



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0032301

(51)⁷ G01N 21/65

(13) B

(21) 1-2019-03261

(22) 20/06/2019

(45) 25/06/2022 411

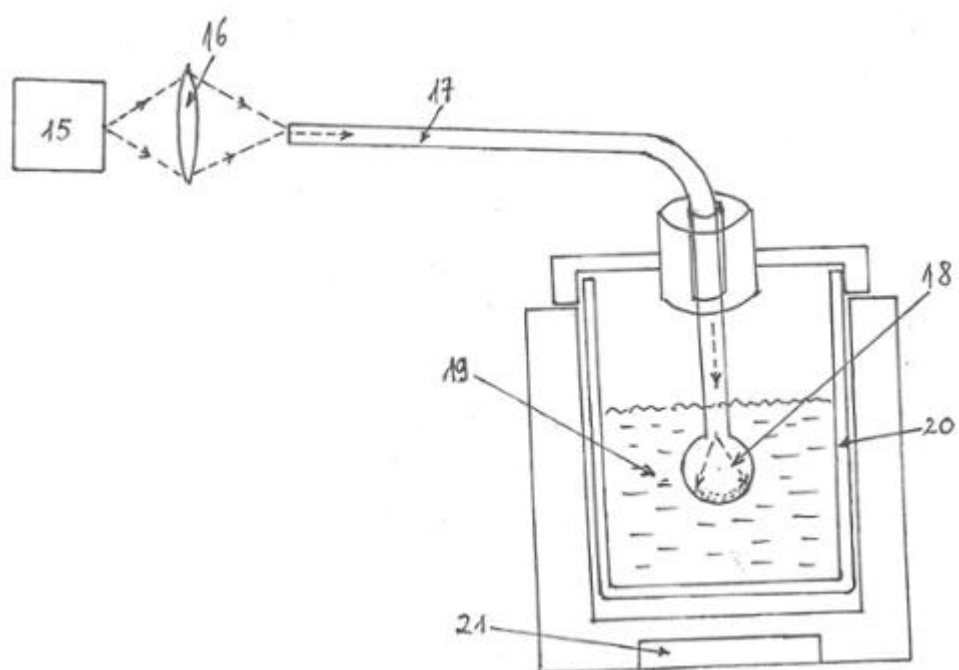
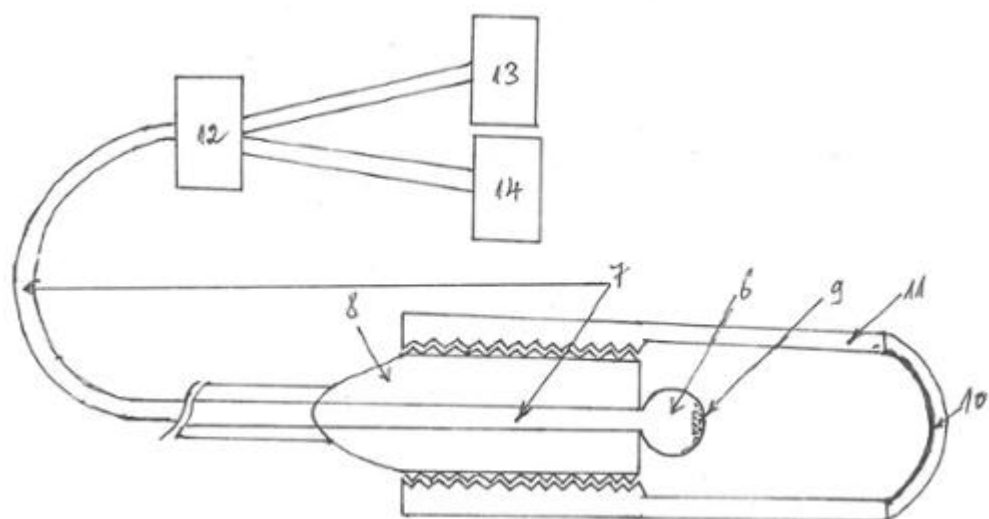
(43) 25/12/2019 381A

(73) Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
18 Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Phạm Văn Hội (VN); Phạm Thanh Bình (VN); Bùi Huy (VN); Hoàng Thị Hồng Cẩm (VN); Nguyễn Thúy Vân (VN); Phạm Thanh Sơn (VN).

(54) CẢM BIẾN QUANG TỬ TĂNG CƯỜNG TÁN XẠ RAMAN BỀ MẶT (SERS) SỬ DỤNG VI CẦU THỦY TINH SILICA PHỦ LỚP NANO BẠC CẤU TRÚC CÀNH LÁ CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG HÓA TRỢ GIÚP BẰNG LAZE

(57) Sáng chế đề cập đến cảm biến quang tử tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS) sử dụng vi cầu thủy tinh silica phủ lớp nano bạc dạng cành lá được chế tạo bằng phương pháp quang hóa có trợ giúp bằng chùm laze bước sóng ngắn qua sợi quang. Cảm biến theo sáng chế bao gồm: vi cầu thủy tinh (6, 23) được gắn trên đầu sợi quang (7, 24), được phủ lớp nano-Ag (9) dạng cành lá được chế tạo bằng phương pháp quang hóa có trợ giúp bằng chùm laze màu xanh (15) truyền qua sợi quang (7, 24) đến vi cầu (6, 23) nhúng trong dung dịch có chứa ion bạc (19) để diện tích phủ nano-Ag (9) trên bề mặt vi cầu chỉ khu trú trong diện tích được chiếu xạ laze và điều khiển được hình thái học của nano-Ag theo cường độ laze và thời gian chiếu xạ laze. Vi cầu thủy tinh silica có phủ lớp nano bạc dạng cành lá tích hợp với gương phản xạ dạng cầu lõm (22) phản xạ và có hội tụ tín hiệu Raman phát xạ từ bề mặt vi cầu về sợi quang (7, 24) làm tăng cường độ tín hiệu Raman tại bộ thu và xử lý tín hiệu quang trong thiết bị Raman cầm tay sử dụng sợi quang là kênh truyền dẫn quang cho cả bơm và thu quang, và khoảng cách giữa gương phản xạ dạng cầu lõm và vi cầu phát xạ tín hiệu Raman điều chỉnh được bằng các hệ vít răng cưa với bước dịch 0,1 mili-mét có trên để giữ vi cầu (25) và để giữ gương lõm phản xạ (26) để thu được tín hiệu Raman về bộ thu và xử lý quang có cường độ mạnh nhất, do đó để SERS mới có hệ số tăng cường tín hiệu Raman rất cao đối với các chất hữu cơ và chất bảo vệ thực vật có trong môi trường lỏng.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế này thuộc lĩnh vực kỹ thuật cảm biến quang tử trên cơ sở tăng cường tín hiệu tán xạ Raman bề mặt (SERS) phủ lớp nano bạc (nano-Ag) cấu hình cành lá có hiệu suất tăng cường tín hiệu Raman cao. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến cảm biến SERS sử dụng vi cầu thủy tinh silica gắn trên đầu sợi quang được phủ lớp nano bạc dạng cành lá chế tạo bằng phương pháp quang hóa có trợ giúp bằng cách chiếu chùm laze bước sóng ngắn qua sợi quang và vi cầu nhúng vào dung dịch có chứa các ion bạc để các mầm nano bạc được tạo ra trên bề mặt vi cầu thủy tinh và phát triển thành các cấu trúc cành lá của bạc kích thước nano-mét gắn chặt trên bề mặt vi cầu với thời gian chế tạo ngắn và điều khiển được đồng thời hình thái học của nano bạc và diện tích phủ nano bạc trên mặt vi cầu. Vi cầu thủy tinh silica có phủ lớp nano bạc dạng cành lá có hệ số tăng cường tín hiệu Raman rất cao đối với các chất hữu cơ và chất bảo vệ thực vật có trong môi trường lỏng. Để SERS trên cơ sở vi cầu thủy tinh silica phủ nano bạc dạng cành lá kết hợp với sợi dẫn quang và bộ phận thu góp quang phát ra từ vi cầu sử dụng gương cầu lõm phản xạ tín hiệu Raman về sợi thu quang đưa đến bộ phận xử lý tín hiệu quang cho hiệu suất thu góp quang cao cho thiết bị Raman cầm tay, do đó làm giảm công suất quang bơm vào mẫu đo để thích hợp với kỹ thuật đo đặc nhận dạng các chất hữu cơ bằng phương pháp tán xạ Raman có yêu cầu công suất bơm thấp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Lĩnh vực nghiên cứu và phát triển các công nghệ chế tạo cảm biến quang tử để đo các tác nhân độc hại với nồng độ rất thấp trong thực phẩm, sản phẩm nông nghiệp và môi trường sống đã và đang được đẩy mạnh trên thế giới. Cảm biến quang tử thích hợp cho kiểm tra an toàn vệ sinh thực phẩm, sản phẩm nông nghiệp và môi trường ô nhiễm sinh-hóa do chúng có những ưu điểm vượt trội so với các loại cảm biến điện-hóa là: hoạt động rất ổn định trong môi trường ăn mòn hóa học hoặc điều kiện về nhiệt độ cao và áp lực lớn, không bị nhiễu do sóng điện từ ngày càng tăng lên trong môi trường, thời gian hoạt động dài và độ lặp lại cao, giới hạn phát hiện thấp (cỡ một phần triệu-ppm, hoặc thấp hơn) và có tính chọn lọc tốt với từng tác nhân sinh-hóa cần xác định. Trong các cảm biến quang tử ứng dụng trong lĩnh vực sinh-hóa, cảm biến quang tử dựa trên tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) do hiệu ứng cộng hưởng plasmon của các nano kim loại với bước sóng tán xạ Raman của các chất cần phát hiện đã và đang được phát triển mạnh. Cảm biến quang tử sử dụng hiệu ứng SERS có rất nhiều ưu điểm so với các loại cảm biến quang tử khác như: độ chọn lọc tác nhân cần đo của phương pháp tán xạ Raman rất cao do mỗi phân tử đều có các dao động Raman riêng biệt (tương tự như dấu vân tay của từng người đều khác nhau để nhận dạng) vì vậy rất dễ dàng nhận biết chất cần đo trong hỗn hợp các chất khác, hệ số tăng cường tán xạ Raman bề mặt do cộng hưởng plasmon của các kim loại có thể đạt đến hàng tỷ lần so với tán xạ Raman thông thường, vì vậy có thể xác định được các chất cần đo ở nồng độ cực thấp (có thể đến mức phân tử). Hơn nữa, do hệ số tăng cường tán xạ Raman bề mặt cao nên nguồn quang kích thích tán xạ Raman chỉ cần cường độ rất thấp, vì vậy không gây ra cháy mẫu đo là các chất hữu cơ trong quá trình đo Raman. Hệ số tăng cường tán xạ Raman do cộng hưởng plasmon trên bề mặt kim loại càng cao khi có

nhiều điểm gồ ghề (gọi là “điểm nóng”) trên bề mặt kim loại, vì vậy các nghiên cứu phát triển cảm biến quang sử dụng SERS thường tập trung vào phương pháp chế tạo bề mặt kim loại có càng nhiều “điểm nóng” càng tốt, và các “điểm nóng” cần phân bố đồng đều trên bề mặt để SERS để tín hiệu Raman không thay đổi từ điểm đo này đến điểm đo khác trên bề mặt SERS. Trên các thiết bị Raman thông thường, các chùm sáng kích thích tán xạ Raman được hội tụ vào một diện tích khá nhỏ (từ vài micron đến vài chục micron vuông), vì vậy để SERS chỉ cần có diện tích lớn hơn vết chiếu sáng kích thích là đạt yêu cầu sử dụng trong thực tế. Các thiết bị Raman hiện nay đã và đang phát triển rất đa dạng với các bước sóng kích thích từ vùng tử ngoại đến vùng hồng ngoại gần để nghiên cứu vật liệu bao gồm cả vô cơ và hữu cơ. Do sợi quang có tính chất truyền dẫn ánh sáng phổ rộng với suy hao quang thấp và linh hoạt trong điều hướng chùm sáng trong một không gian hẹp (do sợi quang có thể cuộn lại với thể tích nhỏ mà không gây ra suy hao quang), vì vậy sợi quang đã được sử dụng khá phổ biến trong các thiết bị quang phổ, trong đó có cả các thiết bị quang phổ Raman, với hiệu suất truyền ánh sáng kích thích từ nguồn bơm và thu góp quang từ mẫu đo về bộ phận xử lý tín hiệu rất cao. Thiết bị Raman sử dụng trong kiểm soát môi trường và y tế thường có dạng cầm tay có tính cơ động cao, vì vậy ứng dụng sợi quang trong các thiết bị Raman cầm tay đã và đang được nghiên cứu phát triển mạnh [Bằng sáng chế Mỹ số US 4781458, cấp ngày 01/11/ 1988; bằng sáng chế Mỹ số US 5194913, cấp ngày 16/03/1993; bằng sáng chế Mỹ số 5621522, cấp ngày 15/04/1997; đơn sáng chế Mỹ số 2012/0035442 A1, công bố ngày 09/02/2012]. Hiện đã có khá nhiều công trình khoa học và công nghệ của nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới được công bố về lĩnh vực nghiên cứu và phát triển các loại đầu dò cảm biến SERS được thiết kế với nhiều cấu trúc khác nhau như: đầu dò SERS sử dụng nano kim loại quý Au, Ag phủ trên các đế cấu trúc lõi; lõi có phân bố theo chu kỳ tuần hoàn, thí dụ: nano

vàng phủ trên để có cấu trúc các cột nano sắp xếp có chu kỳ [Đơn sáng chế Mỹ số US 2015/0223739 A1, 13/08/2015], để SERS tạo từ các hốc dạng cầu có phủ nano kim loại được sắp xếp theo các dãy trên bề mặt hai chiều (2D) [Bằng sáng chế Mỹ số US 9176065 B2, 03/11/2015], để SERS tạo từ màng đơn lớp các hạt nano vàng dạng cầu được sắp xếp có trật tự trên bề mặt thủy tinh [Đơn sáng chế Mỹ số US 2017/0115226A1, 27/04/2017], để SERS có cấu trúc các kim tự tháp phủ các hạt nano kim loại quý [Đơn sáng chế Mỹ số US 2011/0267607 A1, 03/11/2011] với độ ổn định cao và ngưỡng phát hiện thấp (đến cỡ một phần tỷ-ppb). Trong thời gian gần đây, sợi quang cũng đã được nghiên cứu để làm đế SERS với nhiều cấu hình khác nhau, trong đó liên kết tính chất dẫn ánh sáng hoàn hảo của sợi quang với cấu trúc SERS trên sợi quang (trên bề mặt sợi quang ăn mòn hoặc trên đầu sợi quang được phủ nano kim loại) để tạo thành các đầu dò cảm biến SERS có kích thước đế SERS và phân bố các nano kim loại trên sợi quang kiểm soát được và kết hợp đầu bơm quang và thu góp quang trên cùng một đầu dò. Các cấu trúc gồ ghề tạo nhiều “điểm nóng” của đế SERS như cấu trúc cột nano, dạng kim tự tháp nano, các lỗ dạng cầu hoặc các khối cầu nano... đã phát triển trên bề mặt các đế kim loại, bán dẫn hoặc điện môi đều đã được nghiên cứu phát triển cho đế SERS sợi quang [Bằng sáng chế Mỹ số US 9395304 B2, 19/07/2016; Bằng sáng chế Mỹ số US 9662047 B2, 30/05/2017; bằng sáng chế Mỹ số US 9987609 B2, 05/06/2018; bằng sáng chế Mỹ số US 10001442 B2, 19/06/2018, Luận văn thạc sĩ của Nguyễn Văn Hùng “Nghiên cứu chế tạo nano bạc dạng càng lá sử dụng chùm sáng kết hợp ứng dụng trong tán xạ Raman tăng cường bề mặt” tháng 4/2019]. Để liên kết đầu SERS trên đầu sợi quang phẳng với sợi dẫn quang bơm và thu góp tín hiệu Raman có hiệu quả cao, đã có các sáng chế tăng cường thu góp tín hiệu Raman sử dụng gương phẳng phản xạ ánh sáng phát xạ từ đầu SERS quay về đầu sợi thu quang [Bằng sáng chế Mỹ số US 10119916 B2, 06/11/2018]. Sợi quang có mặt bán cầu

hoặc mặt cầu có phủ nano-kim loại quý cũng đã được nghiên cứu phát triển bằng kỹ thuật ngâm tẩm (immersion) trong dung dịch có chứa các ion kim loại quý [Bằng sáng chế Trung quốc số CN106841169A, Công bố 13/06/2017]. Tuy nhiên, để điều khiển độ đồng đều của phân bố nano kim loại trên đế SERS cần phải có các tác động vật lý hoặc hóa học vào quá trình tạo thành các nano kim loại trên đế. Phương pháp quang hóa có trợ giúp bằng chùm laze có thể điều khiển diện tích phủ nano-bạc và nano-vàng trên đế do các nano kim loại tạo thành trên đế chỉ hình thành tại các vùng được chiếu sáng. Khiếm khuyết cơ bản của đế SERS trên bề mặt phẳng của sợi quang thủy tinh khi sử dụng phương pháp quang hóa trợ giúp bằng chùm laze là các nano kim loại dạng cành lá ở giữa tâm của sợi quang đã dày lên khá nhanh và sẽ bị bong ra khi các nano kim loại dạng cành lá ở vùng xung quanh tâm được hình thành do cường độ laze chiếu trên bề mặt sợi quang có phân bố dạng Gauss với cường độ mạnh nhất ở tâm của sợi quang.

Vấn đề đang được quan tâm nghiên cứu phát triển công nghệ chế tạo cảm biến quang tử sử dụng SERS hiện nay là: tìm kiếm các cấu trúc mới của đế SERS để tăng độ lặp lại của các phép đo Raman đối với các chất lỏng có chứa tác nhân cần đo (do bề mặt đế SERS có phủ nano kim loại có thể kỵ nước hoặc ưa nước yếu sẽ làm thay đổi phân bố của các chất cần đo trên bề mặt đế), tăng cường thu góp tín hiệu Raman phát ra từ đế SERS về bộ thu và xử lý quang trong thiết bị Raman, kết hợp sợi dẫn quang và đế SERS trên cùng một hệ thống nhằm sử dụng chúng trong thiết bị Raman cầm tay... để chế tạo các thiết bị cảm biến SERS giá rẻ, hoạt động ổn định cho các trạm đo di động ngoài hiện trường.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế này đề xuất cảm biến quang tử tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS) sử dụng vi cầu thủy tinh silica phủ nano bạc (nano-Ag) cấu trúc cành lá chế tạo bằng phương pháp quang hóa có trợ giúp bằng chùm laze để có hệ số tăng

cường Raman cao và độ lặp lại của kết quả đo Raman tốt tại bất kỳ điểm đo nào trên bề mặt cảm biến do các nano-Ag được phân bố đồng đều trên diện tích được kiểm soát trên bề mặt vi cầu. Nano-Ag phủ trên bề mặt vi cầu được chế tạo bằng phương pháp quang hóa có trợ giúp của chùm laser bước sóng ngắn (thí dụ: laser phát xạ ánh sáng màu xanh bước sóng 532nm) để có thể điều khiển quá trình tạo thành nano-Ag với các hình thái học khác nhau, từ chấm lượng tử kích thước vài nano-mét đến dạng cành lá có các nhánh với rất nhiều “điểm nóng” tăng cường tán xạ Raman, với thời gian tương đối ngắn, từ vài chục giây đến vài chục phút, và cảm biến SERS có thể sử dụng được ngay sau khi chế tạo, không cần phải qua khâu xử lý thêm nào. Tín hiệu Raman đo được sẽ được tăng cường lên vài chục phần trăm khi kết hợp bộ phản xạ ánh sáng có cấu trúc gương mạ kim loại dạng bán cầu lõm có thể điều chỉnh khoảng cách giữa bộ phản xạ và vi cầu phủ nano kim loại.

Có thể đạt được mục đích trên bằng cách thiết kế cảm biến quang tử sử dụng vi cầu thủy tinh silica gắn trên đầu sợi quang chế tạo bằng phương pháp nóng chảy thủy tinh silica trên ngọn lửa hồ quang và phủ nano bạc trên bề mặt vi cầu bằng phương pháp quang hóa tạo mầm nano bạc từ dung dịch có chứa ion bạc và hình thành các nano bạc với các hình thái học khác nhau trên bề mặt cầu được chiếu bằng chùm laser xanh truyền dẫn qua sợi quang đến vi cầu nhúng trong dung dịch chứa ion bạc để tạo thành cảm biến SERS. Vi cầu thủy tinh được thiết kế phù hợp với diện tích để SERS mong muốn, đường kính vi cầu có thể thay đổi từ chục micro-mét đến hàng trăm micro-mét để có thể thu được diện tích SERS có phủ nano bạc từ vài chục micro-mét vuông đến vài trăm micro-mét vuông. Phương pháp chế tạo cảm biến SERS sử dụng vi cầu thủy tinh có phủ lớp nano-Ag trên bề mặt có hai bước: i) bước một chế tạo vi cầu thủy tinh trên đầu sợi quang bằng phóng điện hồ quang đoạn sợi quang được ăn mòn một phần hoặc không ăn mòn

để nhận được vi cầu có đường kính theo mong muốn và ii) bước hai là nhúng vi cầu gắn trên đầu sợi quang vào dung dịch có chứa ion Ag và chiếu chùm laze màu xanh qua sợi quang vào vi cầu để tạo phản ứng quang hóa có trợ giúp bằng chùm laze. Vùng bề mặt vi cầu được chiếu sáng sẽ xảy ra phản ứng quang hóa mạnh, tạo thành các mầm nano-Ag trong thời gian rất ngắn (cỡ mili-giây) và phát triển thành các nano-Ag trong thời gian từ vài chục giây đến vài chục phút. Hình thái học của nano-Ag phụ thuộc vào thời gian chiếu laze, cường độ chùm laze và nồng độ ion Ag trong dung dịch ban đầu. Các vùng bề mặt vi cầu không được chiếu laze sẽ không có nano-Ag phủ lên, vì vậy phương pháp này có thể điều khiển chính xác diện tích phủ nano-Ag trên vi cầu. Để thu được đế SERS trên vi cầu có kích thước và hình thái học khác nhau, chỉ cần chế tạo vi cầu với kích thước khác nhau bằng phương pháp phóng điện hồ quang trên đầu sợi quang với đường kính lõi dẫn sáng khác nhau (9; 50; 62,5; 110 micro-mét là đường kính quy chuẩn thông thường của sợi quang sử dụng trong thông tin quang), và thời gian chiếu khác nhau cho cùng một cường độ laze và nồng độ ion Ag trong dung dịch. Cảm biến SERS sử dụng vi cầu phủ nano-Ag chế tạo theo kỹ thuật nêu trên có thể được sử dụng được ngay như là linh kiện cảm biến Raman tăng cường bề mặt. Khi nhỏ giọt dung dịch có chứa tác nhân cần đo trên bề mặt vi cầu có phủ nano Ag, để cho dung dịch bay hơi hết, các tác nhân cần đo nằm lại trên bề mặt vi cầu và tiến hành đo tán xạ Raman bằng cách chiếu chùm laze kích thích tán xạ Raman lên các vị trí trên bề mặt vi cầu có phủ Ag đã hấp phụ tác nhân cần đo, thu được tín hiệu tán xạ Raman tăng cường của các tác nhân cần đo trên các thiết bị đo Raman quy chuẩn. Thực nghiệm đã chứng minh rằng, do bề mặt đế SERS là mặt cầu, vì vậy các dung dịch ưa nước, ưa nước yếu hoặc kỵ nước đều có thể phân bố đều trên bề mặt cầu do tác động của sức căng bề mặt cầu lên giọt dung dịch làm tăng góc tiếp xúc của dung dịch với bề mặt đế SERS. Sợi quang có gắn vi cầu thủy tinh silica có đường kính từ 125 micro-mét

đến 200 micro-mét, vì vậy để ổn định vi cầu thủy tinh trong khi đo, sợi quang được giữ cố định trong ống trụ có lỗ xuyên qua ở giữa để lồng sợi quang trước khi chế tạo vi cầu trên đầu sợi quang. Sau khi đã chế tạo được vi cầu thủy tinh trên đầu sợi quang, vi cầu sẽ được kéo về phía đầu ống trụ giữ sợi quang và cố định bằng keo epoxy, sau đó sẽ tiến hành bước tiếp theo là phủ nano-Ag bằng phương pháp quang hóa có trợ giúp bằng chùm laze như mô tả ở trên. Độ dài của ống trụ giữ cố định vi cầu gắn với sợi quang có thể ngắn (vài mili-mét) để sử dụng vi cầu phủ nano-Ag như đế SERS thông thường trong kỹ thuật đo Raman, hoặc có thể khá dài để ghép nối với sợi quang bơm và thu góp tín hiệu Raman trong các thiết bị Raman cầm tay. Cảm biến SERS sử dụng vi cầu phủ nano-Ag dùng trong thiết bị Raman cầm tay được gắn thêm gương phản xạ dạng cầu lõm có phủ lớp kim loại có hệ số phản xạ cao với tiêu cự của gương được thiết kế thích hợp để chùm ánh sáng phản xạ quay về vi cầu được hội tụ với hiệu suất cao nhất vào sợi dẫn quang có gắn vi cầu và được truyền dẫn qua sợi quang vào bộ phận thu và xử lý tín hiệu Raman trong thiết bị cầm tay. Các kết quả thử nghiệm với cảm biến SERS vi cầu phủ nano-Ag chế tạo bằng phương pháp quang hóa trợ giúp bằng chùm laze cho thấy tính ưu việt của cảm biến SERS mới là: hình thái học của nano Ag có thể điều khiển được từ dạng chấm lượng tử (kích thước vài nano-mét) đến dạng hoa kích thước vài chục nano-mét và dạng cành lá với các nhánh của cành có rất nhiều “điểm nóng” tăng cường tán xạ Raman với thời gian chế tạo ngắn (từ vài chục giây đến vài chục phút), phân bố của nano-Ag trên bề mặt vi cầu được chiếu sáng đồng đều do cường độ chùm laze phân bố đồng đều trên bề mặt cầu trợ giúp cho quá trình quang hóa tạo thành nano-Ag, dung dịch chứa các tác nhân cần đo Raman nhỏ giọt trên bề mặt cầu được phân tán đều (không phụ thuộc vào tính chất ưa nước, ưa nước yếu hoặc kỵ nước) của bề mặt với dung dịch, diện tích phủ nano Ag có tính chất tăng cường tán xạ Raman bề mặt được kiểm soát chặt chẽ theo mong muốn của người

thiết kế, liên kết vi cầu gắn trên sợi quang với gương lõm phản xạ tạo ra cảm biến SERS sử dụng sợi quang thích hợp với thiết bị Raman cầm tay với độ ổn định và hiệu suất tăng cường tán xạ Raman cao do hiệu ứng cộng hưởng plasmon của các nano kim loại và phản xạ tán xạ Raman về bộ thu góp và xử lý tín hiệu Raman.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là hình phối cảnh thể hiện cảm biến SERS sử dụng vi cầu thủy tinh silica gắn trên đầu sợi quang được phủ lớp nano-Ag dạng cành lá có liên kết với gương cầu lõm phản xạ tín hiệu Raman phát xạ từ mặt vi cầu về sợi quang thu góp tín hiệu Raman.

Hình 2 là hình phối cảnh thể hiện phương pháp chế tạo nano-Ag từ dung dịch chứa ion Ag và phủ trên bề mặt vi cầu thủy tinh silica gắn trên đầu sợi quang bằng phản ứng quang hóa có trợ giúp bằng laze màu xanh.

Hình 3 là hình phối cảnh thể hiện bộ phận liên kết gương cầu lõm phản xạ tín hiệu Raman và vi cầu phủ nano Ag trong cảm biến SERS cho thiết bị Raman cầm tay.

Hình 4a và 4b là các hình vẽ thể hiện diện tích phủ nano-Ag và hình thái học dạng cành lá của nano Ag phủ trên bề mặt vi cầu chế tạo bằng phương pháp quang hóa có trợ giúp bằng laze, trong đó, Hình 4a minh họa diện tích phủ nano-Ag trên bề mặt của vi cầu được chiếu sáng bằng laze, Hình 4b minh họa nano-Ag dạng cành lá phủ trên bề mặt của vi cầu;

Hình 5a và 5b là các hình vẽ thể hiện phổ Raman của chất màu hữu cơ Rhodamin 6G và chất bảo vệ thực vật Permethrin với nồng độ khác nhau đo bằng cảm biến SERS vi cầu phủ nano Ag dạng cành lá, trong đó, Hình 5a thể hiện phổ Raman của Rhodamin 6G nồng độ $10^{-5}M$ ($10^{-5}mol/lit$) khi đo bằng cảm biến SERS vi cầu phủ nano-Ag dạng đĩa (đường A) và dạng cành lá (đường B), Hình 5b

thể hiện phổ Raman của chất Permethrin với nồng độ 99,93% (tinh khiết bậc phân tích) khi đo bằng kỹ thuật Raman thông thường (đường A) và với nồng độ 10-5M trong dung môi methanol/nước khi đo bằng cảm biến SERS vi cầu phủ nano-Ag dạng cành lá (đường B);.

Mô tả chi tiết sáng chế

Hình 1 là hình phối cảnh thể hiện cảm biến SERS sử dụng vi cầu thủy tinh silica phủ lớp nano-Ag dạng cành lá có liên kết với gương cầu lõm phản xạ tín hiệu Raman phát xạ từ mặt vi cầu về sợi quang để thu góp tín hiệu Raman tăng cường sử dụng cho thiết bị Raman cầm tay. Cảm biến SERS sử dụng vi cầu thủy tinh silica phủ nano-Ag trên bề mặt có liên kết gương phản xạ dạng cầu lõm có các thành phần chủ yếu như sau: vi cầu thủy tinh silica 6 gắn trên đầu sợi quang 7 được cố định trong ống giữ sợi quang 8 và được phủ lớp nano bạc 9 có hình thái học cành lá hoặc hoa trên bề mặt. Gương cầu lõm phủ lớp kim loại phản xạ 10 được cố định trong ống trụ 11 và nằm cách vi cầu 6 một khoảng cách có thể điều chỉnh được bằng các bước răng cưa có trên ống trụ 11 và ống giữ sợi quang 8 để tín hiệu tán xạ Raman phát xạ từ bề mặt vi cầu được phản xạ có hội tụ về vi cầu và dẫn tín hiệu Raman vào sợi quang 7. Sợi quang 7 được hàn nối với bộ điều hướng chùm sáng 12 làm từ sợi quang để chùm laser bom phát ra từ laser 13 và tín hiệu Raman được tách ra để đi đến bộ thu và xử lý tín hiệu 14 trong thiết bị Raman cầm tay. Các bộ lọc quang trong thiết bị Raman cầm tay tiêu chuẩn không biểu hiện trên hình vẽ này.

Hình 2 là hình phối cảnh thể hiện phương pháp chế tạo nano-Ag từ dung dịch chứa ion Ag và đồng thời phủ nano-Ag này lên trên bề mặt vi cầu thủy tinh silica gắn trên đầu sợi quang bằng phản ứng quang hóa có trợ giúp bằng laser màu xanh. Chùm laser màu xanh phát xạ từ laser 15 được hội tụ qua thấu kính 16 vào sợi quang 17 có vi cầu 18 gắn ở đầu sợi quang. Vi cầu thủy tinh 18 được nhúng trong

dung dịch có chứa ion bạc 19 (thí dụ: hỗn hợp các chất AgNO_3 ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; NaBH_4 với tỷ lệ mol nhất định) được chứa trong hộp chứa 20 có bộ điều khiển và ổn định nhiệt độ 21 để giữ nhiệt độ phản ứng không thay đổi khi phản ứng quang hóa xảy ra. Vùng bề mặt vi cầu 18 được chiếu sáng bằng chùm laze sẽ xảy ra phản ứng quang hóa rất mạnh, tạo thành các mầm nano bạc trong thời gian vài giây và phát triển thành các nano-Ag với các hình dạng vi đĩa, hoa và cành lá trong vài phút đến vài chục phút. Nano-Ag dạng cành lá được hình thành và gắn chặt trên bề mặt vi cầu trong thời gian từ 10 phút đến 20 phút được chiếu laze.

Hình 3 là hình phối cảnh thể hiện bộ phận liên kết gương cầu lõm phản xạ tín hiệu Raman và vi cầu phủ nano-Ag trong cảm biến SERS cho thiết bị Raman cầm tay. Gương cầu lõm 22 có phủ lớp kim loại phản xạ ánh sáng trong vùng khả kiến có tiêu cự thích hợp để phản xạ tín hiệu Raman phát xạ từ bề mặt vi cầu thủy tinh phủ nano-Ag 23 (biểu thị bằng đường liền nét) và hội tụ chùm sáng phản xạ này về vi cầu và đi vào sợi quang 24 với hiệu suất cao. Ánh sáng phát ra từ laze kích thích (biểu thị bằng đường đứt nét) phản xạ về vi cầu với cường độ rất nhỏ do chùm sáng này bị phân kỳ mạnh trên gương cầu lõm 22. Khoảng cách giữa gương cầu lõm và vi cầu thủy tinh có thể điều chỉnh bằng hệ thống vít răng cửa có trên để giữ vi cầu 25 và để giữ gương lõm 26 với một bước dịch chuyển cỡ khoảng 0,1 mili-mét. Với hệ thống dịch chuyển gương cầu này, hệ số thu góp tín hiệu Raman vào sợi quang 24 đạt rất cao, làm tăng cường hiệu suất đo Raman với nồng độ chất cần đo rất thấp.

Về cơ bản, sáng chế đề cập đến cảm biến quang tử tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS) sử dụng vi cầu thủy tinh silica phủ lớp nano bạc dạng cành lá được chế tạo bằng phương pháp quang hóa có trợ giúp bằng chiếu chùm laze bước sóng ngắn qua sợi quang. Vi cầu thủy tinh silica (6, 23) gắn trên đầu sợi quang (7, 24)

được nhúng vào buồng chứa dung dịch có chứa các ion bạc (19) để các mầm nano bạc được tạo ra trên vùng bề mặt vi cầu thủy tinh (6, 23) có chiếu sáng bằng chùm laze màu xanh (15) truyền qua sợi quang (7, 24) và các mầm nano bạc được phát triển thành các cấu trúc chấm lượng tử; dạng đĩa, dạng hoa và dạng cành lá của bạc kích thước nano-mét (9) gắn chặt trên bề mặt vi cầu được chiếu sáng với thời gian chế tạo ngắn và điều khiển được hình dạng của nano bạc. Cảm biến SERS trên cơ sở vi cầu thủy tinh silica (6, 23) phủ nano bạc dạng cành lá (9) kết hợp với sợi dẫn quang (7, 24) liên kết với bộ phận thu góp quang phát ra từ vi cầu sử dụng gương cầu lõm (22) được điều chỉnh khoảng cách tiêu cự bằng bộ vít răng cưa có trên ống trụ giữ gương lõm (11) và ống giữ sợi quang (8) để tín hiệu tán xạ Raman phát xạ từ bề mặt vi cầu được phản xạ có hội tụ về vi cầu (6, 23) và đưa tín hiệu Raman vào sợi quang (7, 24) để dẫn tín hiệu Raman đến bộ phận xử lý tín hiệu quang (14) với hiệu suất thu góp tín hiệu quang cao cho thiết bị Raman cầm tay, do đó làm giảm công suất quang bơm vào mẫu đo để thích hợp với kỹ thuật đo đặc nhận dạng các chất hữu cơ bằng phương pháp tán xạ Raman có yêu cầu công suất bơm rất thấp. Vi cầu thủy tinh silica có phủ lớp nano bạc dạng cành lá có hệ số tăng cường tín hiệu Raman rất cao đối với các chất hữu cơ và chất bảo vệ thực vật có trong môi trường lỏng. Bộ phản xạ sử dụng gương cầu lõm (11) có thể tăng cường tín hiệu Raman đến bộ thu góp quang lên đến trên 30%.

Hình 4a là hình vẽ thể hiện diện tích trên bề mặt vi cầu có phủ nano-Ag và hình 4b thể hiện hình thái học dạng cành lá có nhiều “điểm nóng” của nano-Ag phủ trên vi cầu được chế tạo bằng kỹ thuật quang hóa có trợ giúp bằng chùm laze. Diện tích phủ nano-Ag được xác định nằm trong diện tích bề mặt cầu được chiếu sáng bởi chùm laze và phân bố các cành lá nano-Ag tương đối đồng đều trên bề mặt vi cầu do phân bố chùm laze trên bề mặt vi cầu là đồng đều về cường độ (phân

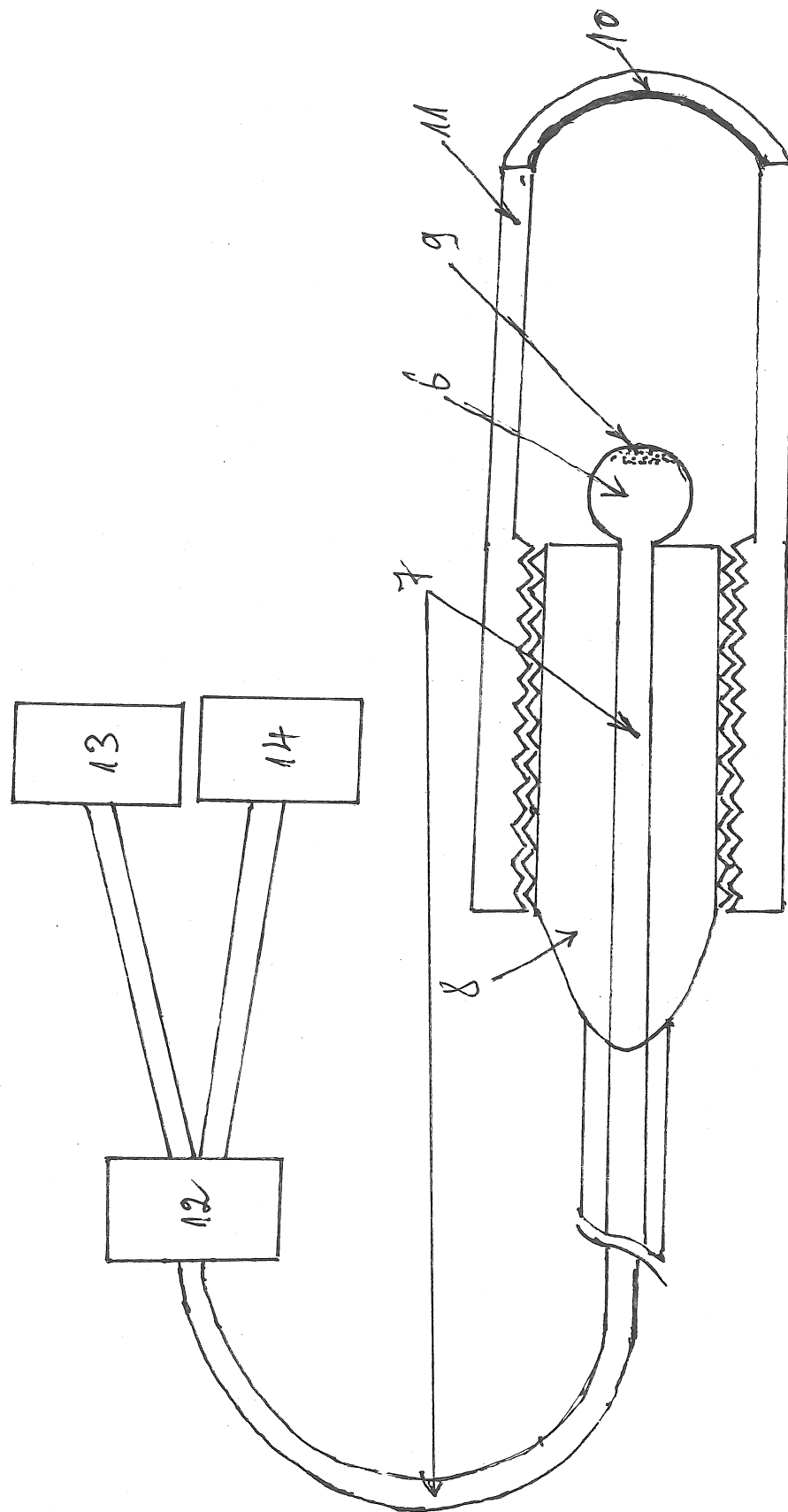
bổ Gauss của chùm sáng có độ thay đổi cường độ theo khoảng cách từ tâm chùm ra ngoài biên rất nhỏ).

Hình 5a là hình vẽ thể hiện phổ Raman của chất Rhodamin 6G nồng độ 10^{-5} M (mol/lít) đo bằng cảm biến SERS vi cầu phủ nano-Ag dạng đĩa và cành lá khi kích thích bằng laze bước sóng 532nm với công suất quang 4mW. Nồng độ của R6G đến 10^{-10} M (10^{-10} mol/lít) phát hiện được bằng phổ tán xạ Raman có tăng cường bề mặt bằng các nano-Ag dạng cành lá phủ trên bề mặt vi cầu thủy tinh silica. Hệ số tăng cường tán xạ Raman của cảm biến SERS vi cầu phủ nano-Ag đạt đến 10^6 - 10^7 so với cường độ Raman thông thường.

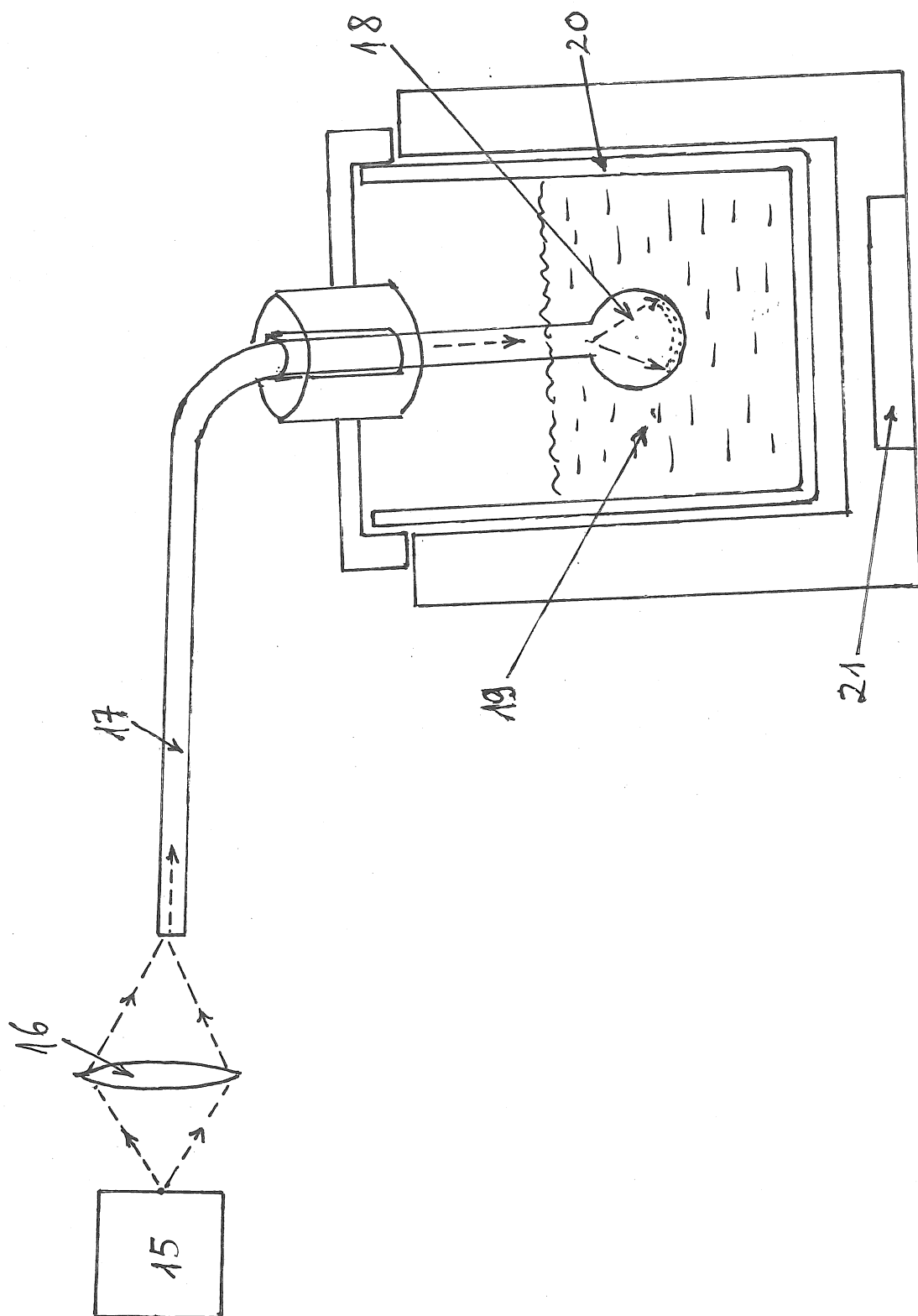
Hình 5b là hình vẽ thể hiện phổ Raman của chất bảo vệ thực vật Permethrin với nồng độ tinh khiết bậc phân tích (99,99%) đo bằng kỹ thuật tán xạ Raman thông thường và nồng độ 10^{-5} M (10^{-5} mol/lít) hòa tan trong dung dịch methanol/nước sử dụng cảm biến SERS vi cầu phủ nano-Ag khi kích thích bằng laze bước sóng 532nm với công suất quang 4mW. Với công suất laze kích thích nhỏ (cỡ vài mili-oát), mẫu hữu cơ chiếu xạ không bị cháy gây ra thay đổi cấu trúc phân tử của chất đo và đưa ra kết quả chính xác về chất và nồng độ chất cần đo bằng kỹ thuật tán xạ Raman.

Yêu cầu bảo hộ

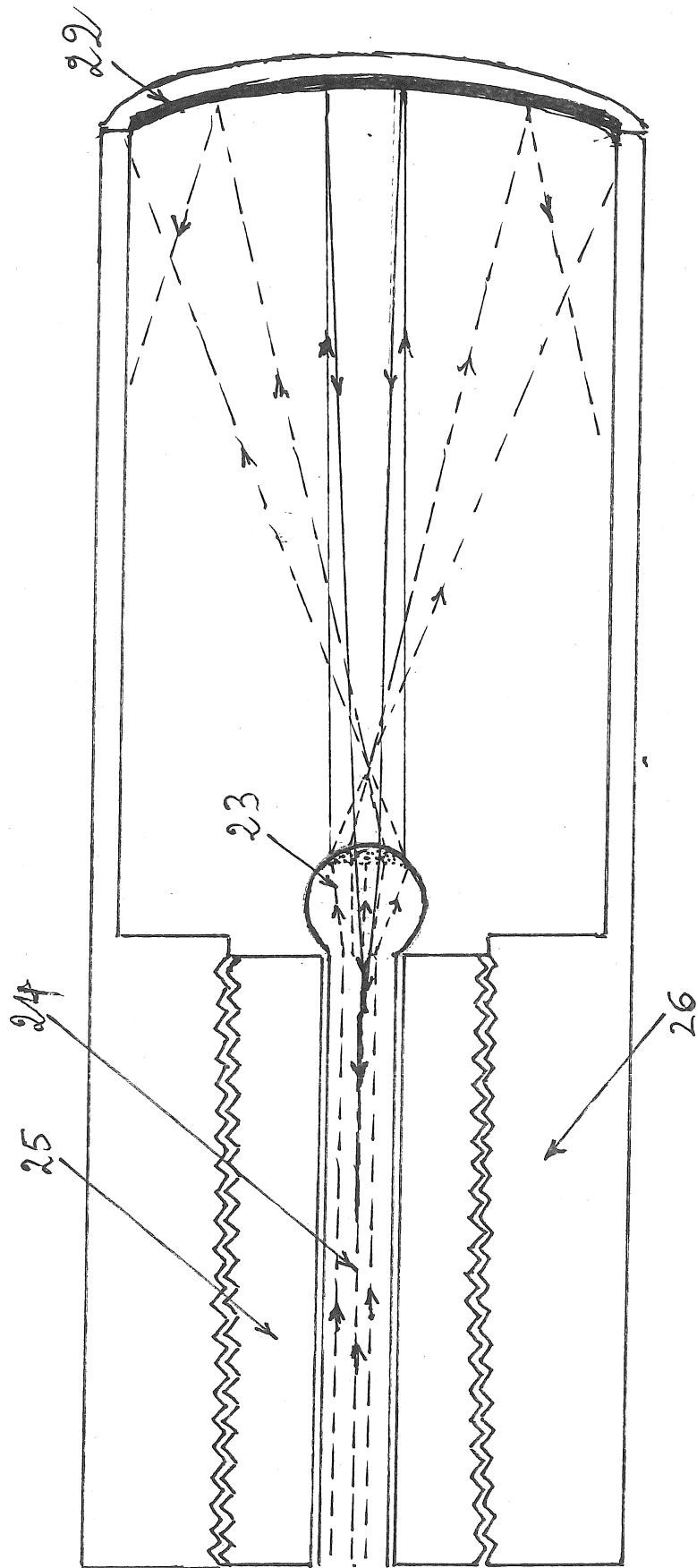
1. Cảm biến quang tử tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS) sử dụng vi cầu thủy tinh silica có phủ lớp nano-Ag cấu trúc cành lá chế tạo bằng phương pháp quang hóa trợ giúp bằng laser bao gồm: vi cầu thủy tinh (6, 23) gắn trên đầu sợi quang (7, 24) được phủ lớp nano-Ag (9) dạng cành lá được chế tạo bằng phương pháp quang hóa có trợ giúp bằng chùm laser màu xanh (15) truyền qua sợi quang (7, 24) đến vi cầu (6, 23) nhúng trong dung dịch có chứa ion bạc (19) để điện tích phủ nano-Ag (9) trên bề mặt vi cầu chỉ khu trú trong diện tích được chiếu xạ laser và điều khiển được hình thái học của nano-Ag theo cường độ laser và thời gian chiếu xạ laser.
2. Cảm biến quang tử tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS) sử dụng vi cầu thủy tinh silica có phủ lớp nano-Ag cấu trúc cành lá chế tạo bằng phương pháp quang hóa trợ giúp bằng laser theo điểm 1, trong đó có tích hợp với gương phản xạ dạng cầu lõm (22) phản xạ và có hội tụ tín hiệu Raman phát xạ từ bề mặt vi cầu về sợi quang (7, 24) làm tăng cường độ tín hiệu Raman tại bộ thu và xử lý tín hiệu quang trong thiết bị Raman cầm tay sử dụng sợi quang là kênh truyền dẫn quang cho cả bơm và thu quang, và khoảng cách giữa gương phản xạ dạng cầu lõm và vi cầu phát xạ tín hiệu Raman điều chỉnh được bằng các hệ vít răng cưa với bước dịch 0,1 mili-mét có trên để giữ vi cầu (25) và để giữ gương lõm phản xạ (26) để thu được tín hiệu Raman về bộ thu và xử lý quang có cường độ mạnh nhất.



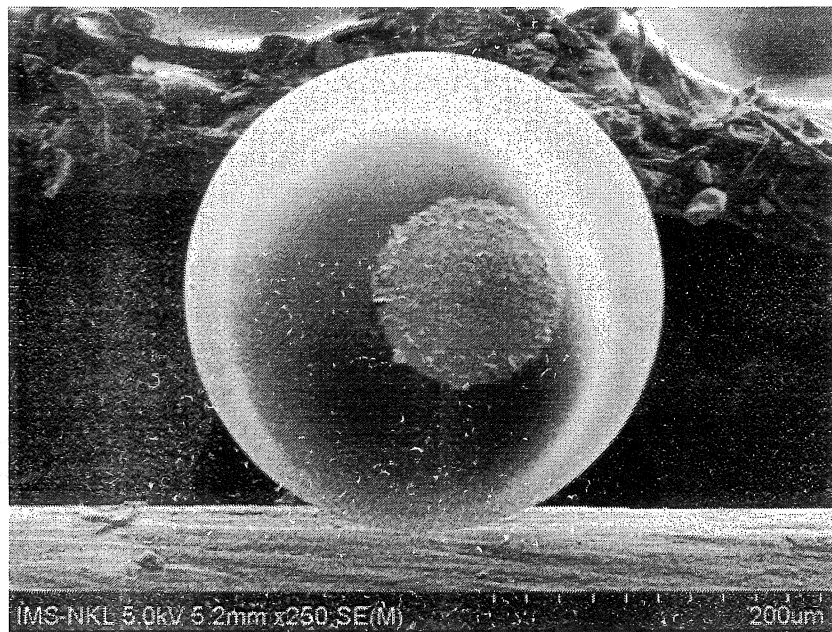
Hình 1



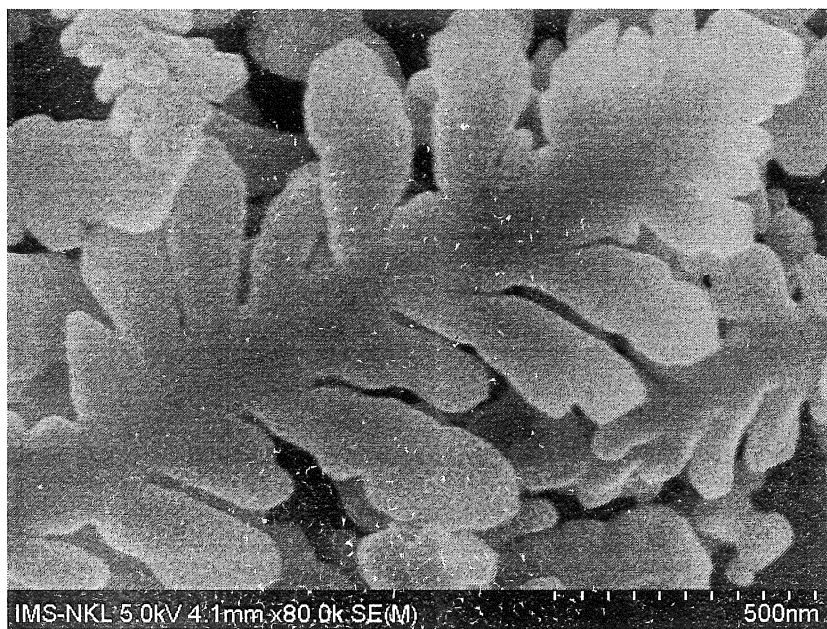
Hình 2



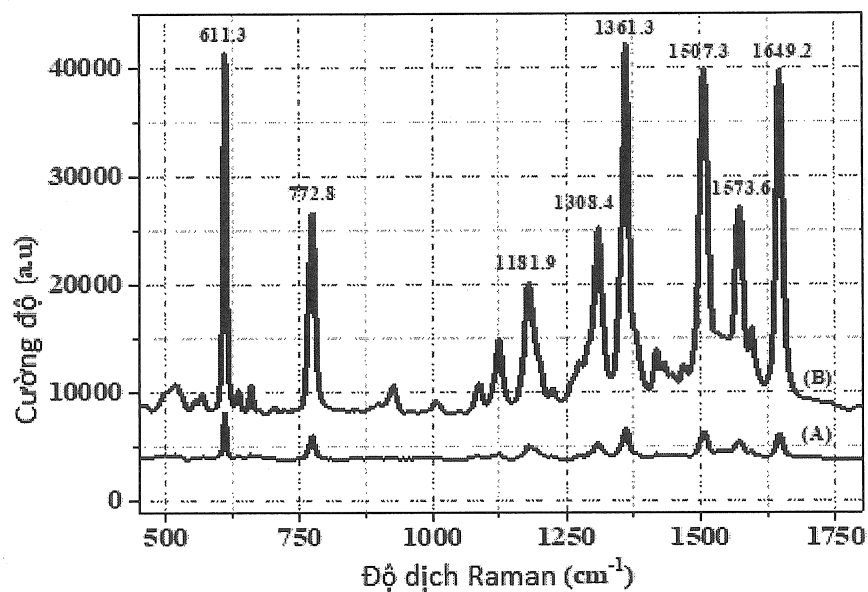
Hình 3



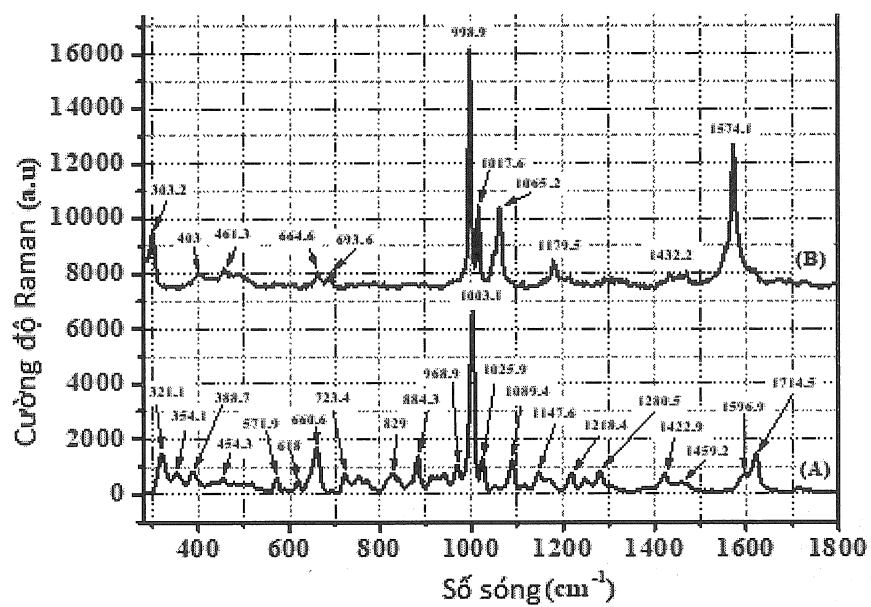
Hình 4a



Hình 4b



Hình 5a



Hình 5b