM bề mặt cho thấy các màng ZnO chế tạo khá xốp, độ lồi lõm phân bố đồng đều trên mặt đế (hình 1).



Hình 1. Ảnh SEM bề mặt màng ZnO xốp được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron DC

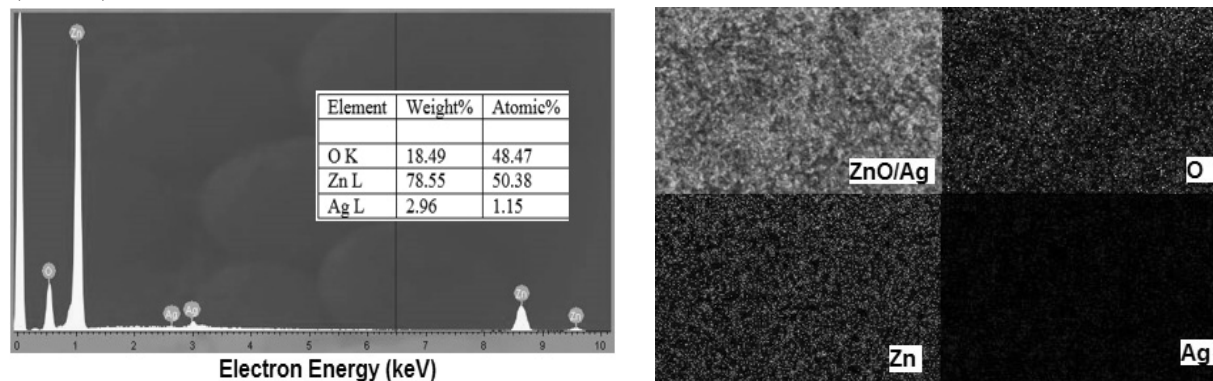
Sau đó, chúng tôi đã biến tính nano Ag lên màng ZnO để tạo thành các đế SERS. Kết quả ảnh SEM bề mặt của ZnO/Ag cho thấy lớp Ag phân bố khá đều trên bề mặt ZnO, bề dày lớp Ag khá mỏng và kết tụ thành hạt có đường kính khoảng < 50 nm hình 2 (a, b). Ảnh SEM cắt lớp cũng cho thấy các hạt Ag có kích thước nhỏ hơn 50 nm bám trên bề mặt ZnO (hình 2c).



Hình 2. Ảnh SEM bề mặt (a,b) và SEM cắt lớp đế SERS ZnO/Ag (c) được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron DC

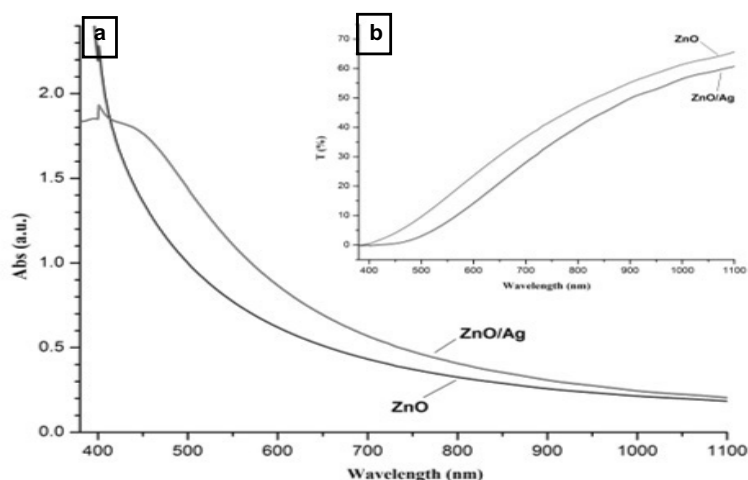


Ngoài việc chụp ảnh SEM chúng tôi cũng đã tiến hành phân tích hàm lượng các nguyên tố trên các đế SERS bằng phương pháp EDS. Các kết quả đều cho thấy rõ sự có mặt của Ag trên các đế SERS. Hình EDS Mapping chứng tỏ nano Ag được phân bố đều trên bề mặt đế SERS (hình 3).



Hình 3. Ảnh EDS của đế SERS ZnO/Ag được chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron DC. Ảnh UV-Vis cho phép xác định tính chất quang của đế SERS và màng ZnO xốp

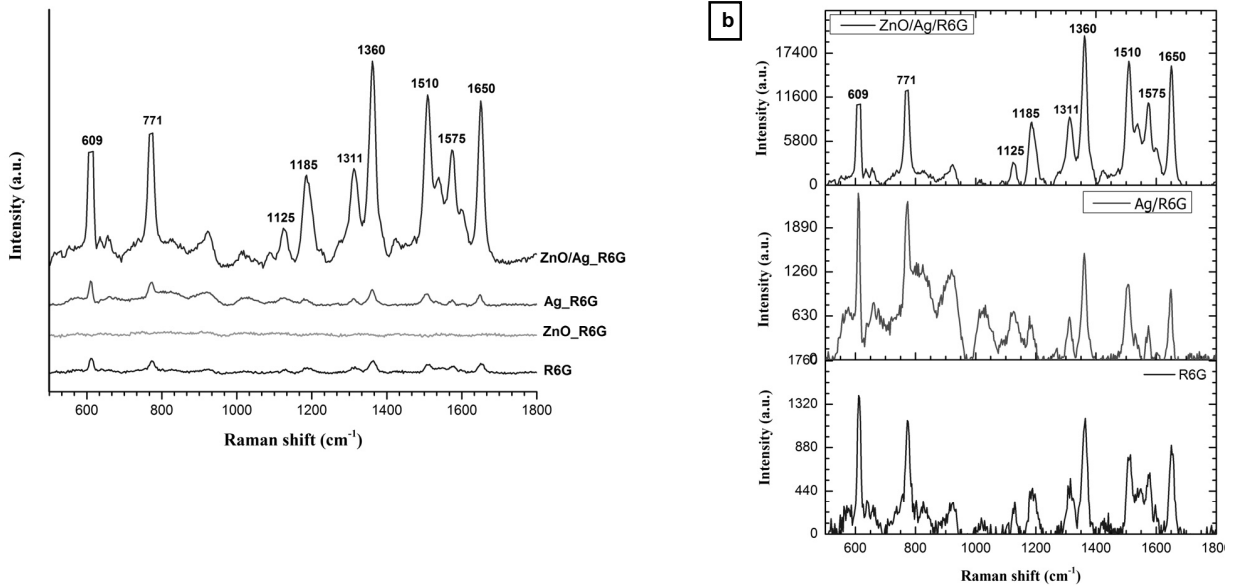
Hình 4a cho thấy màng ZnO có bờ hấp thụ khoảng 400 nm, trong khi đó đế SERS hấp thụ ánh sáng khả kiến mạnh hơn màng ZnO, đỉnh hấp thụ ở vùng bước sóng 400 - 412 nm, đặc trưng của nano Ag, và bờ hấp thụ của đế SERS dịch về bước sóng dài.



Hình 4. Phổ hấp thụ (a) và phổ truyền qua (b) của ZnO và ZnO/Ag được chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron DC

Sau khi chế tạo thành công đế SERS ZnO/Ag, chúng tôi tiến hành khảo sát sự tăng cường tín hiệu SERS của đế ZnO/Ag, chất được dùng để thử là Rhodamine 6G.

Để so sánh độ khuếch đại, chúng tôi tiến hành đo phổ Raman của Rhodamine 6G nồng độ 1 M trên đế thủy tinh trần, Rhodamine 6G nồng độ thấp 10^{-5} M trên đế ZnO, đế Ag và đế SERS ZnO/Ag. Kết quả trên hình 5 cho thấy đối với đế thủy tinh trần, tín hiệu Raman chỉ thu được Rhodamine 6G ở nồng độ cao. Đối với đế ZnO, không thu được tín hiệu Raman ở nồng độ 10^{-5} M. Đối với màng Ag thì đã khuếch đại được tín hiệu với nồng độ thấp 10^{-5} M. Đế SERS với sự kết hợp của màng bán dẫn ZnO và nano Ag đã cho tín hiệu Raman khá tốt ở nồng độ thấp 10^{-5} M. Các đỉnh phổ đặc trưng của Rhodamine 6G tại 609 cm^{-1} , 771 cm^{-1} , 1125 cm^{-1} , 1185 cm^{-1} , 1311 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 1575 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} (Hình 5a).



Hình 5.

- a) So sánh cường độ bức xạ Raman của Rhodamine 6G trên đế thủy tinh trần (1M), đế ZnO (10^{-5} M), đế Ag (10^{-5} M) và đế SERS ZnO/Ag (10^{-5} M)
- b) Cường độ bức xạ Raman của Rhodamine 6G trên đế thủy tinh trần (1M), đế Ag (10^{-5} M) và đế SERS ZnO/Ag (10^{-5} M) được sử dụng để tính hệ số EF

Để đánh giá hiệu quả của đế SERS ZnO/Ag được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron DC, chúng tôi tính chỉ số tăng cường Raman (Enhancement Factor-EF) theo công thức [2]:

$$EF = \frac{I_{sers}/C_{sers}}{I_{base}/C_{base}}$$

Trong đó I_{SERS} và I_{base} lần lượt là cường độ Raman của một đỉnh tín hiệu của phân tử Rhodamine 6G khi có đế SERS và khi không có đế SERS, C_{SERS} và C_{base} tương ứng là nồng độ của Rhodamine 6G trên bề mặt đế SERS và nồng độ chuẩn của Rhodamine 6G khi không có đế SERS. Trong trường hợp này chúng tôi chọn đỉnh ở 1360 cm^{-1} để tính EF.

Dựa vào hình 5b để tính chỉ số tăng cường EF đối với đế Ag là 10^5 còn đối với đế SERS ZnO/Ag là 2.10^6 . Kết quả cho thấy đế SERS đã làm tăng cường độ tín hiệu Raman gấp hơn 20 lần so với đế Ag. Như vậy chúng ta thấy, đế SERS ZnO/Ag kết hợp với phương pháp quang phổ Raman vừa có thể phát hiện (định tính) các loại hóa chất qua các đỉnh phổ Raman đặc trưng của chúng, vừa có thể định lượng phát hiện nồng độ hóa chất rất nhỏ. Chúng ta hoàn toàn có thể sử dụng đế SERS ZnO/Ag để phân tích nhiều loại hóa chất khác với nồng độ thấp khoảng ppm, chẳng hạn như các loại hợp chất bảo vệ thực vật còn tồn dư trong các loại trái cây sau thu hoạch như Cartap, Abamectin...

4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo được đế SERS ZnO/Ag bằng phương pháp phún xạ magnetron DC nhằm phát hiện ra các hóa chất tồn dư (Rhodamine) với nồng độ rất nhỏ có trong thuốc bảo vệ thực vật hoặc nhuộm màu thực phẩm. Kết quả thu được cho thấy hình thái cấu trúc của các hạt Ag bám dính và phân bố đều trên bề mặt lớp màng ZnO xốp và hệ số tăng cường tín hiệu Raman lên đến 2.10^6 lần. Trong công nghệ SERS, chỉ số EF ở đây được đánh giá khá tốt. Đế SERS



ZnO/Ag được sử dụng như bộ cảm biến (sensor) ngoài việc phát hiện ra Rhodamine 6G còn phát hiện được các chất khác như hoạt chất Abamectin hay Cartap có trong thuốc trừ sâu sinh học thế hệ mới. Với kết quả bước đầu này, chúng tôi sẽ tiến hành lấy 30 mẫu thực phẩm (ruốc, ớt, hạt dưa) và ứng dụng để SERS ZnO/Ag bằng phương pháp phun xạ magnetron DC nhằm phát hiện Rhodamin 6G.

Lời cảm ơn: Nhóm nghiên cứu chân thành cảm ơn sự tài trợ của đề tài Khoa học và Công Nghệ Độc lập Cấp Quốc Gia 2019, mã số: ĐTDL.CN-04/19.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Huỳnh Thành Đạt, (2004), “Quang phổ Raman”, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh, 25.
2. Eric Le Ru, Pablo Etchegoin, (2009), “Principles of surface Enhanced Raman Spectroscopy”, Elsevier Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK, Ch1, 4.
3. Haibin Tang, Guowen Meng, Qing Huang, Zhuo Zhang, Zhulin Huang, and Chuhong Zhu, (2012), “Arrays of Cone-Shaped ZnO Nanorods Decorated with Ag Nanoparticles as 3D Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates for Rapid Detection of Trace Polychlorinated Biphenyls”, 2012, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Adv. Funct. Mater, 22, 218 - 224.
4. Javier Garcia Martinez (2018), “Plasmonic Materials. Light-controlled nanomaterials are revolutionizing sensor technology”, *Article Scientific American Arabic*.
5. Lili Yang, Yong Yang, Yunfeng Ma, Shuai Li, Yuquan Wei, Zhengren Huang and Nguyen Viet Long, (2017), “Fabrication of Semiconductor ZnO Nanostructures for Versatile SERS Application”, *Nanomaterials*, 7, 398; doi:10.3390/nano7110398.
6. Monika Kwoka, Barbara Lyson-Sypien, Anna Kulis, Monika Maslyk, Michal Adam Borysiewicz, Eliana Kaminska and Jacek Szuber, 2018, “Surface Properties of Nanostructured, Porous ZnO Thin Films Prepared by Direct Current Reactive Magnetron Sputtering”, *Materials*, 11, 131.
7. Marco Laurenti and Valentina Cauda, (2018), “Porous Zinc Oxide Thin Films: Synthesis Approaches and Applications”, *Coatings* 2018, 8, 67.
8. Maosen Yang, Jing Yu, Fengcai Lei, Hang Zhou, Yisheng Wei, Baoyuan Man, Chao Zhang, Chonghui Li, Junfeng Ren, Xiaobo Yuan, (2017), “Synthesis of low-cost 3D-porous ZnO/Ag SERS-active substrate with ultrasensitive and repeatable detectability”, *Sensors and Actuators B*. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.197>.
9. Yanjun Liu, Chunxiang Xu, Junfeng Lu, Zhu Zhu, Qiuxiang Zhu, A. Gowri Manohari, Zengliang Shi, (2017), “Template-free Synthesis of Porous ZnO/Ag Microspheres as Recyclable and Ultra-sensitive SERS Substrates”, *APSUSC* 36763.
10. Sanghwa Lee and Jun Ki Kim, (2019), “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Based on ZnO Nanorods for Biological Applications”. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.84265>.

Summary**FABRICATION OF SURFACE-ENHANCED RAMAN SCATTERING - SERS
ZnO NANOSTRUCTURED/ NANO Ag FOR RHODAMINE 6G DETECTION**

**Huyen Le Thi Minh¹, Giang Nguyen Huong², Tuan Dao Anh³, Tuan Pham Tran³ Uy
Vu Hoang³, Viet Nguyen Hoang³, Hung Le Vu Tuan³**

¹*Faculty of Fundamental Sciences, University of Medicine and Pharmacy in Ho Chi Minh City*

²*Ho Chi Minh City Center for the Quality Control of Food, Drug and Cosmetics, Food Safety Management Authority of Ho Chi Minh City*

³*Faculty of Physics - Engineering Physics, University of Sciences, National University Ho Chi Minh City*

In recent years, scientists have been focusing on ways to enhance Raman signals by surface plasmon resonance effect - SERS. This method allows detections of trace pesticide residues, because it helps identifying molecules at very low concentrations without destroying or discoloring samples. Therefore, the SERS method opens a new step in the study of physics, materials science, medical diagnostics, identification of new drugs, etc. In this study, nanostructured ZnO material were manufactured by DC magnetron sputtering method. The Ag nanoparticles were, then, modified on ZnO surface by DC magnetron sputtering method. The material was proved to be able to improve the detection of Rhodamine 6G reagent at trace levels. The enhancement factor of SERS was of more than 10^6 .

Keywords: SERS, Rhodamine 6G, DC magnetron sputtering method, nano Ag, ZnO.