



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

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

(11)



1-0041859

(51)^{2020.01} B82B 3/00

(13) B

(21) 1-2021-00402

(22) 26/01/2021

(45) 25/12/2024 441

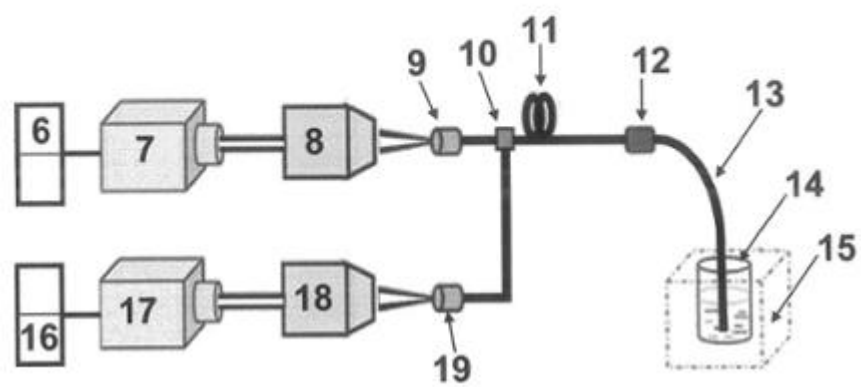
(43) 25/05/2021 398

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

(72) Phạm Văn Hội (VN); Phạm Thanh Bình (VN); Nguyễn Thúy Vân (VN); Đỗ Thùy Chi (VN); Bùi Huy (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP QUANG HÓA ĐƯỢC TRỢ GIÚP BẰNG HAI BƯỚC SÓNG LAZE ĐỂ CHẾ TẠO CẤU TRÚC NANO BẠC DẠNG CÀNH LÁ CÓ PHỦ LỚP NANO VÀNG SỬ DỤNG TRONG CẢM BIẾN QUANG TỬ TĂNG CƯỜNG TÍN HIỆU RAMAN BỀ MẶT (ĐỂ SERS)

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp quang hóa trợ giúp bằng hai bước sóng laze để chế tạo cấu trúc nano-Ag dạng cành lá có phủ lớp nano-Au sử dụng trong cảm biến quang tử tăng cường tán xạ Raman bề mặt (đế SERS) có độ ổn định cao và có phổ cộng hưởng Raman rộng. Phương pháp quang hóa có trợ giúp bằng hai bước sóng laze để chế tạo đế SERS sử dụng cấu trúc nano-Ag dạng cành lá được phủ lớp nano-Au gồm hai công đoạn sau: i) Chế tạo lớp nano-Ag dạng cành lá phủ trên bề mặt đầu sợi quang (13, 23) bằng cách chiếu chùm laze phát xạ màu xanh từ laze (7, 21) được hội tụ bởi hệ thấu kính (8, 9) truyền vào sợi quang của bộ ghép kênh quang (10, 22) nối với sợi quang (13, 23) có đầu nhúng vào bể dung dịch (14, 24) có thành phần ion-Ag được ổn định nhiệt độ bằng bộ điều khiển nhiệt độ (15) và được điều khiển thời gian bật/tắt laze bằng bộ định giờ (6,20). Sau thời gian từ 8 phút đến vài 20 phút, nano-Ag có hình thái học dạng cành lá được tổng hợp và phủ lên trên bề mặt của đầu sợi quang (14, 23). ii) Chế tạo lớp nano-Au phủ lên trên bề mặt nano-Ag dạng cành lá đã có trên bề mặt đầu sợi quang (23, 30) bằng cách chiếu chùm laze phát xạ màu đỏ (17, 33) được hội tụ bởi hệ thấu kính (18, 19) truyền vào sợi quang của bộ ghép kênh quang (10, 22, 29) nối với sợi quang (23, 30) đã được phủ lớp nano-Ag dạng cành lá, được nhúng vào bể chứa dung dịch (31) có thành phần ion-Au được ổn định nhiệt độ bằng bộ điều khiển nhiệt độ (15), và thời gian chiếu chùm laze đỏ được điều khiển bằng bộ định giờ (16, 32). Sau thời gian phản ứng từ 9 phút đến 25 phút, các nano-Au có hình thái học dạng vi đĩa hoặc hoa sẽ được tổng hợp và đồng thời được phủ lên bề mặt của nano-Ag dạng cành lá để tạo ra đế SERS có độ ổn định cao do hạn chế quá trình oxy-hóa lớp nano-Ag và có phổ cộng hưởng plasmon rộng từ vùng ánh sáng xanh đến vùng ánh sáng hồng ngoại gần.



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 (đề SERS) có độ nhạy phát hiện các chất gây ô nhiễm môi trường rất cao dựa trên các lớp nano bạc (nano-Ag) cấu hình cành lá kết hợp với lớp phủ nano vàng (nano-Au) trên lớp nano bạc để có cộng hưởng Raman phổ rộng với nhiều bước sóng kích thích tán xạ Raman khác nhau, cụ thể là đề cập đến phương pháp quang hóa có trợ giúp bằng hai bước sóng laze để chế tạo cấu trúc nano bạc dạng cành lá (sử dụng một laze phát xạ bước sóng ngắn), đồng thời phủ lớp nano vàng (sử dụng một laze phát xạ bước sóng dài hơn) lên trên cấu trúc nano bạc dạng cành lá để tạo thành đề SERS có phủ lớp hỗn hợp nano-Ag dạng cành lá được bọc lớp nano-Au dạng đĩa hoặc dạng hoa có hệ số tăng cường Raman rất cao và bền trong môi trường bảo quản tự nhiên do lớp nano-Au đã hạn chế quá trình oxi hóa lớp nano-Ag trong thời gian dài. Đề SERS sử dụng đầu sợi quang phủ lớp nano-Ag dạng cành lá có thêm lớp phủ nano-Au có hệ số tăng cường tín hiệu Raman rất cao đối với nhiều chất hữu cơ và chất bảo vệ thực vật có các tần số cộng hưởng Raman khác nhau, vì vậy chúng rất thích hợp với kỹ thuật phân tích vi lượng nhiều chất gây ô nhiễm trong môi trường sử dụng duy nhất một đề SERS.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Ngày nay, nghiên cứu phát triển các phương pháp kiểm định, phân tích và các công nghệ chế tạo các loại thiết bị cảm biến để xác định và đo nồng độ các độc tố sinh học, hóa học nhiễm bẩn môi trường sống trong đất, nguồn nước, không khí và thực phẩm đang rất được quan tâm trên thế giới. Trong các phương pháp phân tích để xác định, nhận dạng các chất vô cơ và hữu cơ trong

môi trường, phương pháp tán xạ Raman có ưu điểm rất quan trọng so với các phương pháp khác là độ chọn lọc các tác nhân cần đo rất cao do mỗi loại phân tử cấu thành vật liệu có tần số dao động Raman riêng biệt, không trùng lặp hoàn toàn với nhau trong dải phổ tán xạ Raman (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. Tuy nhiên, hiệu suất của tán xạ Raman thông thường có xác suất rất nhỏ (khoảng dưới 10^{-9}), nghĩa là cứ một tỷ photon kích thích đi vào môi trường sẽ chỉ có 1 photon tham gia vào quá trình tán xạ Raman. Với hiệu suất tán xạ nhỏ như nêu ở trên, tán xạ Raman thông thường chỉ hiệu quả khi phân tích vật liệu với nồng độ lớn, không áp dụng được cho các kỹ thuật phân tích vật liệu với nồng độ rất thấp. Hiệu ứng tăng cường tán xạ Raman khi sử dụng để là các màng mỏng kim loại, đặc biệt là các kim loại quý (vàng, bạc, bạch kim..) đã được phát hiện vào giữa thế kỷ trước, tuy nhiên khi khoa học và công nghệ nano phát triển trong gần ba thập kỷ qua, hiệu ứng tăng cường tán xạ Raman sử dụng các nano kim loại quý đã phát triển rất mạnh do hiệu ứng cộng hưởng plasmon định xứ trên bề mặt các nano kim loại đã làm tăng hiệu suất tán xạ Raman lên hàng trăm tỷ lần so với tán xạ Raman thông thường. Kỹ thuật phân tích sử dụng nano kim loại trong tán xạ Raman được gọi là tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS), và các cảm biến có phủ nano kim loại sử dụng trong kỹ thuật tán xạ Raman tăng cường bề mặt có tên gọi chung là đế SERS. Đế SERS có rất nhiều ưu điểm so với các loại cảm biến quang tử khác như: độ chọn lọc tác nhân cần đo rất cao do mỗi phân tử đều có các dao động Raman riêng biệt, hệ số tăng cường tán xạ Raman bề mặt do cộng hưởng plasmon của các kim loại rất cao, 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 nhỏ (vài mili-oát), vì vậy không gây ra cháy mẫu đo là các chất hữu cơ trong quá trình đo tán xạ Raman. Đế SERS có hệ số tăng cường tán xạ Raman càng cao khi trên bề

mặt có nhiều điểm gồ ghề (gọi là “điểm nóng”), vì vậy các nghiên cứu phát triển để SERS thường tập trung vào phương pháp chế tạo bề mặt nano 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 để SERS. Hiệu ứng tăng cường tán xạ Raman bề mặt phụ thuộc rất lớn vào bản chất kim loại, kích thước và cấu hình của nano kim loại. Mỗi loại nano kim loại có tần số cộng hưởng tăng cường tán xạ Raman bề mặt riêng, vì vậy mỗi loại để SERS sử dụng nano kim loại chỉ cộng hưởng tăng cường Raman mạnh trong một khoảng tần số nhất định, mặc dù nano kim loại có cấu hình và kích thước thay đổi. Chính vì lý do trên, để kiểm định các chất gây ô nhiễm môi trường trong thực tế bằng kỹ thuật tán xạ Raman sẽ phải cần có nhiều loại để SERS sử dụng các nano kim loại khác nhau, làm tăng chi phí cho phương pháp phân tích (tăng thời gian đo Raman và kinh phí khi sử dụng nhiều để SERS phủ đơn kim loại). Trong số các kim loại quý đang được nghiên cứu để sử dụng trong để SERS, bạc (Ag) và vàng (Au) là hai kim loại được sử dụng nhiều nhất do chúng có tần số cộng hưởng plasmon trong vùng khả kiến và cận hồng ngoại, và khá bền trong môi trường tự nhiên. Thực nghiệm đã chứng minh rằng nano-Ag có vùng tần số cộng hưởng plasmon mạnh tại vùng khả kiến xanh-vàng và nano-Au có vùng tần số cộng hưởng từ vùng ánh sáng màu vàng và kéo dài đến vùng hồng ngoại gần, vì vậy một số chất hữu cơ (thí dụ chất bảo vệ thực vật Permethrin) có hệ số tăng cường Raman bề mặt rất cao khi sử dụng nano-Ag và bơm kích thích bằng laze màu xanh 532nm hoặc đỏ 630nm, nhưng một số chất hữu cơ khác (thí dụ chất bảo vệ thực vật như Chlorpyrifos và Dimethoate) có hệ số tăng cường Raman bề mặt cao trên để SERS sử dụng nano-Au và bơm kích thích tại bước sóng laze hồng ngoại 785nm. Kim loại bạc có giá thành thấp, tuy nhiên chúng bị oxi-hóa trong tự nhiên, vì vậy thời gian hoạt động của để SERS trên cơ sở nano-Ag không được dài và tính ổn định của chúng theo thời gian không cao, trong khi kim loại vàng

có tính ổn định rất cao nhưng giá thành đắt hơn bạc nhiều lần. Ý tưởng chế tạo loại đế SERS kết hợp hai kim loại trên một đế đã được triển khai nhằm các mục tiêu: mở rộng tần số cộng hưởng plasmon của đế SERS cho nhiều chất cần đo khác nhau khi sử dụng các bước sóng kích thích khác nhau trong cùng một thiết bị đo Raman do các thiết bị đo Raman hiện đại đã tích hợp nhiều nguồn laser trong cùng một thiết bị và đồng thời kéo dài thời gian hoạt động và tính ổn định của đế SERS sử dụng các nano kim loại có thể bị oxi-hóa theo thời gian. Hiện nay 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 chế tạo các nano kim loại hai thành phần để ứng dụng trong tán xạ Raman tăng cường bề mặt dưới dạng bột nano để phủ lên đế chẳng hạn như nhóm tác giả Linlin Xu, Shuang Li, Dameng Wang, Minh Chen, “Laser-induced photochemical synthesis of Branched Ag@Au bimetallic nanodendrites as a prominent substrate for surface-enhanced Raman scattering spectroscopy”, J. Optics Express 25,7,7408-7417, 2017 hoặc chế tạo đế SERS bằng các phương pháp tổng hợp hóa học có xúc tác, phương pháp điện-hóa, phương pháp tự lắng đọng trên bề mặt bằng lực tĩnh điện, phương pháp ăn mòn bằng laser công suất cao, phương pháp bốc hơi chân không kết hợp ủ nhiệt, v.v., 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; lỗ có phân bố theo chu kỳ tuần hoàn, thí dụ: nano vàng phủ trên đế có cấu trúc các cột nano sắp xếp có chu kỳ (Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Mỹ số US2015/0223739 A1, Aug.13, 2015), đế 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 US9176065 B2, Nov. 3, 2015), đế SERS tạo từ màng đơn lớp các hạt nano vàng dạng cầu được sắp xếp có trật tự trên bề mặt thủy tinh (Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Mỹ US2017/0115226A1, Apr. 27, 2017) với độ ổn định cao và ngưỡng phát hiện thấp (đến cỡ một phần tỷ-ppb) cho một số chất hữu cơ và vô cơ trong môi trường. Gần đây, các đế SERS sử

dụng sợi quang với nhiều cấu hình khác nhau trên đầu sợi hoặc dọc theo sợi quang, 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 để SERS và phân bố các nano kim loại trên sợi quang kiểm soát được, kết hợp đầu bơm quang và thu góp quang trên cùng một đầu dò đã được phát triển khá mạnh của nhóm tác giả Ying-Huang Lai, Shan-Chi Kuo, Yun-Chung Hsien, Yu-Chun Tai, Wei-Hsiu Hung, U-Ser Jeng, “Electrochemical fabricated gold dendrites with underpotential deposited silver monolayers for bimetallic SERS-active substrate”, J. RSC Advances 6, 13185-13192, 2016 hay nhóm Tang Ran, Pietro Strobba, Vanessa Cupil-Garcia, Tuan Vo-Dinh, “Fiber-optrode SERS probes using plasmonic-silver-coated gold nanostars, Sensors & Actuators” : B. Chemical 2019, <http://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.167>). 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 được nghiên cứu phát triển cho đế SERS sợi quang (Bằng sáng chế Mỹ US9395304 B2, Jul.19, 2016; bằng sáng chế Mỹ US9662047 B2, May 30, 2017; bằng sáng chế Mỹ US9987609 B2, Jun.5, 2018; bằng sáng chế Mỹ US0001442 B2, Jun.19, 2018). Cần lưu ý rằng, đa số các đế SERS nêu trên được chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa học có xúc tác, phương pháp điện-hóa hoặc bốc hơi chân không kết hợp ủ nhiệt hoặc phủ nano kim loại lên bề mặt khi đã chế tạo các nano kim loại bằng các phương pháp riêng biệt (tổng hợp hóa học, bóc tách bằng chùm laser...), tuy nhiên các phương pháp này có chi phí cao và

Vấn đề đang được quan tâm nghiên cứu phát triển công nghệ chế tạo đế SERS hiện nay là: tìm kiếm các phương pháp mới để chế tạo các tổ hợp nano kim loại khác nhau có tính chất tăng cường tán xạ Raman trong vùng phổ rộng và bền trong môi trường tự nhiên với giá thành thấp hơn so với các phương pháp đã biết, nhưng vẫn kiểm soát tốt hình thái học, kích thước và phân bố của

các tổ hợp nano kim loại trên đế SERS, tìm kiếm các cấu trúc mới của đế SERS để tăng độ lặp lại của các phép đo Raman đối với các tác nhân cần đo 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 phương pháp quang hóa được trợ giúp bằng hai bước sóng laser để chế tạo cấu trúc nano-Ag dạng cành lá có phủ lớp nano-Au sử dụng trong cảm biến quang tử (gọi là đế SERS) có hệ số tăng cường tín hiệu Raman bề mặt cao, phổ cộng hưởng Raman rộng tương ứng với nhiều nguồn laser kích thích khác nhau và độ ổn định theo thời gian dài. Đế SERS đề xuất có cấu trúc gồm lớp nano-Ag dạng cành lá được phủ lớp nano-Au dạng đĩa sẽ khác biệt với các đế SERS chế tạo bằng phương pháp điện hóa là nano-Au phủ nano-Ag.

Có thể đạt được mục đích trên bằng phương pháp quang hóa có trợ giúp bằng hai chùm laser với một laser có bước sóng ngắn (thí dụ: bước sóng 532nm) và một laser có bước sóng dài hơn (thí dụ: bước sóng 650nm) để thích hợp với quá trình chế tạo nano-Ag dạng cành lá tiến hành trước và nano-Au tương ứng phủ trên lớp nano-Ag dạng cành lá được tiến hành sau. Phương pháp quang hóa có trợ giúp bằng hai chùm laser gồm các giai đoạn sau:

i) Giai đoạn một: tiến hành tổng hợp và đồng thời phủ nano-Ag dạng cành lá lên trên bề mặt đầu sợi quang bằng kỹ thuật quang hóa tạo mầm nano-Ag từ dung dịch có chứa ion-Ag và hình thành các nano-Ag trên bề mặt đầu sợi quang bằng cách chiếu chùm laser bước sóng ngắn (laser phát xạ màu xanh) truyền dẫn qua sợi quang đến đầu sợi quang mà nhúng trong dung dịch chứa ion-Ag trong thời gian từ vài phút đến vài chục phút để tạo thành đế SERS quang sợi có phủ lớp nano-Ag dạng cành lá.

ii) Giai đoạn hai: tạo và phủ nano-Au phủ bên ngoài lớp nano-Ag bằng cách nhúng đế SERS sợi quang đã có lớp phủ nano-Ag dạng cành lá vào trong

dung dịch có chứa ion-Au, sau đó chiếu chùm tia laze có bước sóng dài hơn (laze phát xạ bước sóng đỏ) lên sợi quang để thu được sợi quang được phủ lớp hỗn hợp nano-Au:nano-Ag với nhiều “điểm nóng” từ các điểm gồ ghề của cấu trúc cành lá của nano-Ag và các đĩa hoặc hoa của nano-Au phủ trên cành lá nano-Ag.

Vùng bề mặt đầu sợi quang được chiếu sáng bằng các chùm laze sẽ xảy ra phản ứng quang hóa mạnh, tạo thành các mầm nano-Ag hoặc nano-Au trong thời gian rất ngắn (cỡ mili-giây) và phát triển thành các cấu trúc nano kim loại Ag; Au có hình thái học thay đổi từ dạng đĩa, hoa và cành lá trong thời gian từ vài chục giây đến vài chục phút. Hình thái học của nano-Ag và nano-Au được điều khiển bằng các thông số: thời gian chiếu laze, cường độ và bước sóng của chùm laze tương ứng và nồng độ ion kim loại Au; Ag trong dung dịch ban đầu. Các vùng bề mặt sợi quang không được chiếu laze sẽ không có nano kim loại Au; Ag phủ lên, vì vậy phương pháp này có thể điều khiển chính xác diện tích phủ nano kim loại Au; Ag trên bề mặt sợi quang. Phương pháp quang hóa được trợ giúp bằng hai chùm laze với bước sóng khác nhau có ưu điểm rất quan trọng là chúng có khả năng tổng hợp và đồng thời phủ hai loại nano kim loại Ag; Au lên trên để được chiếu sáng do tương tác của điện-từ trường của các chùm laze với các mầm nano kim loại tương ứng trên bề mặt được chiếu laze, vì vậy làm giảm thời gian tiến hành các công đoạn chế tạo nano kim loại và phủ chúng lên trên để SERS, và hơn nữa có thể kiểm soát độ đồng đều trong phân bố các nano kim loại trên để SERS bằng phân bố ổn định của chùm laze chiếu xạ. Để thu được để SERS quang sợi phủ hỗn hợp nano- Au: nano-Ag trên bề mặt sợi quang có kích thước và hình thái học khác nhau, chỉ cần lựa chọn loại sợi quang thích hợp 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 kim loại trong dung dịch ban đầu. Để SERS quang sợi sử dụng nano-Ag

dạng cành lá có phủ nano-Au chế tạo bằng phương pháp quang hóa có trợ giúp bằng hai bước sóng laze nêu trên có thể được sử dụng được ngay như là linh kiện cảm biến Raman tăng cường bề mặt với hệ số tăng cường Raman cao và có tần số cộng hưởng plasmon rộng từ khả kiến đến hồng ngoại gần. Hơn nữa, lớp phủ nano-Au trên bề mặt nano-Ag dạng cành lá đã làm chậm quá trình oxi-hóa lớp bạc để tăng cường thời gian hoạt động thực tế của đế SERS sử dụng nano-Au: nano-Ag với độ ổn định rất cao khi lưu giữ chúng trong môi trường không khí, làm giản đơn hóa quy trình bảo quản đế SERS để giảm giá thành các quy trình phân tích sử dụng đế SERS. Các kết quả thử nghiệm với cảm biến SERS quang sợi sử dụng hỗn hợp nano-Ag: nano-Au chế tạo bằng phương pháp quang hóa được trợ giúp bằng hai bước sóng laze cho thấy tính ưu việt của phương pháp chế tạo đế SERS mới là: chế tạo được đế SERS có tần số cộng hưởng plasmon rộng từ khả kiến đến hồng ngoại gần với độ ổn định cao và thời gian hoạt động dài trong điều kiện bảo quản đơn giản trong môi trường không khí bình thường, hệ số tăng cường tín hiệu Raman tăng hàng trăm triệu lần so với tín hiệu Raman thông thường, hình thái học của các lớp nano-Ag và nano-vàng 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), và diện tích đế SERS có thể điều khiển theo mong muốn của người thiết kế. Ngoài ra, đế SERS sử dụng đầu sợi quang phủ hỗn hợp nano-Au: nano-Ag rất thích hợp với thiết bị Raman cầm tay hoạt động được ngoài hiện trường với độ ổn định và hiệu suất tăng cường tán xạ Raman cao.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là hình phối cảnh thể hiện hệ thống thiết bị áp dụng phương pháp quang hóa được trợ giúp bằng hai bước sóng laze để chế tạo cấu trúc nano-Ag

dạng cành lá có phủ lớp nano-Au sử dụng trong cảm biến quang tử có tăng cường tín hiệu Raman bề mặt (đế SERS).

Hình 2a là hình phối cảnh thể hiện phương pháp chế tạo nano-Ag dạng cành lá từ dung dịch chứa ion-Ag và đồng thời phủ chúng lên trên bề mặt đầu sợi quang bằng phản ứng quang hóa có trợ giúp bằng một bước sóng laser màu xanh.

Hình 2b là hình ảnh thể hiện hình thái học của cấu trúc nano-Ag dạng cành lá được phủ trên bề mặt đầu sợi quang được chế tạo bằng phương pháp quang hóa được trợ giúp bằng chùm laser màu xanh sau thời gian 12 phút chiếu sáng.

Hình 3a là hình phối cảnh thể hiện phương pháp chế tạo nano-Au từ dung dịch chứa ion-Au và đồng thời phủ chúng lên trên cấu trúc nano-Ag dạng cành lá trên bề mặt đầu sợi quang bằng phản ứng quang hóa có trợ giúp bằng một bước sóng laser màu đỏ.

Hình 3b là hình ảnh thể hiện hình thái học của nano-Au được phủ trên bề mặt nano-Ag dạng cành lá chế tạo bằng phương pháp quang hóa được trợ giúp bởi laser phát xạ bước sóng đỏ chiếu xạ 15 phút để chế tạo đế SERS phủ hỗn hợp nano-Au: nano-Ag.

Hình 4a,4b,4c là các hình ảnh thể hiện phổ Raman của chất bảo vệ thực vật Chlorpyrifos, Dimethoat và Permethrin với nồng độ khác nhau đo bằng cảm biến SERS quang sợi phủ nano-Au:nano-Ag.

Hình 5 là hình vẽ thể hiện độ ổn định của đế SERS phủ hỗn hợp nano-Au:nano-Ag so với đế SERS chỉ phủ nano-Ag sau 1000 giờ lưu giữ trong môi trường tự nhiên.

Mô tả chi tiết sáng chế

Hình 1 là hình phối cảnh thể hiện hệ thống thiết bị áp dụng phương pháp quang hóa được trợ giúp bằng hai bước sóng laser để chế tạo cấu trúc nano-Ag dạng cành lá có phủ lớp nano-Au sử dụng trong cảm biến quang tử có tăng

cường tín hiệu Raman bề mặt (SERS). Phương pháp quang hóa được trợ giúp bằng hai bước sóng laser để chế tạo nano-Ag dạng cành lá và phủ nano-Au trên bề mặt nano-Ag được tiến hành trên hai giai đoạn như sau: giai đoạn 1 chế tạo nano-Ag có dạng cành lá phủ trên đầu sợi quang bằng cách bật laser 7 qua công tắc có bộ định giờ bật/tắt 6 để phát xạ laser bước sóng ngắn màu xanh và được hội tụ bằng hệ thấu kính 8 để chùm laser hội tụ vào thấu kính Grinrod 9 gắn trên sợi quang dẫn truyền thứ nhất của bộ ghép kênh quang 10 và được truyền qua sợi quang 11 có bộ ghép nối quang 12 vào đầu sợi quang 13 nhúng trong bể chứa dung dịch 14 có thành phần ion-Ag với nồng độ được tính toán trước trong điều kiện bể chứa dung dịch được ổn định nhiệt độ bằng bộ ổn nhiệt 15. Thời gian chiếu laser được định trước bằng bộ định giờ bật/tắt laser 6 để tạo thành các cấu trúc nano-Ag dạng cành lá phủ trên đầu sợi quang có chất lượng tốt và đồng đều. Sau khi chiếu laser màu xanh 7 để chế tạo nano-Ag dạng cành lá trên bề mặt đầu sợi quang 13 hoàn thành, laser phát xạ ánh sáng màu đỏ 17 được bật lên bằng bộ định giờ bật/tắt 16 và chùm laser màu đỏ được hội tụ bằng hệ thấu kính 18 để hội tụ vào thấu kính Grinrod 19 gắn trên đầu sợi quang dẫn truyền thứ hai của bộ ghép kênh quang 10 và được truyền qua sợi quang 11 để chiếu vào đầu sợi quang 13 đã được phủ nano-Ag nhúng trong bể 14 đã thay dung dịch chứa ion-Au để tổng hợp và đồng thời phủ nano-Au lên trên cấu trúc nano-Ag dạng cành lá nhằm chế tạo để SERS có phủ hỗn hợp nano-Au trên cấu trúc nano-Ag.

Hình 2a là hình phối cảnh thể hiện phương pháp tổng hợp nano-Ag từ dung dịch chứa ion-Ag và đồng thời phủ nano-Ag này lên trên bề mặt đầu sợi quang bằng phản ứng quang hóa có trợ giúp bằng laser màu xanh. Chùm laser màu xanh phát xạ từ laser 21 được bật/tắt bằng công tắc cấp nguồn 20 có định giờ chính xác đến 1 giây được hội tụ qua hệ thấu kính 8, 9 như trình bày trong hình 1 để truyền dẫn vào sợi quang của bộ ghép kênh quang 22 và truyền dẫn vào sợi quang 23 được nhúng vào bể 24 chứa dung dịch có thành phần ion-Ag (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). Bể chứa dung dịch 24 có ổn định nhiệt độ bằng bộ ổn nhiệt 15 (trình bày trong hình 1) để giữ nhiệt độ dung dịch không thay đổi khi phản ứng quang hóa xảy ra. Trong quá trình chế tạo nano-Ag trên đầu sợi quang 23, laze phát xạ ánh sáng đỏ 26 sẽ được tắt bởi bộ công tắc định giờ 25. Vùng bề mặt đầu sợi quang 23 được chiếu sáng bằng chùm laze màu xanh sẽ xảy ra phản ứng quang hóa rất mạnh, tạo thành các mầm nano bạc trong thời gian vài chục mili-giây và phát triển thành các nano-Ag với các hình dạng vi đĩa, hoa và cành lá trong vài chục giây đến vài chục phút trên diện tích được chiếu laze. Nano-Ag dạng cành lá được hình thành và đồng thời gắn chặt trên bề mặt đầu sợi quang 23 trong thời gian từ 8 phút đến 20 phút được chiếu laze.

Hình 2b là hình ảnh thể hiện hình thái học của cấu trúc nano-Ag dạng cành lá được phủ trên bề mặt đầu sợi quang được chế tạo bằng phương pháp quang hóa được trợ giúp bằng chùm laze màu xanh sau thời gian 12 phút chiếu sáng. Độ dài của cành lá nano-Ag có thể đạt đến vài micro-mét và các nhánh của cành lá nano-Ag có kích thước từ vài chục đến trăm nano-mét tạo thành nhiều “điểm nóng” để tăng cường tán xạ Raman bề mặt định xứ cho để SERS phủ nano-Ag.

Hình 3a là hình phối cảnh thể hiện phương pháp chế tạo nano-Au từ dung dịch chứa ion-Au và đồng thời phủ nano-Au này lên trên bề mặt cấu trúc nano-Ag dạng cành lá trên bề mặt đầu sợi quang bằng phản ứng quang hóa có trợ giúp bằng laze màu đỏ. Chùm laze màu đỏ phát xạ từ laze 33 được hội tụ qua các hệ thấu kính 18, 19 trình bày trong hình 1 vào sợi quang của bộ ghép kênh quang 29 để truyền dẫn vào sợi quang 30 có bề mặt đầu sợi quang đã được phủ lớp nano-Ag dạng cành lá và được nhúng vào bể 31 chứa dung dịch có thành phần ion-Au (thí dụ: hỗn hợp các chất HAuCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; axit ascorbic với tỷ lệ mol nhất định). Bể chứa dung dịch 31 cũng có ổn định nhiệt độ để giữ nhiệt độ dung dịch không thay đổi khi phản ứng quang hóa xảy ra. Trong quá trình chế tạo nano-Au laze phát xạ ánh sáng màu xanh 28 sẽ tắt

bởi công tắc định giờ 27. Vùng bề mặt đầu sợi quang 30 đã phủ nano-Ag dạng cành lá được chiếu sáng bằng chùm laze màu đỏ sẽ xảy ra phản ứng quang hóa với các ion-Au trong dung dịch và tạo thành các mầm nano-Au trên bề mặt nano-Ag phát triển thành các nano-Au với các hình dạng vi đĩa hoặc hoa trong vài phút đến vài chục phút được định giờ chiếu xạ laze bằng công tắc bật/tắt có định giờ 32 và các nano-Au sẽ đồng thời được gắn chặt trên bề mặt nano-Ag phủ trên bề mặt đầu sợi quang để tạo thành đế SERS có phủ hỗn hợp nano-Au: nano-Ag.

Hình 3b là hình vẽ thể hiện cấu trúc nano-Au được bao phủ trên nano-Ag dạng cành lá được chế tạo bằng phương pháp quang hóa được trợ giúp bằng chiếu xạ laze màu đỏ. Kích thước của nano-Au nằm trong khoảng 10 đến 40 nano-mét và được phủ kín trên bề mặt nano-Ag dạng cành lá.

Hình 4a là hình vẽ thể hiện phổ Raman của chất bảo vệ thực vật Permethrin được đo bằng đế SERS quang sợi có phủ lớp hỗn hợp nano-Au: nano-Ag dạng cành lá với nồng độ khác nhau: 0,1ppm (đường 1), 0,5ppm (đường 2), 1ppm (đường 3), 5ppm (đường 4) và 10ppm (đường 5). Chùm laze kích thích tán xạ Raman có bước sóng 532nm và công suất laze là 4 mili-Oát. Kết quả chứng minh rằng khả năng phân tích của đế SERS cho chất Permethrin đạt đến dưới 0, 1 phần triệu (ppm).

Hình 4b là hình vẽ thể hiện phổ Raman của chất bảo vệ thực vật Chlorpyrifos được đo bằng đế SERS quang sợi có phủ lớp hỗn hợp nano-Au: nano-Ag dạng cành lá với nồng độ khác nhau: 0,05ppm (đường 1), 0,5ppm (2) và 1ppm (đường 3). Chùm laze kích thích tán xạ Raman có bước sóng 785 nm và công suất laze là 4 mili-Oát. Kết quả chứng minh rằng khả năng phân tích của đế SERS cho chất Chlorpyrifos đạt đến dưới 0,05 phần triệu (ppm).

Hình 4c là hình vẽ thể hiện phổ Raman của chất bảo vệ thực vật Dimethoate được đo bằng đế SERS quang sợi có phủ lớp hỗn hợp nano-Au: nano-Ag dạng cành lá với nồng độ khác nhau: 0,05ppm (đường 1),

0,1ppm (đường 2), 1ppm (đường 3), 2ppm (đường 4) và 10ppm (đường 5). Chùm laze kích thích tán xạ Raman có bước sóng 785 nm và công suất laze là 4 mili-Oát. Kết quả chứng minh rằng khả năng phân tích của đế SERS cho chất Dimethoate đạt đến dưới 0,05 phần triệu (ppm).

Hình 5 là hình vẽ thể hiện phổ Raman của chất thử R6G có nồng độ 10^{-5} M được đo trên đế SERS quang sợi có phủ lớp nano-Ag dạng cành lá Ag (đường 1), và phủ lớp hỗn hợp nano-Au:nano-Ag dạng cành lá (đường 2) ngay sau khi chế tạo các đế SERS và đo sau 1000 giờ lưu giữ trong môi trường tự nhiên, các đế SERS quang sợi có phủ lớp nano-Ag (đường 3) và phủ hỗn hợp nano-Au: nano-Ag dạng cành lá (đường 4). Đế SERS quang sợi chỉ phủ một lớp nano-Ag tinh khiết có sự suy giảm cường độ phổ tán xạ Raman đến 31,5% sau 1000 giờ lưu giữ trong môi trường tự nhiên, trong khi đó cường độ phổ tán xạ Raman của đế SERS phủ hỗn hợp nano-Au: nano-Ag dạng cành lá hầu như không bị suy giảm (suy giảm $\pm 3\%$).

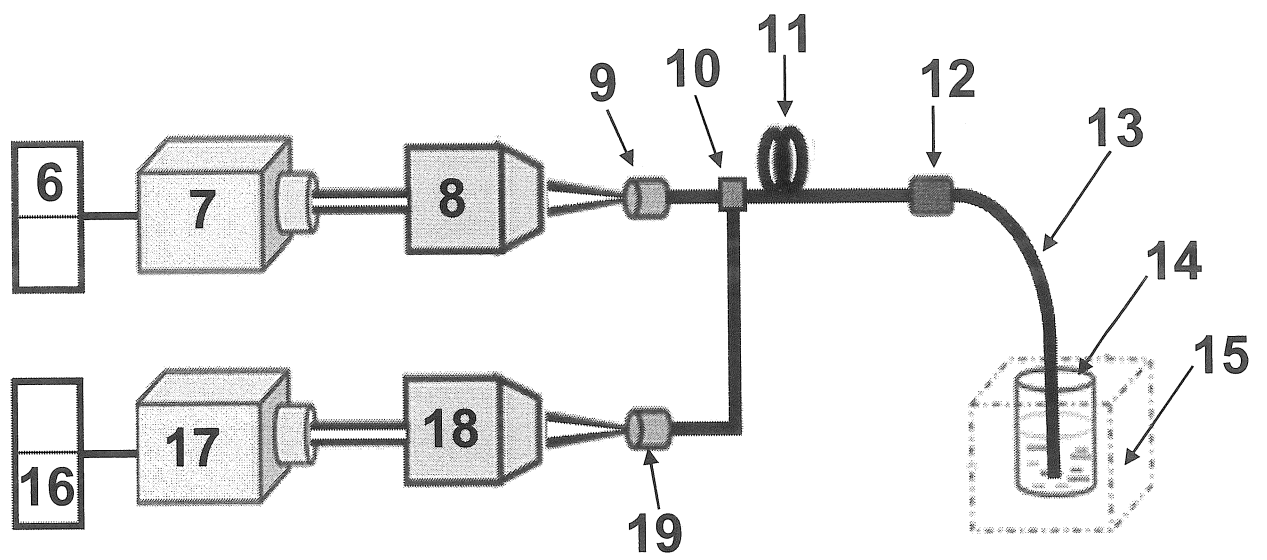
Cần lưu ý rằng, với công suất laze kích thích rất nhỏ (cỡ vài mili-oát), mẫu hữu cơ được chiếu xạ laze không bị cháy gây ra thay đổi cấu trúc phân tử của chất đo và đưa ra kết quả chính xác về bản chất và nồng độ chất cần đo bằng kỹ thuật tán xạ Raman.

Yêu cầu bảo hộ

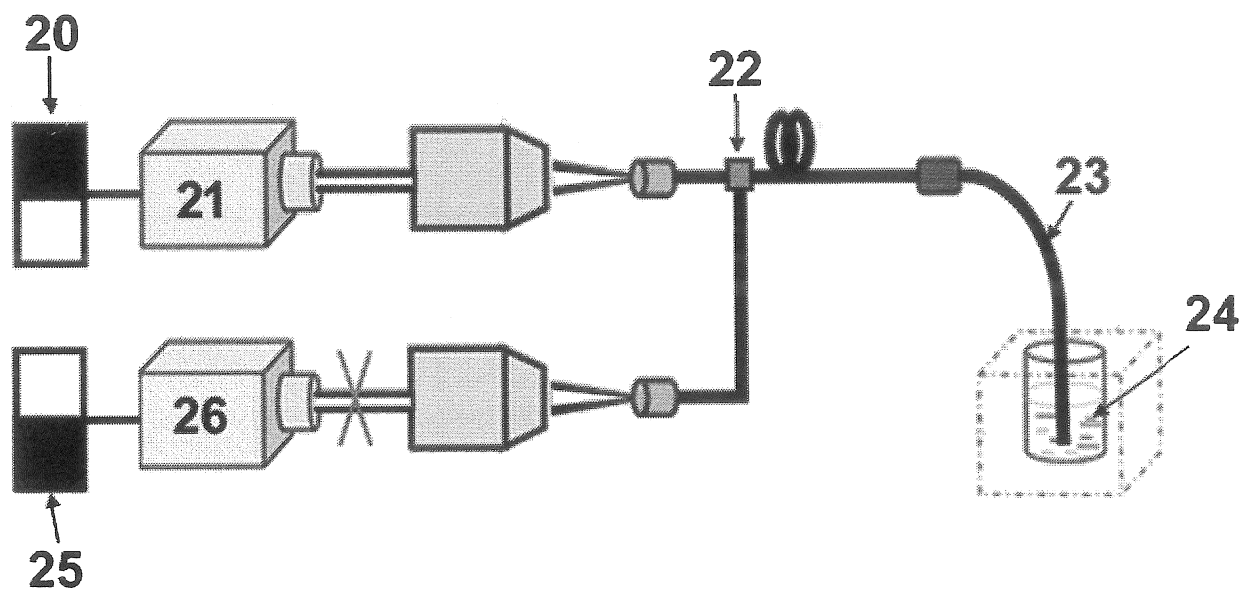
1. Phương pháp quang hóa được trợ giúp bằng hai bước sóng laze để chế tạo cấu trúc nano-Ag dạng cành lá có phủ lớp nano-Au sử dụng trong cảm biến quang tử tăng cường tán xạ Raman bề mặt (để SERS) có độ ổn định cao, phương pháp này bao gồm các bước:

tạo ra lớp nano-Ag dạng cành lá phủ trên bề mặt đầu sợi quang (13, 23, 30) bằng cách chiếu chùm laze phát xạ màu xanh từ nguồn phát laze (7, 21) được hội tụ bởi hệ thấu kính (8, 9) truyền vào sợi quang (11) qua bộ ghép kênh quang (10,22) nối với sợi quang (13, 23) mà có đầu nhúng vào hỗn hợp dung dịch AgNO_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaBH_4 chứa trong bể chứa (14, 24), được ổn định nhiệt độ bằng bộ điều khiển nhiệt độ (15) và được điều khiển thời gian bật/tắt laze bằng bộ định giờ (6, 20);

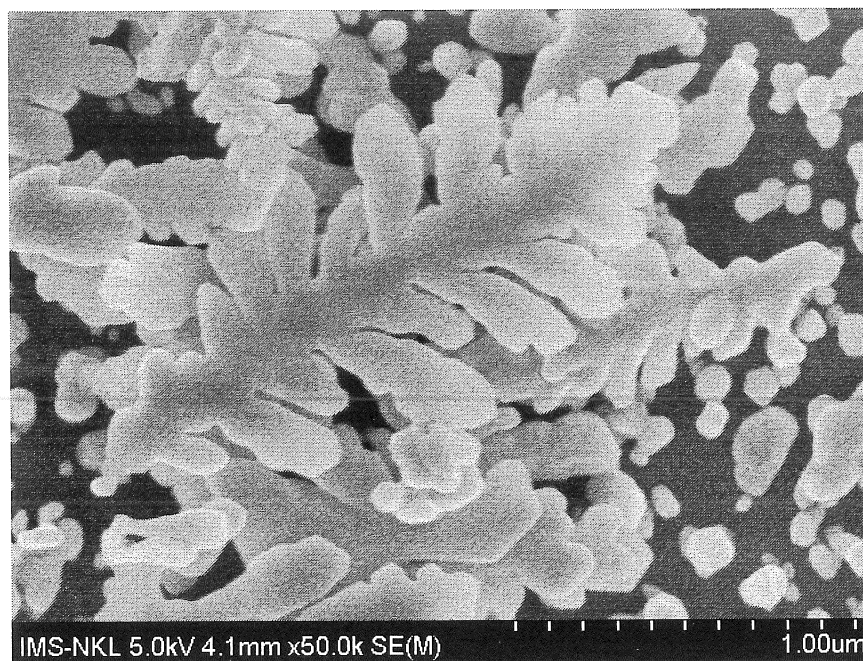
tạo ra lớp nano-Au dạng vi đĩa hoặc hoa phủ lên trên bề mặt nano-Ag dạng cành lá nằm trên bề mặt đầu sợi quang bằng cách chiếu chùm laze phát xạ màu đỏ (17, 26, 33) được hội tụ bởi hệ thấu kính (18, 19) truyền vào sợi quang của bộ ghép kênh quang (10, 22, 29) nối với sợi quang (30) đã được phủ lớp nano-Ag dạng cành lá ở bước trên, đầu sợi quang này được nhúng vào bể hỗn hợp dung dịch (31) HAuCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a-xít ascorbic, được ổn định nhiệt độ bằng bộ điều khiển nhiệt độ (15), và thời gian chiếu chùm laze được điều khiển bằng bộ định giờ (16, 25, 32), sau khi chiếu xạ thu được sợi quang có phủ lớp hỗn hợp nano-Au:nano-Ag có nhiều điểm gồ ghề để tăng cường tín hiệu tán xạ Raman và có phổ cộng hưởng plasmon rộng từ vùng xanh đến vùng hồng ngoại gần để tạo ra để SERS có độ ổn định cao và có phổ cộng hưởng tán xạ Raman rộng.



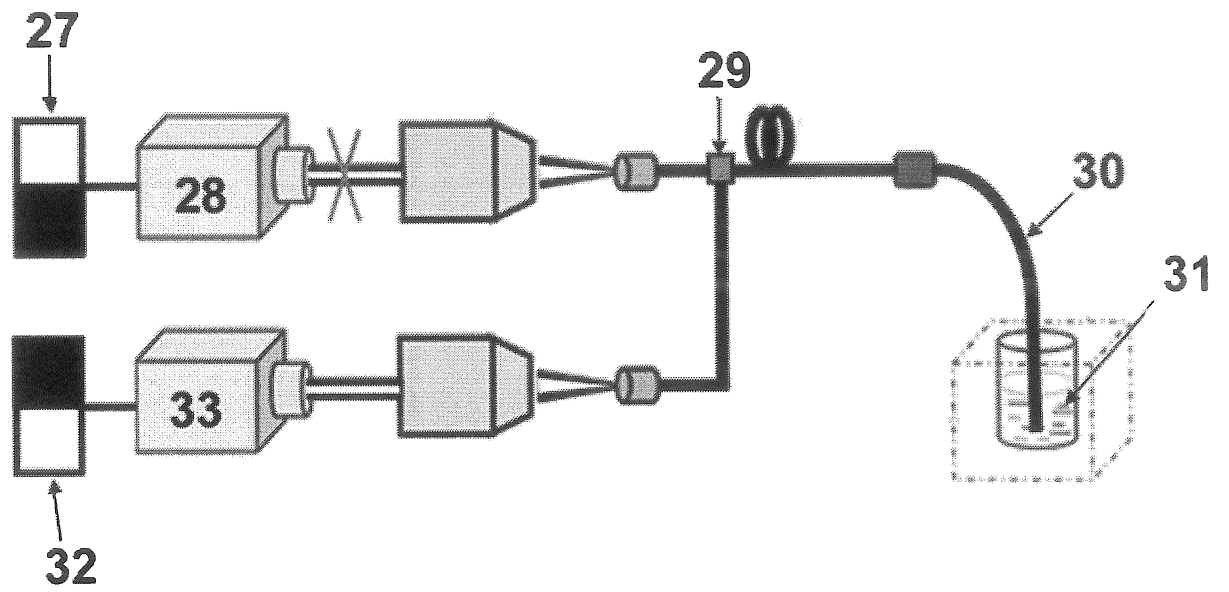
Hình 1



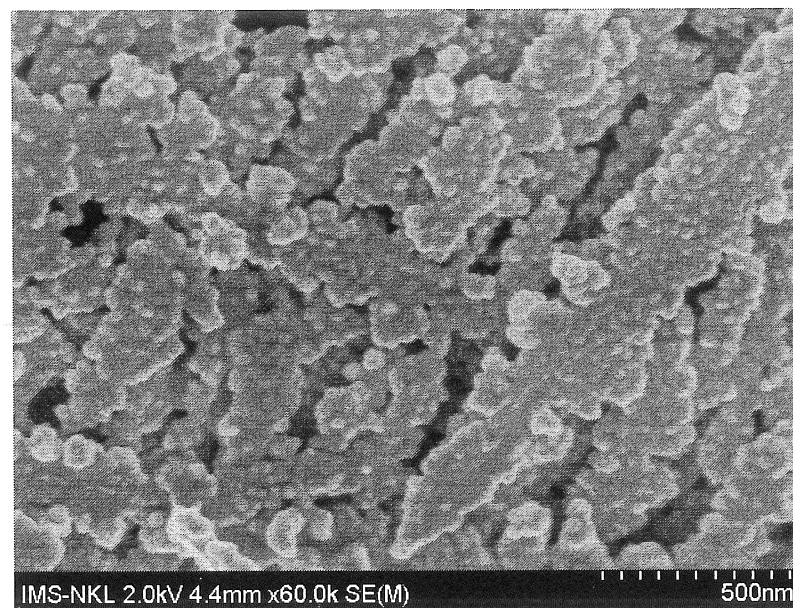
Hình 2a



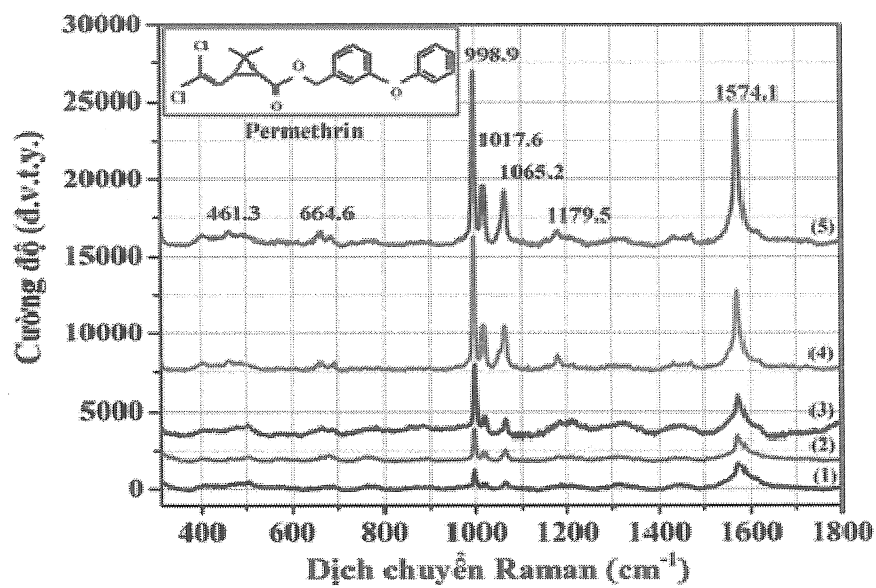
Hình 2b



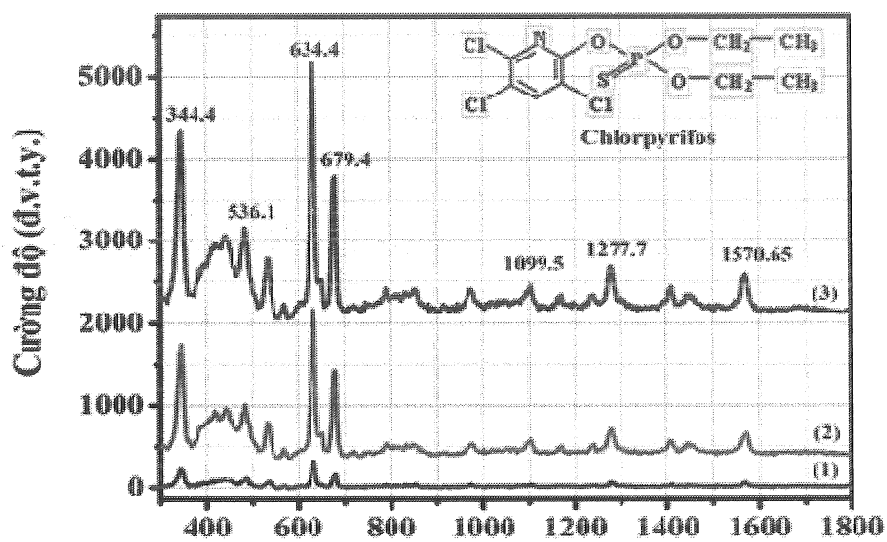
Hình 3a



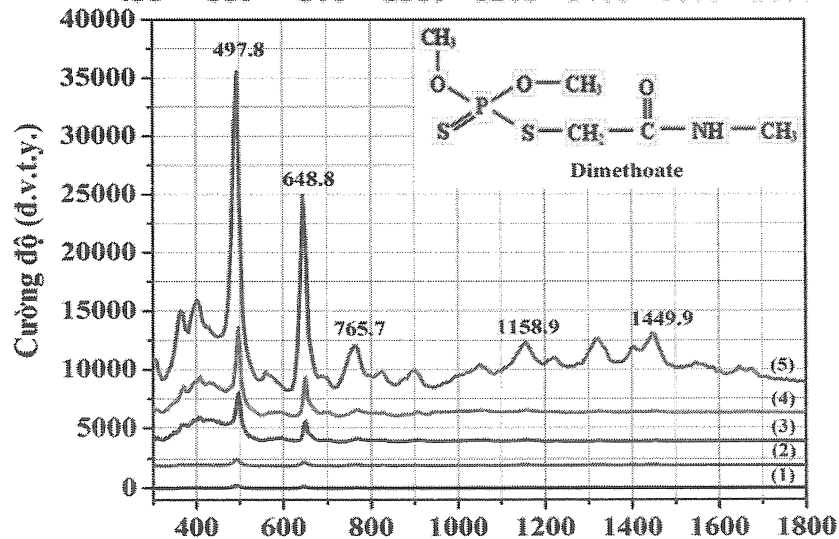
Hình 3b



Hình 4a

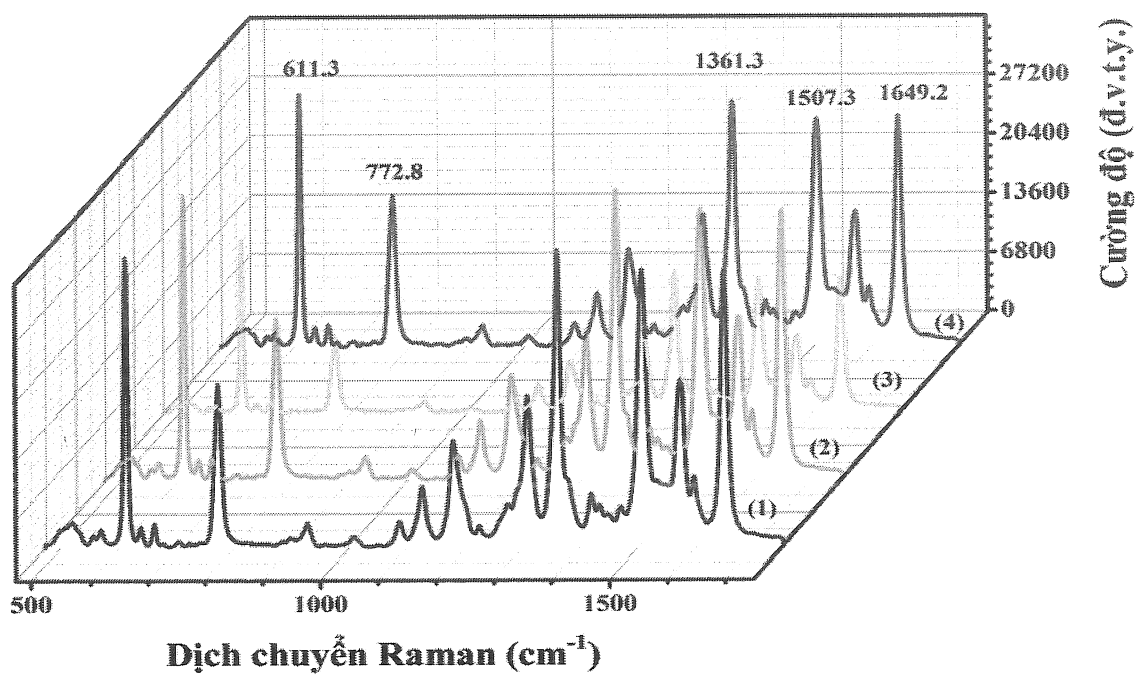


Hình



4b

Hình 4c



Hình 5