

Chế tạo và khảo sát khả năng tăng cường tín hiệu Raman của đế Silic cấu trúc kim tự tháp/nano bạc

Đậu Trần Ánh Nguyệt^{1,2*}, Văn Võ Kim Hiếu^{1,2}

Trần Thị Thanh Vân^{1,2}, Huỳnh Nguyễn Thanh Luận^{1,2*}

¹Khoa Khoa học và Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

(Ngày đến tòa soạn: 03/11/2020 ; Ngày chấp nhận đăng: 08/02/2021)

Tóm tắt

Đế Silic có cấu trúc kim tự tháp được chế tạo thành công bằng phương pháp ăn mòn hóa học. Mật độ kim tự tháp trên bề mặt đế dày, kích thước trung bình khoảng 1 - 3 μm với các thông số chế tạo tối ưu như nhiệt độ ăn mòn ở 70°C, thời gian ăn mòn là 5 phút, nồng độ dung dịch KOH là 3 M và nồng độ dung dịch isopropyl alcohol là 1 M. Sau đó, lớp nano bạc (bề dày 20 nm) được phủ lên bề mặt đế Silic cấu trúc kim tự tháp bằng phương pháp phun xạ để tăng cường tín hiệu tán xạ Raman bề mặt (SERS). Kết quả cho thấy, đế Silic cấu trúc kim tự tháp/nano Ag cho hiệu ứng tăng cường tín hiệu Raman phát hiện được chất màu Rhoamine 6G trong thực phẩm ở nồng độ thấp (10^{-6} M) và có hệ số tăng cường là $9,7 \times 10^2$.

Từ khóa: Ag@PSi, đế Silic, PSi, Raman, SERS.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

An toàn vệ sinh thực phẩm đang là vấn đề thiết yếu được cả xã hội quan tâm. Có nhiều phương pháp khác nhau đã được sử dụng trong việc đánh giá hàm lượng các chất trong các mẫu thực phẩm, gồm có phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (AAS), phương pháp quang phổ UV-Vis, phương pháp phân tích phổ hồng ngoại (FT-IR),... Trong đó, phương pháp phân tích quang phổ Raman đã và đang trở thành một công cụ quan trọng nhờ những thông tin về dao động phân tử, được xem như dấu vân tay của các phân tử mà nó có thể cung cấp, dựa trên cơ sở các thông tin về tần số dao động phân tử. Tuy nhiên, hạn chế của phương pháp này là tín hiệu phổ yếu và khó phát hiện khi các mẫu có nồng độ cần phân tích thấp. Từ đó, hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) ra đời và đây được xem như phương pháp quang phổ mới khắc phục những hạn chế trên. Phương pháp SERS giúp cho tín hiệu tán xạ được tăng cường lên nhiều lần ($10^6 - 10^{14}$ lần) do phương pháp này có độ nhạy rất cao. Nguyên lý của phương pháp là sử dụng các loại đế có thể cộng hưởng tần số với ánh sáng laser kích thích, từ đó làm tăng cường độ tín hiệu tán xạ của mẫu cần phân tích [1-5].

Đế Silic cấu trúc kim tự tháp (3D Si) có diện tích tán xạ lớn và ánh sáng laser tới có thể tạo ra dao động hiệu quả trong các thành của kim tự tháp, nhờ đó tăng cường được độ nhạy của đế SERS. Ngoài ra, với cấu trúc các dây kim tự tháp sắp xếp có trật tự và riêng biệt nhau, nhờ đó bề mặt đế đồng nhất. Nhờ các ưu điểm nổi bật này, các nhà khoa học đã sử dụng cấu trúc 3D Si kết hợp với các hạt nano bạc để tạo ra các đế SERS có hệ số tăng cường (EF) $> 10^6$, độ bền và

*Điện thoại: 0907786675

Email: dtanguyet@hcmus.edu.vn

*Điện thoại: 0919596869

Email: hntluan@hcmus.edu.vn

tuổi thọ cao [1-2, 5-8]. Trong nghiên cứu này, để Silic cấu trúc kim tự tháp được chế tạo bằng phương pháp ăn mòn ướt, bề mặt để được phủ một lớp nano Ag bằng phương pháp phun xạ nhằm mục đích tăng cường tín hiệu Raman trong việc phát hiện chất màu Rhodamine 6G, một chất màu được trộn trái phép trong thực phẩm [6-11]. Trong quá trình chế biến thực phẩm, để tạo cho thực phẩm màu sắc đẹp, bắt mắt, người ta sử dụng phẩm màu công nghiệp. Phẩm màu công nghiệp nói chung, Rhodamine 6G nói riêng đều độc hại, bị cấm sử dụng trong thực phẩm vì khó phân hủy. Tùy từng cơ thể mà ảnh hưởng đến gan, thận hoặc tồn dư lâu ngày gây độc hại đến cơ thể con người, đặc biệt có thể gây ung thư. Phẩm màu thực phẩm và tự nhiên có độ bền kém hơn, lại đắt hơn phẩm màu công nghiệp. Vì vậy việc nghiên cứu xác định hàm lượng của các Rhodamine 6G, một thành phần của phẩm nhuộm trong thực phẩm là vấn đề cần thiết đối với sức khỏe cộng đồng.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

Các vật liệu được sử dụng trong nghiên cứu gồm: đế Silic của Hàn Quốc; acetone (CH_3COCH_3 99%) của Ấn Độ; isopropyl alcohol (IPA 99,8%), kali hydroxide (KOH) và acid chlorhydric (HCl 37%) của Merck - Đức; hydroperoxide (H_2O_2), acid fluorohydric (HF 43%) và methanol (CH_3OH 99%) của Trung Quốc; rhodamine 6G (R6G 99%) của Sigma và một số hóa chất khác trong phòng thí nghiệm.

2.2. Quy trình tạo đế Silic cấu trúc kim tự tháp/nano bạc

2.2.1. Tạo đế Silic cấu trúc kim tự tháp (PSi) bằng phương pháp ăn mòn hóa học

Đầu tiên, chuẩn bị đế Silic đơn tinh thể loại p, định hướng (100) và kích thước $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$. Làm sạch đế lần lượt với acetone, IPA và nước khử ion (DI) trong bể siêu âm mỗi lần 5 phút, ở 500°C . Sau đó, ngâm lần lượt trong các dung dịch: dung dịch HCl : H_2O_2 : H_2O (1:1:8, v/v/v), dung dịch HF 0,2%, dung dịch IPA và DI khoảng 10 giây rồi làm khô đế bằng khí N_2 . Tiếp theo, ăn mòn đế Silic trong dung dịch (KOH + IPA) ở nhiệt độ và thời gian thích hợp. Cuối cùng, rửa lại đế với DI và làm khô bằng khí N_2 .

2.2.2. Tạo lớp phủ nano bạc trên đế Silic cấu trúc kim tự tháp bằng phương pháp phun xạ

Phun xạ màng bạc có độ dày 20 nm lên đế PSi và đế Silic với dòng điện 1 chiều 15 mA, lưu lượng khí argon là 5 sccm và tốc độ phun xạ là $0,2\text{ \AA/s}$, thời gian phun xạ là 7 phút.

2.3. Phương pháp phân tích

Phân tích cấu trúc tinh thể bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Mẫu được ghi trên máy SIEMENS D5000 (Bruker, Đức) với thế 40 kV, dòng 40 mA. Khảo sát hình thái bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét FESEM S4800 (Hitachi, Nhật) với thế gia tốc 10 kV.

Phân tích phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) được thực hiện trên hệ LABRAM HR EVOLUTION (Horaba, Nhật Bản); chất phân tích là chất màu Rhodamine (R6G) với công thức phân tử là $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

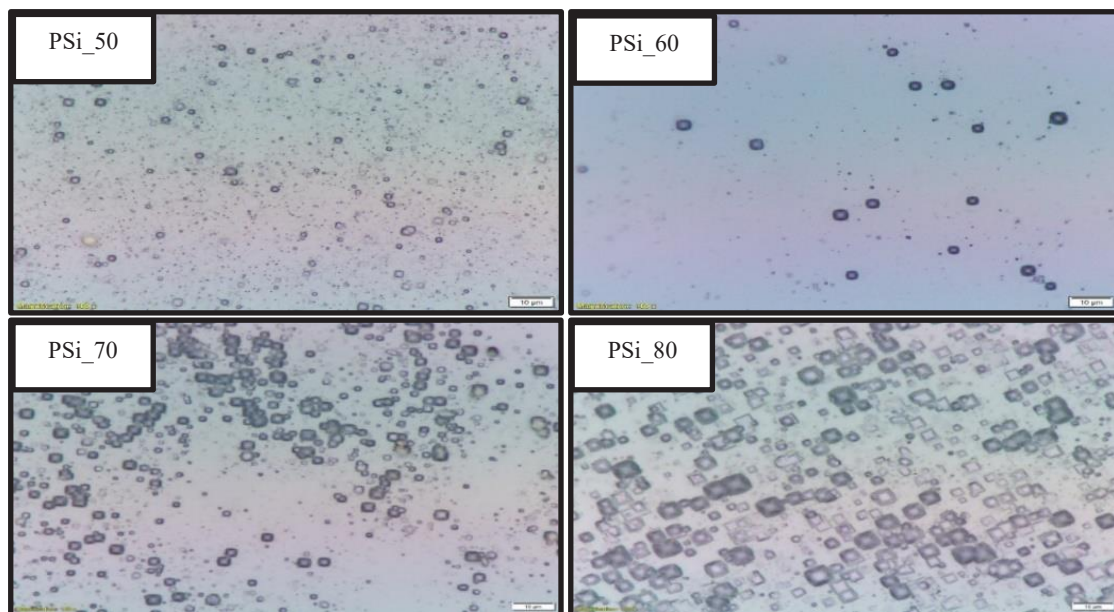
3.1. Khảo sát ảnh hưởng các thông số chế tạo lên cấu trúc kim tự tháp

Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của các thông số chế tạo như nhiệt độ ăn mòn, thời gian

ăn mòn, nồng độ dung dịch KOH và nồng độ dung dịch IPA được khảo sát với quy ước tên mẫu là PSi_nhiệt độ_thời gian_nồng độ KOH_nồng độ IPA (ví dụ: mẫu PSi_70_5_3_1 nghĩa là mẫu được chế tạo ở nhiệt độ ăn mòn là 70°C, thời gian ăn mòn là 5 phút, nồng độ dung dịch KOH là 3 M và nồng độ dung dịch IPA là 1 M).

3.1.1. Khảo sát nhiệt độ ăn mòn

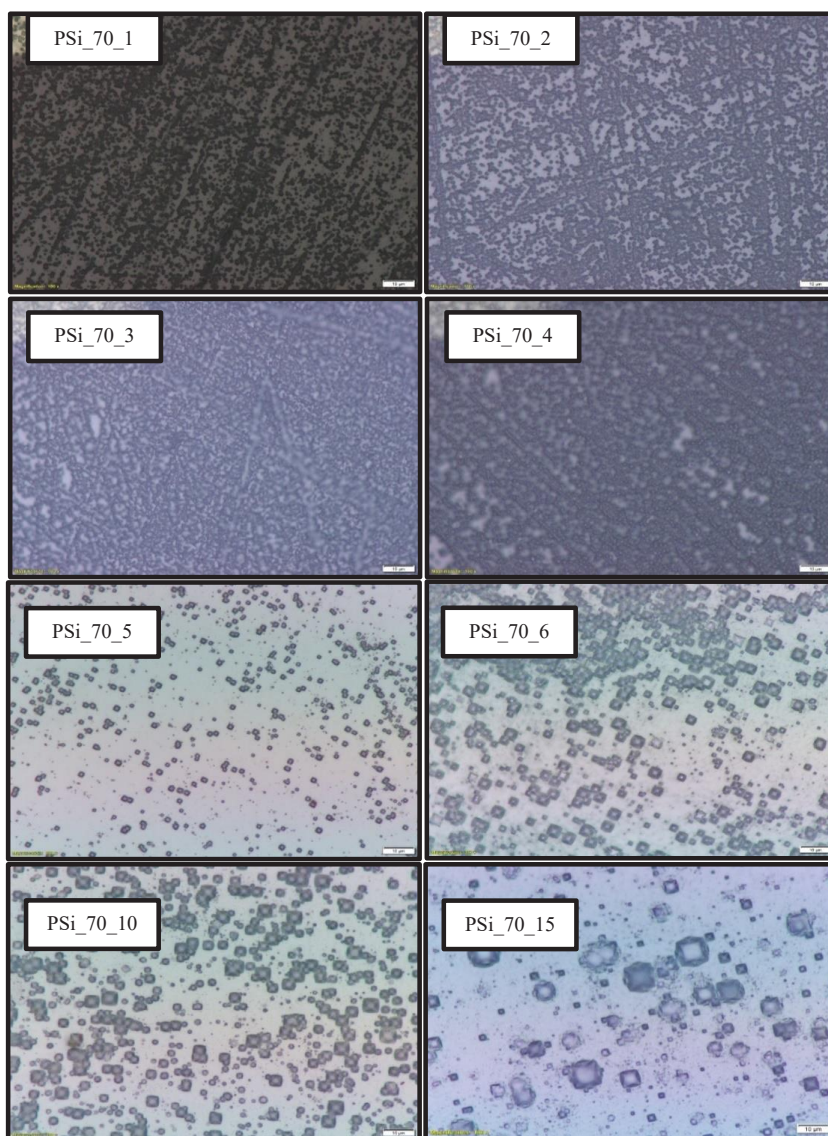
Các mẫu PSi trong cùng điều kiện thí nghiệm như nhau, lần lượt thay đổi nhiệt độ ăn mòn từ 50°C đến 80°C. Ảnh kính hiển vi quang học (OM) của các mẫu PSi_50, PSi_60, PSi_70 và PSi_80 (Hình 1) cho thấy nhiệt độ ăn mòn càng tăng thì mật độ kim tự tháp hình thành trên đế càng nhiều, kích thước kim tự tháp càng lớn (mẫu PSi_50 có kích thước khoảng 1 μm , mẫu PSi_60 có kích thước khoảng 1 - 3 μm , mẫu PSi_70 có kích thước khoảng 3 μm và mẫu PSi_80 có kích thước khoảng 5 - 6 μm). Tuy nhiên, một số kim tự tháp của mẫu PSi_80 có đỉnh chóp bị bầu đi, bởi vì nhiệt độ quá lớn sẽ phá hủy cấu trúc của kim tự tháp. Do đó, để đảm bảo mật độ, kích thước và hình dạng của kim tự tháp trên đế thì mẫu PSi_70 ở nhiệt độ ăn mòn 70°C đã được lựa chọn.



Hình 1. Ảnh OM của mẫu PSi_50, PSi_60, PSi_70 và PSi_80 ở thang đo 10 μm

3.1.2. Khảo sát thời gian ăn mòn

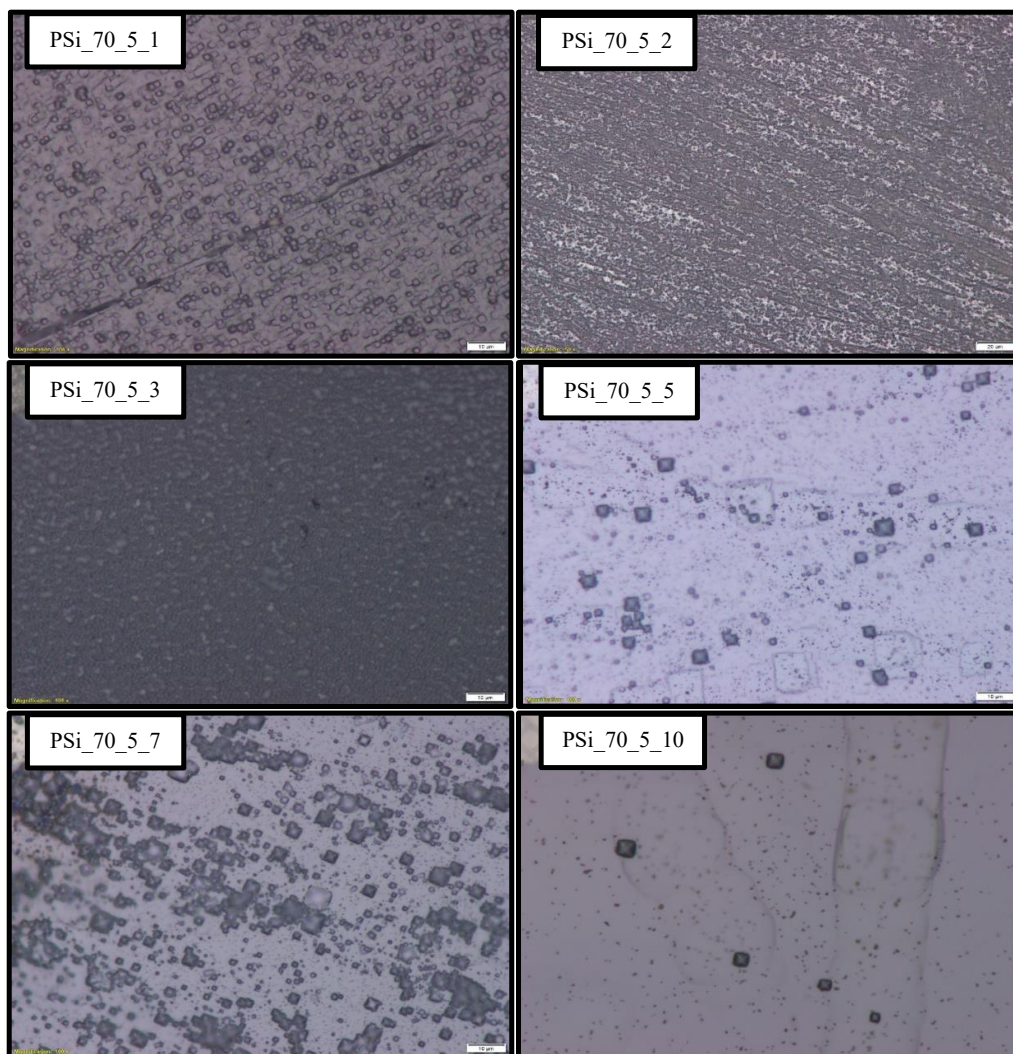
Các mẫu PSi_70 (nhiệt độ ăn mòn ở 70°C) trong cùng điều kiện thí nghiệm như nhau, lần lượt thay đổi thời gian ăn mòn từ 1 phút đến 15 phút. Ảnh OM của các mẫu PSi_70_1, PSi_70_2, PSi_70_3, PSi_70_4, PSi_70_5, PSi_70_6, PSi_70_10, PSi_70_15 tương ứng với thời gian ăn mòn lần lượt là 1 phút, 2 phút, 3 phút, 4 phút, 5 phút, 6 phút, 10 phút và 15 phút (Hình 2) cho thấy, thời gian ăn mòn ảnh hưởng đến kích thước, hình dạng và mật độ của kim tự tháp trên đế. Với thời gian ăn mòn từ 1 phút đến 4 phút, kích thước kim tự tháp chưa đồng đều (khoảng 1 - 2 μm), mật độ ít. Với thời gian ăn mòn từ 6 phút đến 15 phút, kích thước kim tự tháp tăng dần nhưng mật độ giảm dần. Tuy nhiên, đối với mẫu PSi_70_5 tương ứng với thời gian ăn mòn là 5 phút, kích thước trung bình của các kim tự tháp tương đối đồng đều (khoảng 2 μm), mật độ khá dày đặc. Như vậy, chúng tôi chọn mẫu PSi_70_5 là tối ưu.



Hình 2. Ảnh OM của các mẫu Psi_70 với thời gian ăn mòn khác nhau ở thang đo 10 μm

3.1.3. Khảo sát nồng độ dung dịch KOH

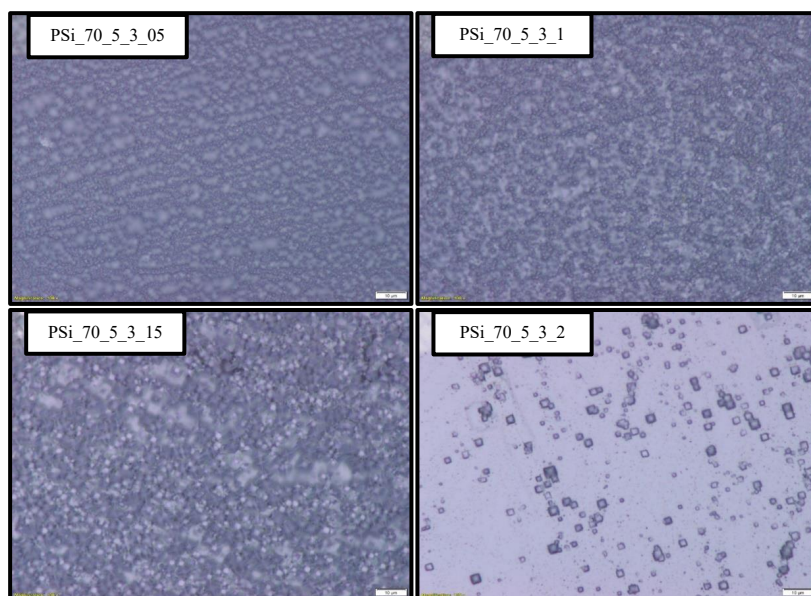
Các mẫu P*Si*_70_5 (nhiệt độ ăn mòn ở 70°C, thời gian ăn mòn là 5 phút) lần lượt thay đổi nồng độ dung dịch KOH là 1 M, 2 M, 3 M, 7 M và 10 M. Ảnh OM của các mẫu P*Si*_70_5_1, P*Si*_70_5_2, P*Si*_70_5_3, P*Si*_70_5_5, P*Si*_70_5_7 và P*Si*_70_5_10 tương ứng lần lượt với nồng độ dung dịch KOH 1 M, 2 M, 3 M, 5 M, 7 M và 10 M (Hình 3) cho thấy, nồng độ dung dịch KOH ảnh hưởng đến tốc độ ăn mòn, mật độ và kích thước của kim tự tháp và tốc độ ăn mòn. Đối với nồng độ dung dịch KOH 1 M và 2 M, mật độ các kim tự tháp ít là do nồng độ dung dịch KOH thấp, không đủ để xảy ra phản ứng ở tất cả các vị trí. Đối với nồng độ dung dịch KOH 5 M, 7 M và 10 M thì các kim tự tháp có kích thước lớn, không đồng đều, một số kim tự tháp bị mất đi đỉnh nhọn, chỉ còn lại phần chân đế và mật độ ít là do nồng độ dung dịch quá cao nên tốc độ ăn mòn nhanh dẫn đến phá hủy cấu trúc kim tự tháp [12]. Tuy nhiên, đối với nồng độ dung dịch KOH 3 M thì kích thước kim tự tháp tương đối đồng đều, mật độ dày đặc. Do đó, mẫu P*Si*_70_5_3 tương ứng nồng độ dung dịch KOH 3 M là tối ưu nhất.



Hình 3. Ảnh OM của các mẫu PSi_{70_5} với nồng độ dung dịch KOH khác nhau ở thang đo 10 μm

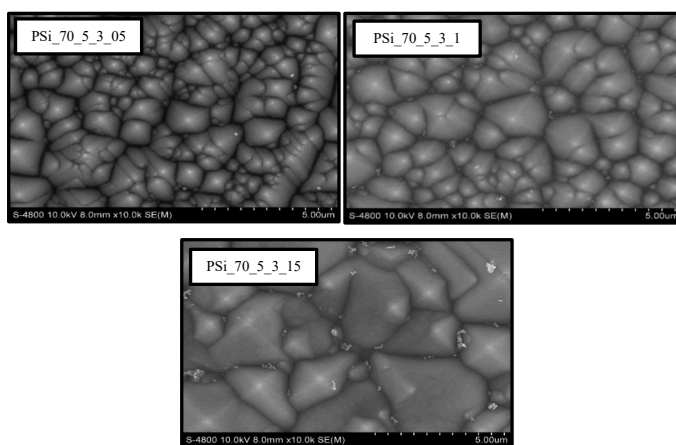
3.1.4. Khảo sát nồng độ dung dịch IPA

Các mẫu PSi_{70_5_3} (ứng với nhiệt độ ăn mòn ở 70°C, thời gian ăn mòn là 5 phút, nồng độ dung dịch KOH là 3 M) được khảo sát cấu trúc bằng cách thay đổi nồng độ dung dịch IPA là 0,5 M; 1 M; 1,5 M và 2 M. Dung dịch IPA không tham gia vào quá trình ăn mòn nhưng nó ảnh hưởng mạnh đến kết quả ăn mòn, nó được coi là một “chất phụ gia” trong dung dịch ăn mòn. Độ gồ ghề của bề mặt phụ thuộc vào nồng độ dung dịch IPA bởi vì nó có thể cải thiện độ ẩm của bề mặt Si giúp các ion OH⁻ tương tác dễ dàng với bề mặt, đồng thời hỗ trợ quá trình ăn mòn theo hướng của tinh thể và kiểm soát tốc độ ăn mòn bằng cách ngăn chặn phản ứng nổ giữa bề mặt Si và các ion OH⁻ [13-14]. Ảnh OM của các mẫu PSi_{70_5_3_05}, PSi_{70_5_3_1}, PSi_{70_5_3_15} và PSi_{70_5_3_2} (Hình 4) cho thấy nồng độ dung dịch IPA ảnh hưởng đến cấu trúc và mật độ kim tự tháp trên bề mặt đế. Đối với mẫu có nồng độ dung dịch IPA là 0,5M và 1M thì mật độ kim tự tháp xuất hiện dày đặc. Đối với mẫu có nồng độ dung dịch IPA là 1,5 M và 2 M thì mật độ kim tự tháp giảm. Điều này là do nồng độ dung dịch IPA quá cao nên tốc độ ăn mòn rất nhanh làm cho các kim tự tháp bị ăn mòn dần, dẫn đến mật độ kim tự tháp trên bề mặt đế giảm.



Hình 4. Ảnh OM của các mẫu P*Si*_{70_5_3} với nồng độ dung dịch IPA khác nhau ở thang đo 10 μ m

Bên cạnh đó, kết quả ảnh SEM của mẫu P*Si*_{70_5_3_05} tương ứng với nồng độ dung dịch IPA là 0,5 M (Hình 5) thu được các kim tự tháp có đỉnh nhọn, kích thước khoảng 1 - 3 μ m, mật độ kim tự tháp dày và nằm sát nhau. Mẫu P*Si*_{70_5_3_1} tương ứng với nồng độ dung dịch IPA là 1 M (Hình 5) các kim tự tháp thu được cũng có các đỉnh nhọn, mật độ dày và nằm sát nhau, nhưng kích thước kim tự tháp nhỏ hơn so với mẫu P*Si*_{70_5_3_05} (khoảng 1 - 2 μ m). Mẫu P*Si*_{70_5_3_15} tương ứng với nồng độ dung dịch IPA là 1,5 M (Hình 5) thì kim tự tháp thu được có mật độ dày, kích thước khoảng 2 - 5 μ m. Tuy nhiên vì tốc độ ăn mòn nhanh nên các kim tự tháp bị ăn mòn dần, có xu hướng bị dẹt đi, không giữ được hình dạng khối chóp. Như vậy, nồng độ dung dịch IPA ảnh hưởng đến tốc độ ăn mòn, kích thước và mật độ kim tự tháp trên đế. Tuy nhiên, nếu nồng độ dung dịch IPA quá cao so với mức bão hòa thì tốc độ ăn mòn sẽ nhanh dẫn đến phá hủy cấu trúc kim tự tháp, làm thay đổi hình thái khối chóp; nếu nồng độ dung dịch IPA quá thấp chưa đạt đến mức bão hòa thì dung dịch ăn mòn sẽ không tiếp xúc được với bề mặt đế để thực hiện phản ứng giữa Si với các ion OH⁻.

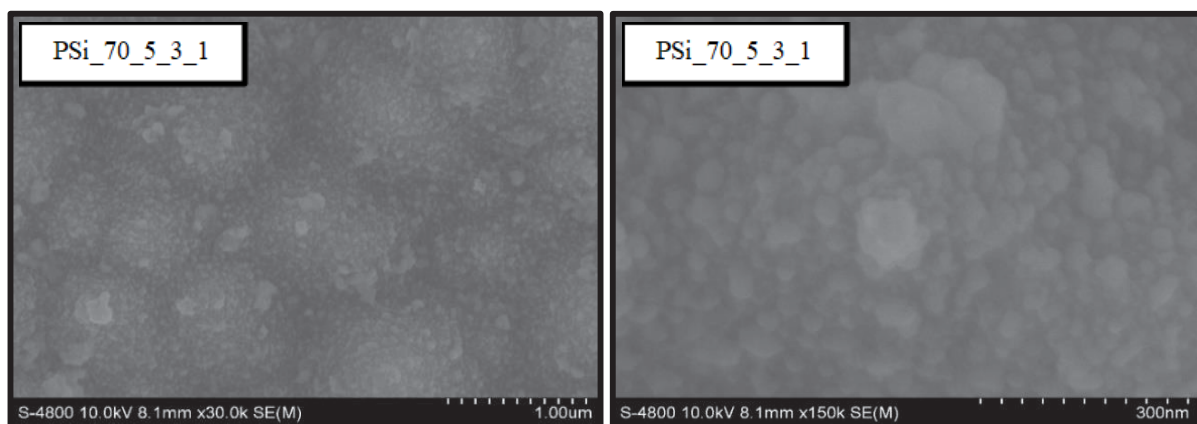


Hình 5. Ảnh SEM của mẫu P*Si*_{70_5_3_15}.

Từ các phân tích ảnh hưởng của nồng độ dung dịch KOH và dung dịch IPA có thể thấy rằng với nồng độ dung dịch KOH nhất định cần cho quá trình ăn mòn thì cần một lượng dung dịch IPA tương ứng để bảo đảm dung dịch ăn mòn đạt mức bão hòa, khi đó sẽ đảm bảo được các yếu tố mật độ, kích thước và hình thái của các kim tự tháp. Từ kết quả khảo sát các yếu tố ở trên, chúng tôi nhận thấy mẫu PSi_70_5_3_1 (nhiệt độ ăn mòn ở 70°C, thời gian ăn mòn là 5 phút, nồng độ dung dịch KOH là 3 M và nồng độ dung dịch IPA là 1 M) đáp ứng được các mục tiêu đặt ra về hình thái, mật độ và kích thước. Vì vậy, nhóm nghiên cứu tiếp tục sử dụng mẫu này để phủ các hạt nano bạc.

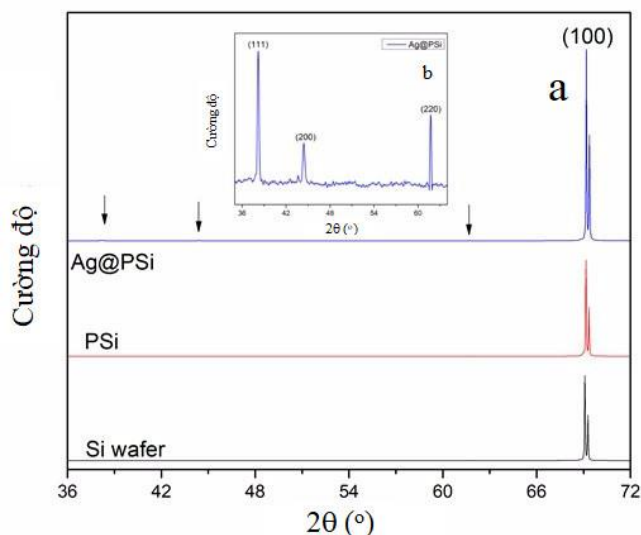
3.2. Khảo sát cấu trúc của đế kim tự tháp/nano bạc bằng phương pháp phun xạ

Ảnh SEM của mẫu PSi_70_5_3_1 (ứng với nhiệt độ ăn mòn ở 70°C, thời gian ăn mòn là 5 phút, nồng độ dung dịch KOH là 3 M và nồng độ dung dịch IPA là 1 M) phủ màng bạc dày 20 nm (Hình 6) cho thấy, các hạt nano bạc (AgNPs) có dạng hình cầu, kích thước khoảng 20 - 30 nm với khoảng cách giữa các hạt khoảng 15 - 25 nm, mật độ các hạt AgNPs dày, phân bố đồng đều trên toàn bộ kim tự tháp và ở các khe dưới chân. Kết quả này cho thấy các thông số chế tạo của quá trình phun xạ được nêu ở mục 2.2.2 là tối ưu.



Hình 6. Ảnh SEM của mẫu PSi_70_5_3_1 phủ màng bạc dày 20 nm ở thang đo 100 nm và 300 nm

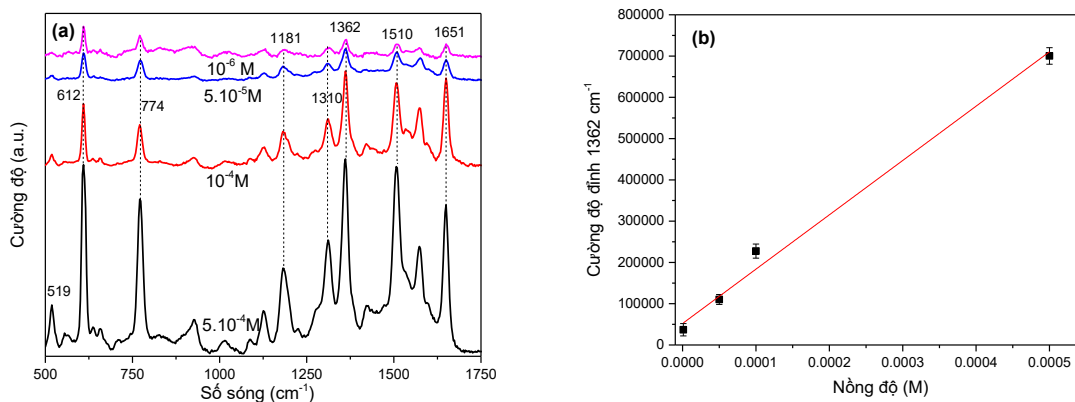
Giản đồ nhiễu xạ XRD của Si wafer, PSi và Ag@PSi (hình 7a) đều xuất hiện đỉnh đặc trưng của Si (100) ở góc $2\theta = 69.25^\circ$. Điều này cho thấy sau quá trình tạo đế PSi và tạo lớp phủ nano bạc thì vẫn không làm thay đổi cấu trúc của tinh thể Si ban đầu. Đối với giản đồ nhiễu xạ XRD của mẫu Ag@PSi thấy rằng có sự xuất hiện của 03 đỉnh nhiễu xạ ở các vị trí đặc trưng với 2θ là 38.2° , 44.3° , 64.5° lần lượt tương ứng với các họ mặt mạng (111), (200), (220) (Hình 7b). Bên cạnh đó, đỉnh nhiễu xạ tương ứng với mặt mạng (111) có cường độ mạnh nhất hay nói cách khác là hướng ưu tiên mọc tinh thể trong trường hợp này là hướng (111). Kết quả này đã chứng tỏ sự có mặt của Ag trên các đế PSi.



Hình 7. Giản đồ XRD của Si wafer, PSi và Ag@PSi (a) và giản đồ XRD của Ag@PSi được phóng to ở góc 2θ từ 36° đến 65° (b)

3.3. Đánh giá khả năng tăng cường tín hiệu Raman (SERS) của đế Ag@PSi

Để khảo sát khả năng tăng cường tín hiệu tán xạ bề mặt của Ag@PSi, nhóm nghiên cứu tiến hành đo SERS với chất phân tích R6G với các nồng độ thay đổi từ $5 \times 10^{-4}M$ đến $10^{-6}M$. Kết quả cho thấy, tất cả các phổ (Hình 8a) đều xuất hiện đỉnh đặc trưng của Si wafer ở 519 cm^{-1} và các đỉnh đặc trưng của R6G trong vùng $600 - 1.700\text{ cm}^{-1}$ bao gồm: đỉnh tại 612 cm^{-1} là dao động biến dạng trong mặt phẳng C-C-C; các đỉnh tại 774 cm^{-1} và 1.181 cm^{-1} tương ứng với dao động biến dạng của liên kết C-H ngoài mặt phẳng và trong mặt phẳng; các đỉnh tại 1.362 cm^{-1} , 1.510 cm^{-1} và 1.651 cm^{-1} là dao động kéo dãn của liên kết C-C và đỉnh tại 1.310 cm^{-1} là dao động kéo dãn của C-N. Đồng thời, khi nồng độ R6G giảm từ $5.10^{-4}M$ đến $10^{-6}M$ thì cường độ các đỉnh đặc trưng R6G giảm. Từ dữ liệu phổ Raman của các mẫu, chúng tôi tiến hành xây dựng đường chuẩn của cường độ đỉnh ở số sóng 1.362 cm^{-1} theo nồng độ R6G và kết quả được thể hiện ở Hình 8b. Trong khoảng nồng độ $5.10^{-4}M$ đến $10^{-6}M$, đường tuyến tính có hệ số tương quan $R^2 = 0,96$. Như vậy, nhóm nghiên cứu đã thành công trong việc chế tạo được đế SERS có khả năng phát hiện R6G ở nồng độ thấp ($10^{-6}M$).



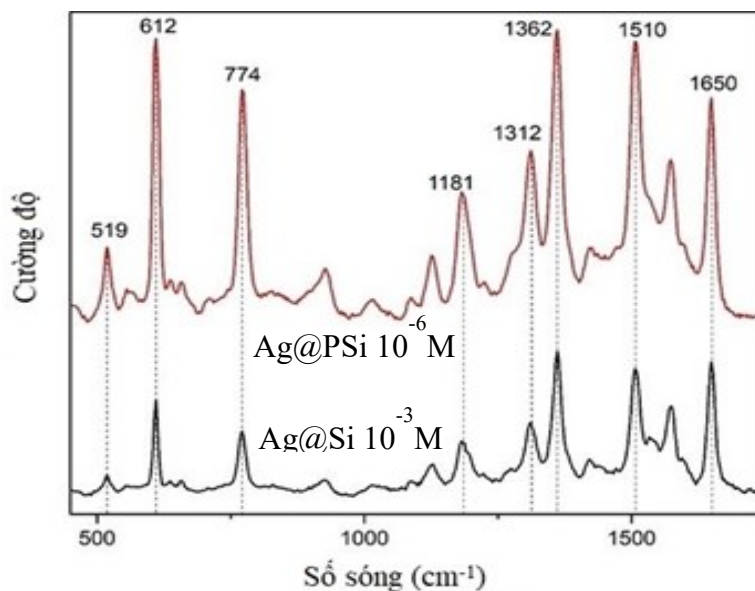
Hình 8. Phổ SERS của R6G với các nồng độ khác nhau trên đế Ag@PSi (a) và đường fit cường độ đỉnh 1.362 cm^{-1} theo nồng độ R6G (b)

3.4. Hệ số tăng cường tín hiệu (EF) của đế Ag@PSi

Để đánh giá khả năng tăng cường tín hiệu Raman đóng góp bởi cấu trúc kim tự tháp của đế Silic từ dữ liệu Raman của đế Ag@PSi so với đế của Ag trên Si phẳng chưa có cấu trúc kim tự tháp (đế thông thường Ag@Si), chúng tôi đã tính hệ số tăng cường (EF) tại đỉnh 1362 cm⁻¹ dựa vào công thức (1):

$$EF = \frac{I_{Ag@PSi} \cdot N_{Si}}{I_{Si} \cdot N_{Ag@PSi}}$$

Trong đó, $I_{Ag@PSi}$ và $I_{Ag@Si}$ lần lượt là cường độ đỉnh phổ đặc trưng của chất được hấp phụ trên đế SERS và đế thông thường; $N_{Ag@Si}$ và $N_{Ag@PSi}$ là số phân tử trong thể tích tán xạ của phép đo Raman trên đế (Si) và phép đo SERS. Hình 9 thể hiện phổ Raman của R6G trên đế Ag@Si và Ag@PSi ở các nồng độ tương ứng là 10⁻³ M và 10⁻⁶ M.



Hình 9. Phổ SERS của R6G trên đế Ag@Si và Ag@PSi.

Kết quả tính được hệ số tăng cường EF tại đỉnh phổ đặc trưng của R6G 1362 cm⁻¹ là 9,7 × 10². Điều này chứng tỏ các đế Ag@PSi có khả năng phát hiện R6G ở nồng độ thấp và cấu trúc kim tự tháp của Silic tăng cường tín hiệu tán xạ của đế SERS Ag@PSi lên khoảng 10³ lần.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã chế tạo thành công đế Silic có cấu trúc kim tự tháp đồng nhất trên bề mặt, kích thước từ 1 - 3 μm với các thông số tối ưu là nhiệt độ ăn mòn ở 70°C, thời gian ăn mòn là 5 phút, nồng độ dung dịch KOH là 3 M và nồng độ dung dịch IPA là 1 M. Đồng thời, chúng tôi đã tạo được lớp phủ hạt nano bạc có bề dày 20 nm lên đế Silic cấu trúc kim tự tháp bằng phương pháp phun xạ và cho hiệu ứng tăng cường tín hiệu Raman với dung dịch R6G ở nồng độ thấp (10⁻⁶ M) và cấu trúc kim tự tháp đã tăng cường tín hiệu Raman lên 9,7 × 10² lần.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, với mã số đề tài T2019 - 37.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. B. Sharma, R. R. Frontiera, A. I. Henry, E. Ringe and R. P. Van Duyne, "SERS: Materials, applications, and the future," *Materials Today*, vol. 15, no. 1-2, pp. 16-25, 2012.
- [2]. I. Rigo, M. Veres, L. Himics, S. Toth, A. Czitrovsky, A. Nagy and P. Furjes, "Comparative analysis of SERS substrates of different morphology," *Procedia Engineering*, vol. 168, pp. 371-374, 2016.
- [3]. A. M. Al-Husseini and B. Lahlouh, "Silicon pyramid structure as a reflectivity reduction mechanism," *Journal of Applied Sciences*, vol. 17, pp. 374-383, 2017.
- [4]. L. Sun, P. Chen and L. Lin, "Enhanced molecular spectroscopy via localized surface plasmon resonance," *Intech*, 2016.
- [5]. M. Kahraman, E. R. Mullen, A. Korkmaz and S. Wachsmann-Hogiu, "Fundamentals and applications of SERS-based bioanalytical sensing," *Nanophotonics*, vol. 6, no. 5, 2017.
- [6]. R. Nisticò, P. Rivolo, C. Novara and F. Giorgis, "New branched flower-like Ag nanostructures for SERS analysis," *Colloids and Surfaces A*, vol. 578, 2019.
- [7]. S. Jiang, J. Guo, C. Zhang, C. Li, M. Wang, Z. Li, S. Gao, P. Chen, H. Si and S. Xu, "A sensitive, uniform, reproducible and stable SERS substrate has been presented based on MoS₂@Ag nanoparticles@pyramidal silicon," *RSC Advances*, vol. 7, pp. 5764-5773, 2017.
- [8]. Z. Li, S. C. Xu, C. Zhang, X. Y. Liu, S. S. Gao, L. T. Hu, J. Guo, Y. Ma, S. Z. Jiang and H. P. Si, "High-performance SERS substrate based on hybrid structure of graphene oxide/AgNPs/Cu film@pyramid Si," *Scientific Reports*, 2016.
- [9]. A. Roy, A. Maiti, T. K. Chini and B. Satpati, "Annealing Induced Morphology of Silver Nanoparticles on Pyramidal Silicon Surface and Their Application to Surface Enhanced Raman Scattering," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, no. 39, 2017.
- [10]. I. T. Sugiarto, Isnaeni and K. Y. Putri, "Analysis of dual peak emission from Rhodamine 6G organic dyes using photoluminescence," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 817, 2017.
- [11]. C. Zhang, S. Z. Jiang, C. Yang, C. H. Li, Y. Y. Huo, X. Y. Liu, A. H. Liu, Q. Wei, S. S. Gao, X. G. Gao and B. Y. Man, "Gold@silver bimetal nanoparticles/pyramidal silicon 3D substrate with high reproducibility for high performance SERS," *Scientific Reports*, Article no. 6 : 25243, 2016.
- [12]. N. Ximello, H. Haverkamp and G. Hahn, "A new KOH-etch solution to produce a random pyramid texture on monocrystalline silicon at elevated process temperatures and shortened process times," *Materials Science*, pp. 1958 - 1960, 2009.
- [13]. I. Zubel, K. Rola and M. Kramkowska, "The effect of isopropyl alcohol concentration on the etching process of Si-substrates in KOH solutions," *Sensors and Actuators A Physical*, vol. 171, no. 2, pp. 436-445, 2011.
- [14]. Y. Wang, R. Luo, J. Ma and S. Q. Man, "Fabrication of the pyramidal microstructure on silicon substrate using KOH solution", *The 5th International Conference on Advanced Engineering Materials and Technology*, AEMT 2015, pp. 302-307, 2015.

Fabrication and study of Raman signal enhancement of pyramid/nano-Ag structured Silic substrate

Dau Tran Anh Nguyet^{1,2}, Van Vo Kim Hieu^{1,2}

Tran Thi Thanh Van^{1,2}, Huynh Nguyen Thanh Luan^{1,2}

¹Faculty of Material Science and Technology, University of Science, VNU-HCM, Vietnam

²Vietnam National University Ho Chi Minh City

Abstract

The pyramid-structured silicon substrate was successfully fabricated by a chemical corrosion method with an average thickness of about 1 - 3 μm with the optimal parameters such as corrosion temperature of 70°C, corrosion time of 5 min, concentration KOH of 3 M and isopropyl alcohol concentration of 1 M. After that, the silver nanoparticles layer (thickness 20 nm) was coated on the silicon substrate by a sputtering method to enhance the SERS signal. The results proved that the Pyramid/nano Ag structure silicon substrate showed the enhancement effect of Raman signal, and Rhodamine 6G pigment in food at low concentration (10^{-6} M) was detected and the enhancement factor was 9.7×10^2 .

Keywords: Ag@PSi, PSi, Raman, SERS, Silic substrate.