

LẮNG ĐỘNG CÁC HẠT NANO KIM LOẠI BẠC TRONG CẤU TRÚC ĐA LỚP SILIC XỐP SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP KHỬ NHIỆT

Nguyễn Thúy Vân^{1*}, Vũ Đức Chính¹, Phạm Thanh Bình¹, Nguyễn Văn Ân²

¹ Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

² Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

*Email: vannt@ims.vast.ac.vn

Ngày nhận bài: 24/6/2022; ngày hoàn thành phản biện: 13/7/2022; ngày duyệt đăng: 4/8/2022

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một phương pháp mới để chế tạo đầu dò tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) trên nền vật liệu đa lớp silic xốp (PSM) sử dụng phương pháp khử nhiệt. Cấu trúc PSM được lắng đọng các hạt nano bạc (AgNPs) sâu bên trong các lỗ xốp có khả năng khuếch đại tín hiệu tán xạ Raman cao nhờ diện tích bề mặt rộng và thời gian tương tác vật chất ánh sáng dài tạo ra tín hiệu SERS lớn giúp phát hiện các chất cần phân tích với độ nhạy cao. Để SERS với hiệu suất tăng cường cao được sử dụng để phát hiện các phân tử chất màu xanh methyl (MB) với khoảng nồng độ 10^{-4}M – 10^{-12}M . Hệ số tăng cường của đế SERS đạt khoảng 2×10^8 tại nồng độ 10^{-8}M của dung dịch MB. Giới hạn phát hiện các phân tử chất màu MB đạt được 10^{-10}M . Kết quả này mở ra triển vọng mới trong lĩnh vực cảm biến khi sử dụng để SERS trên nền vật liệu silic xốp và phát triển công cụ cảm biến cho các thiết bị tích hợp trên chip.

Từ khóa: cấu trúc đa lớp silic xốp, hạt nano bạc, SERS, xanh methyl (MB), hệ số tăng cường (EF).

1. MỞ ĐẦU

Tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) là một kỹ thuật phân tích nhanh các chất hóa học và sinh học, đã thu hút sự quan tâm lớn của các nhà nghiên cứu vì độ nhạy cao và độ đặc hiệu phân tử của nó [1]. Hệ số tăng cường của đế SERS đối với các vật liệu có bề mặt gồ ghề hoặc kích thước nano có thể lên tới $\sim 10^{14}$ [2]. Hệ số tăng cường này đạt được đó là do điện trường cảm ứng ánh sáng mạnh tại các vị trí trong không gian có cấu trúc nano kim loại, thường được gọi là "điểm nóng-hot spots", mang lại khả năng siêu nhạy của các cảm biến dựa trên SERS. Vì vậy, các cảm biến dựa trên hiệu ứng SERS có thể đạt được phát hiện nồng độ siêu thấp, thậm chí đạt đến giới hạn phát hiện đơn phân tử [3]. Kể từ khi được phát hiện vào năm 1956 bởi Arthur Uhler và

Ingeborg Uhlir, silicon xốp (PSi) đã được sử dụng rộng rãi cho các cảm biến, chẳng hạn như cảm biến sinh học [4], cảm biến điện hóa [5] và cảm biến quang học [6]. Trong các loại cảm biến này, cảm biến SERS đã nhận được nhiều sự chú ý từ các nhà nghiên cứu trong thời gian gần đây. PSi có diện tích bề mặt lớn, độ nhám bề mặt cao và kích thước lỗ xốp chọn lọc được là những thông số quan trọng có thể tạo ra sự tăng cường tín hiệu tán xạ Raman cao cho các mục tiêu khác nhau. Cấu trúc đa lớp silic xốp (PSM) có thể được chế tạo dễ dàng bằng cách thay đổi mật độ dòng điện ăn mòn và chiều sâu của các lỗ xốp được điều khiển bằng cách thay đổi thời gian ăn mòn. Tính chất quang học của PSM khác biệt đáng kể so với cấu trúc PSi đơn lớp do sự tán sắc gây ra bởi sự thay đổi của các chiết suất khác nhau. PSM có thể kiểm soát các quá trình bức xạ trong vùng cảm quang tử.

Việc tăng cường khả năng phân cực Raman hiệu quả và thời gian tương tác vật chất ánh sáng dựa trên cấu trúc đa lớp được sử dụng để cải thiện hiệu quả tán xạ Raman [7]. Trong thập kỷ qua, các nghiên cứu liên quan đến SERS và cấu trúc đa lớp là một lĩnh vực rất được quan tâm. Tuy nhiên, cấu trúc đa lớp được nghiên cứu trên SERS chủ yếu là cấu trúc đa lớp bề mặt [8]. Cấu trúc đa lớp trong nghiên cứu này của chúng tôi là một cấu trúc với sự sắp xếp tuần hoàn theo chiều dọc của chiết suất. Để nghiên cứu và phát triển một cảm biến với thiết bị cấu trúc đa lớp và hiệu suất cảm biến SERS mạnh, việc nghiên cứu cấu trúc đa lớp để tăng cường SERS là cần thiết và có tiềm năng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi cũng tận dụng đặc điểm diện tích bề mặt lớn của PSi, các hạt nano Ag được lắng đọng sâu bên trong silic xốp bằng phương pháp khử nhiệt để tạo thành vật liệu hỗn hợp của silic và kim loại Ag (SCPSM) giúp tăng cường tín hiệu Raman. Hoạt động SERS của cấu trúc SCPSM được thử nghiệm với chất màu xanh methyl (MB). Các kết quả thu được cho thấy hệ số tăng cường của SERS lên tới 2×10^8 và giới hạn phát hiện các phân tử chất màu MB đạt 10^{-10} M. Điều này chứng tỏ khả năng để PSi phát hiện nồng độ thấp của các phân tử phân tích và mở ra cách cửa cho các ứng dụng sử dụng PSi làm công cụ cảm biến cho các thiết bị tích hợp trên chip.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu

Phiến silic (Si) loại p được đánh bóng một mặt, pha tạp Bo (B), điện trở suất $< 0,005 \Omega \cdot \text{cm}$, định hướng (100), dày $525 \pm 25 \mu\text{m}$ sử dụng để chế tạo các mẫu PSM. Axit flohydric (HF) nồng độ 48% (Merck, Đức) dùng làm dung dịch ăn mòn điện hóa được pha loãng với cồn tuyệt đối (Merck, độ tinh khiết $\geq 99,9\%$) theo tỷ lệ 1:2. AgNO_3 (Fluka, 98%) được hòa tan trong nước cất hai lần với nồng độ yêu cầu 1 M để sử dụng cho quá trình lắng đọng AgNPs bên trong các lỗ xốp của cấu trúc PSM. Xanh metyl (hàm lượng chất màu 85%, Merck, Đức) được pha trong cồn tuyệt đối và nước cất hai

lần với tỷ lệ 1:1 để thu được dung dịch gốc với nồng độ 10^{-3}M . Từ dung dịch gốc này ta pha loãng với cồn để tạo thành dung dịch xanh metyl có nồng độ nằm trong dải rộng từ 10^{-4}M đến 10^{-12}M .

2.2. Chế tạo cấu trúc đa lớp silic xốp

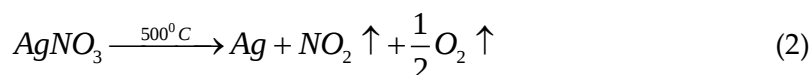
Cấu trúc đa lớp silic xốp (PSM) được chế tạo bằng phương pháp ăn mòn điện hóa với một quy trình đã được đề cập chi tiết trong tài liệu tham khảo [6]. Trong bài báo này quá trình điện hóa được tiến hành bằng cách sử dụng nguồn điện một chiều (Agilent E3640A, 0-8V, 3A/0-20V, 1.5A) có phần mềm điều khiển một cách chính xác dòng điện và thời gian ăn mòn để tạo lớp xốp theo yêu cầu. Điều này sẽ dẫn đến việc kiểm soát chính xác chiết suất và chiều dày của các lớp xốp cấu thành màng đa lớp. Cấu trúc PSM được thiết kế gồm một chuỗi liên tiếp các lớp xốp có chiết suất cao (H) và lớp có chiết suất thấp (L) như sau: $(HL)^n$ trong đó H và L tương ứng với lớp chiết suất cao và thấp, n là số lượng cặp HL. Các lớp xốp này có độ dài quang học thỏa mãn phương trình sau [12]:

$$\frac{\lambda}{4} = n_H d_H = n_L d_L \quad (1)$$

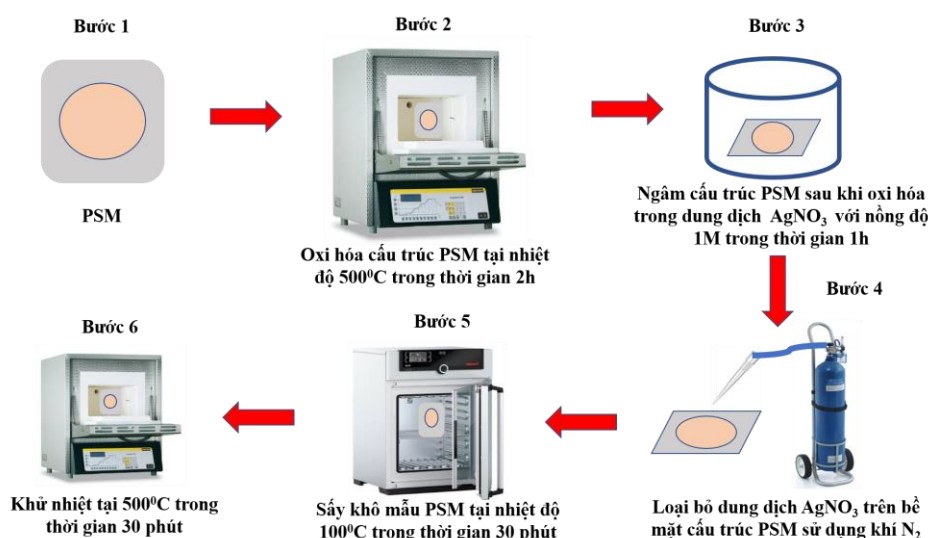
trong đó λ là bước sóng trung tâm tương ứng với tâm vùng cấm quang; n_H và n_L (d_H và d_L) là chiết suất (độ dày) của các lớp H và L tương ứng. Tất cả các mẫu PSM trong nghiên cứu này được chuẩn bị với lớp H và L có mật độ dòng điện lần lượt là 15 mA/cm^2 và 50 mA/cm^2 với tổng số cặp lớp là 12.

2.3. Lắng đọng AgNPs bên trong cấu trúc PSM

Hình 1 minh họa quá trình lắng đọng các hạt nano kim loại Ag bên trong các lỗ xốp của cấu trúc PSM được thực hiện qua sáu bước. Bước 1 là quá trình chế tạo cấu trúc PSM. Cấu trúc PSM này sau khi chế tạo sẽ được làm sạch bề mặt bằng cồn tinh khiết và được sấy khô bề mặt bằng khí N_2 . Bước 2 tiếp theo, các mẫu PSM được oxi hóa tại nhiệt độ 500°C có thời gian oxi trong hai giờ để tạo thành một cấu trúc silic xốp bền vững và biến đổi các liên kết Si-H_x kỵ nước thành liên kết Si-O_x ưa nước. Sau khi các mẫu PSM được oxi hóa, chúng được ngâm trong dung dịch muối bạc (AgNO_3) với nồng độ 1M trong thời gian 1h để làm ướt hoàn toàn các lớp xốp (bước 3). Dung dịch AgNO_3 dư thừa trên bề mặt mẫu được loại bỏ bằng cách dùng khí N_2 (bước 4). Đây là bước rất quan trọng để không ngăn cản sự tắc nghẽn các lỗ xốp do quá nhiều các hạt nano kim loại trên bề mặt. Bước tiếp theo, các mẫu sẽ được sấy khô trong lò tại nhiệt độ 100°C trong thời gian 30 phút mục đích để hóa hơi dung môi và hấp thụ dung dịch AgNO_3 lên thành các tường xốp (bước 5). Bước cuối cùng (bước 6), các mẫu được nung nóng trong lò tại nhiệt độ 500°C trong thời gian 30 phút để khử hoàn toàn dung dịch muối bạc thành kim loại bạc theo phương trình phản ứng sau:



Lắng đọng các hạt nano kim loại bạc trong cấu trúc đa lớp silic xốp sử dụng phương pháp nhiệt



Hình 1. Các bước lắng đọng nano kim loại Ag bên trong các lỗ xốp của cấu trúc PSM

2.4. Phương pháp nghiên cứu

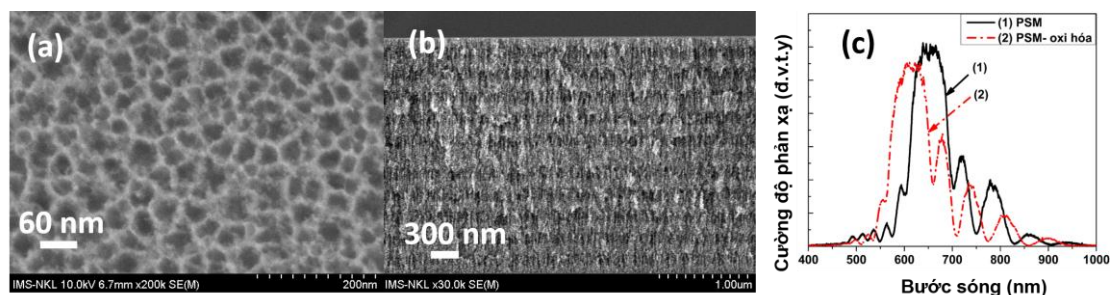
Cấu trúc của vật liệu PSM và sự phân bố của AgNPs trong các lỗ xốp được quan sát qua ảnh hiển vi điện tử quét và việc xác định thành phần các nguyên tố thông qua phương pháp đo quang phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên máy FE-SEM (Hitachi S-4800 - Nhật Bản) tại Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Quang phổ Raman của chất màu xanh metyl được hấp thụ trong cấu trúc SCPSM được thực hiện bởi hệ thống quang phổ Raman (Horiba Scientific LabRAM HR Evolution) tại trường Đại học Sư phạm Hà Nội với kính hiển vi đồng tiêu được nối với thấu kính có vật kính 10x, 60x, 100x và bước sóng kích thích là 532 nm. Bước sóng này phù hợp hơn cho nghiên cứu chất màu xanh metyl vì gần cộng hưởng với trạng thái kích thích của nó [9].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng cấu trúc PSM

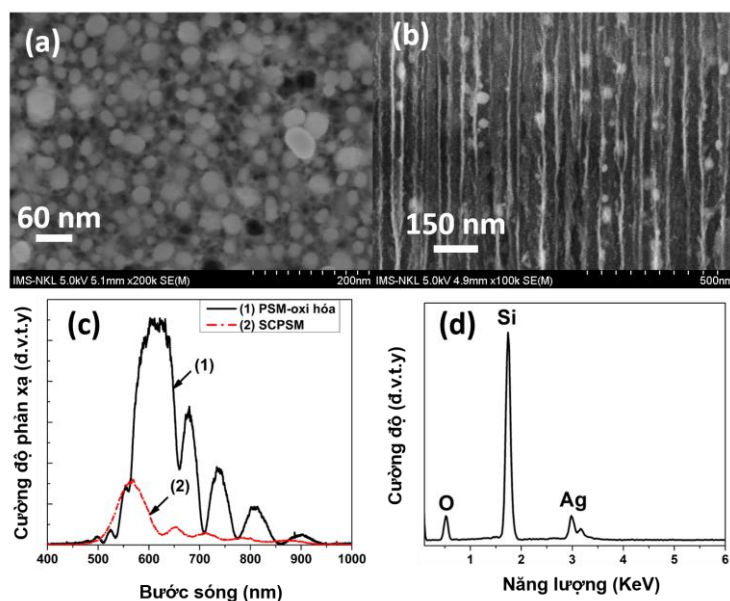
Hình 2a minh họa hình thái bề mặt của cấu trúc. Hình ảnh FE-SEM của silic xốp cho thấy bề mặt silic xốp bao gồm các lỗ xốp được sắp xếp ngẫu nhiên, phân bố đồng đều có kích thước từ 10 nm tới 50 nm. Hình 2b trình bày ảnh hiển vi điện tử quét mặt cắt ngang của cấu trúc PSM với cặp lớp chiết suất cao (H) và chiết suất thấp (L) có mật độ dòng điện lần lượt là 15 mA/cm² và 50 mA/cm² và thời gian ăn mòn tương ứng là 5,6s và 2,9s. Cấu trúc PSM được chế tạo với 12 cặp lớp HL để thu được độ phản xạ cao nhất. Cấu trúc PSM chế tạo với độ dày khoảng hơn 2 μm . Độ tương phản của các lớp chiết suất cao và chiết suất thấp được nhìn rõ trên ảnh SEM. Cấu trúc đa lớp silic xốp này được sử dụng để lắng đọng các hạt nano Ag bên trong các tường xốp và sau đó

được nghiên cứu hiệu ứng SERS của chúng. Các mẫu PSM sau khi chế tạo sẽ được oxy hóa tại nhiệt độ 500°C có thời khí oxy trong thời gian 2 giờ để biến đổi hoàn toàn liên kết Si-H_x (x=0,1,2) thành liên kết SiO_x bền vững. Hình 3c biểu diễn phổ phản xạ của cấu trúc PSM trước và sau khi oxy hóa. Sau khi oxy hóa, bước sóng phản xạ của cấu trúc PSM dịch về vùng bước sóng ngắn, sự dịch chuyển này là do sự giảm của chiết suất hiệu dụng của các lớp xốp khi bị oxy hóa như theo công thức (1) [10].



Hình 2. Ảnh SEM bề mặt (a) và mặt cắt (b) của cấu trúc PSM với 12 chu kỳ; (c) phổ phản xạ của cấu trúc PSM trước và sau khi oxy hóa

3.2. Đặc trưng của AgNPs lắng đọng bên trong cấu trúc PSM

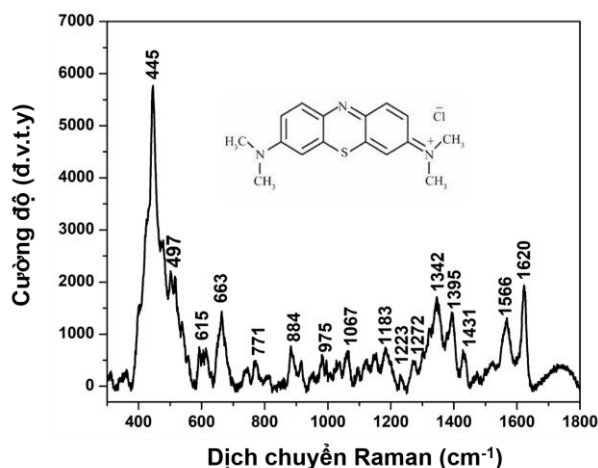


Hình 4. Ảnh SEM bề mặt (a) và mặt cắt (b) của cấu trúc SCPSM, (c) phổ phản xạ của cấu trúc PSM đã được oxy hóa (đường 1) và sau khi lắng đọng Ag trong cấu trúc (đường 2) và (d) phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của đế hoạt động SERS SCPSM

Các hạt nano Ag được phủ lên các tường nano silic một cách đồng đều nhờ phương pháp khử nhiệt. Phương pháp này giúp các hạt nano Ag khuếch tán sâu vào bên trong cấu trúc đa lớp silic xốp tạo thành vật liệu nano tổng hợp kết hợp độc đáo khả năng khuếch đại tín hiệu tán xạ Raman của bề mặt kim loại với diện tích bề mặt

được mở rộng cho phép tăng cường độ tín hiệu để phát hiện nồng độ thấp của các chất cần phân tích. Hình 4a minh họa ảnh SEM các hạt nano Ag được lắng đọng trên bề mặt cấu trúc bên trong các lỗ xốp với kích thước từ 10nm đến 50nm. Các hạt nano Ag này có kích thước nhỏ hơn khi ở sâu bên trong cấu trúc xốp và được bám trên các thành của các lỗ xốp (hình 4b). Khi các hạt nano Ag được thấm sâu bên trong cấu trúc xốp và làm thay đổi chiết suất hiệu dụng của các lỗ xốp, theo công thức (1) phổ phản xạ của cảm biến đã dịch chuyển về bước sóng ngắn và cường độ phản xạ của cấu trúc silic giảm đi, điều này được chứng minh qua phổ phản xạ của cấu trúc đa lớp trước và sau khi lắng đọng các hạt nano Ag trong hình 4c. Hình 4d minh họa phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của để hoạt động SERS SCPSM, sự tồn tại của Ag được lắng đọng bên trong cấu trúc đa lớp silic xốp cũng được chứng minh. Các nguyên tố Si và O cũng được hiển thị. Sự có mặt của hai nguyên tố Si và O là chắc chắn bởi vì để Si và Si bị oxi hóa sau khi chế tạo [11].

3.3. Hoạt động SERS của cấu trúc SCPSM



Hình 5. Phổ SERS của chất màu MB với nồng độ 10^{-5} M hấp thụ trên cấu trúc SCPSM được kích thích với bước sóng laser 532 nm

Để đánh giá hoạt động của đầu dò SERS SCPSM, chất màu xanh metyl (MB) đã được sử dụng. Chất màu MB được pha loãng với cồn từ dung dịch gốc 10^{-3} M để tạo thành dung dịch MB có nồng độ nằm trong dải rộng từ 10^{-4} M đến 10^{-12} M. Đây là vùng khảo sát rộng của nồng độ dung dịch MB với mục tiêu sử dụng đầu dò dựa trên cấu trúc PSM phủ các nano Ag có thể phát hiện được các đơn phân tử của chất cần phân tích. Bước sóng kích thích trong tất cả các phép đo Raman là 532 nm, bước sóng này phù hợp nhất để đo MB, bởi vì cả chất nền (Ag) và chất phân tích (MB) đều có phổ hấp thụ gần với bước sóng kích của laser. Hình 5 biểu diễn phổ SERS của các phân tử MB nồng độ 10^{-5} M hấp thụ trên đế SCPSM với các dải đỉnh chính được trình bày chi tiết trong bảng 1 [12].

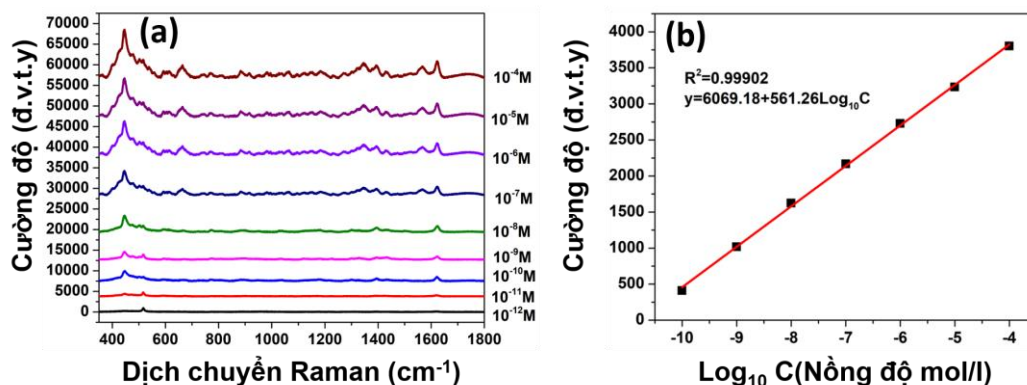
Bảng 1. Dịch chuyển Raman của phân tử MB và các mode dao động tương ứng

Dịch chuyển Raman (cm ⁻¹)	Mode dao động
445	δ (C-N-C)
497	δ (C-N-C)
615	δ (C-S-C)
663	γ (C-H)
771	-
884	β (C-H)
975	β (C-H)
1067	β (C-H)
1183	ν (C-N)
1223	ν (C-N)
1272	-
1342	α (C-H)
1395	α (C-H)
1431	ν_{asym} (C-N)
1566	ν (C-C) ring
1620	ν (C-C) ring

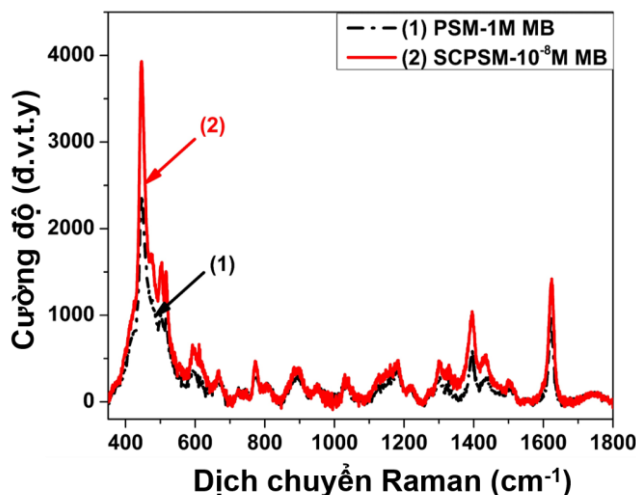
ν kéo dãn; δ biến dạng khung xương; γ uốn ngoài mặt phẳng; β uốn trong mặt phẳng; α biến dạng vòng trong mặt phẳng

Hình 6a minh họa phổ SERS của các phân tử chất màu MB hấp thụ trên đế SCPSM với dải nồng độ rộng từ 10^{-4} M đến 10^{-12} M tại bước sóng kích thích 532 nm. Các phổ SERS SCPSM sử dụng trong các lần đo với cùng điều kiện chế tạo như mật độ dòng điện, thời gian ăn mòn, số chu kỳ, nồng độ dung dịch AgNO_3 và thời gian ngâm. Phép đo SERS được thực hiện với các mẫu SCPSM được ngâm trong dung dịch MB với thời gian 15 phút và để khô tự nhiên ngoài không khí. Mỗi lần đo tương ứng với một nồng độ của MB được khảo sát tại năm vị trí khác nhau và kết quả của phép đo được lấy trung bình của năm vị trí khác nhau này để thu được kết quả chính xác trong mỗi lần đo. Từ hình vẽ này có thể thấy rằng khi nồng độ MB giảm cường độ các đỉnh Raman sẽ giảm đi và khi nồng độ MB trong dung dịch giảm tới 10^{-12} M, cường độ tín hiệu Raman thu được khá yếu, một số đỉnh Raman đặc trưng của MB bị mất hoặc chồng chập vào nhau. Tại nồng độ 10^{-10} M của MB, một vài đỉnh chính đặc trưng cho MB như 445, 663

và 1620 cm^{-1} vẫn được phân tách rõ ràng. Do đó vẫn có thể sử dụng phổ Raman này để làm dữ liệu phát hiện MB và đỉnh 1620 cm^{-1} được chọn làm thông số đặc trưng cho tín hiệu SERS. Như vậy giới hạn phát hiện đối với các phân tử MB trên cấu trúc SCPSM đã chế tạo là khoảng 10^{-10} M . Để phân tích định lượng nồng độ của chất màu MB, sự phụ thuộc cường độ tín hiệu Raman vào nồng độ của dung dịch MB đã được xây dựng (hình 6b). Kết quả chỉ ra rằng một quan hệ tuyến tính tốt giữa nồng độ dung dịch MB và cường độ tín hiệu Raman với hệ số tương quan $R^2=0.99902$.



Hình 6. Phổ SERS của chất màu MB với nồng độ 10^{-5}M hấp thụ



Hình 7. Phổ SERS của chất màu MB với nồng độ 1M trên đế PSM (đường 1) và nồng độ 10^{-8}M trên đế SCPSM (đường 2)

Để chứng minh hiệu suất SERS của các đế SCPSM, hệ số tăng cường tán xạ Raman của đế này đối với phân tử MB được khảo sát kỹ lưỡng. Hệ số tăng cường tán xạ Raman của các đế SERS dạng SCPSM được tính theo công thức [13]:

$$EF = \frac{I_{SERS}}{I_{Raman}} \times \frac{C_{Raman}}{C_{SERS}} \quad (3)$$

Trong công thức, I_{SERS} là cường độ SERS của các phân tử MB trong dung dịch trên đế SCPSM, I_{Raman} là cường độ Raman chuẩn hóa của các phân tử MB trong dung dịch trên đế PSM. C_{Raman} và C_{SERS} tương ứng là nồng độ của các phân tử MB trong dung dịch với trường hợp Raman chuẩn hóa và SERS. Đỉnh Raman của MB tại 1620 cm^{-1} được chọn để xác định cường độ I_{SERS} và I_{Raman} do cường độ tín hiệu Raman tại vị trí này là lớn nhất trong phổ, hơn nữa khi giảm nồng độ MB trong dung dịch thì đỉnh này vẫn được phân tách khá rõ chứ không bị chồng chập bởi các đỉnh khác. Để xác định I_{Raman} , một lượng dung dịch $2\text{ }\mu\text{L}$ MB pha trong cồn nồng độ 1 M được nhỏ lên đế PSM có diện tích $1\times 1\text{ cm}^2$ sau đó tiến hành ghi phổ Raman của mẫu này. Như đã được chỉ ra phần trên, khi không có các AgNPs thì hiệu ứng SERS không xuất hiện nghĩa là các phép đo Raman thực hiện trên hệ PSM không có AgNPs có thể được coi là một phép đo không có SERS. Như vậy, dựa vào phổ Raman trong hình 7 hệ số tăng cường Raman của đế SCPSM đối với các phân tử MB là khoảng 2×10^8 . Sự tăng cường tín hiệu Raman trên đế SERS SCPSM đã được chứng minh nhờ cơ chế tăng cường điện từ và cơ chế tăng cường hóa học. Sự tăng cường điện từ trên bề mặt đế SERS SCPSM là do các phân tử MB gần bề mặt các nano kim loại Ag sẽ được tăng cường đáng kể bởi vì cường độ Raman tỉ lệ thuận với trường điện từ tại đó. Hơn nữa, ánh sáng tán xạ Raman cũng gây ra sự tăng cường bổ sung khi các đặc trưng dao động của phân tử MB kết hợp với sự cộng hưởng plasmon. Bên cạnh đó, các hạt nano silic trên đế PSM cũng giúp tăng cường truyền điện tích giữa các phân tử MB và bề mặt kim loại.

4. KẾT LUẬN

Trong bài báo này, chúng tôi đã trình bày phương pháp khử nhiệt để chế tạo đầu dò SERS SCPSM với độ nhạy cao và giới hạn phát hiện thấp. Đế SERS SCPSM được ứng dụng phát hiện nồng độ thấp của các phân tử chất màu MB. Phổ SERS của dung dịch MB thu được trong khoảng tuyến tính $10^{-10}\div 10^{-4}\text{ M}$ với hệ số tương quan $R^2=0.99902$ và giới hạn phát hiện đạt được là 10^{-10} M . Hệ số tăng cường của đế SERS thu được lên tới 10^8 . Điều này chứng tỏ, đế SERS SCPSM có khả năng ứng dụng rộng rãi làm cảm biến với độ chọn lọc, độ ổn định và độ lặp lại cao.

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài hỗ trợ kinh phí nghiên cứu cấp cơ sở cho cán bộ trẻ năm 2022, mã số: HTCBT.01/22-22 và thiết bị của Phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia về Vật liệu và linh kiện điện tử tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Y. Yu, T.-H. Xiao, Y. Wu, W. Li, Q.-G. Zeng, L. Long, Z.-Y. Li (2020). Roadmap for single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy, *Adv. Photonics*, Vol. 2, No. 01, pp. 014002.
- [2] A. A. Jabbar, A. M. Alwan, and A. J. Haider (2018). Modifying and Fine Controlling of Silver Nanoparticle Nucleation Sites and SERS Performance by Double Silicon Etching Process, *Plasmonics*, Vol. 13, No. 4, pp. 1171–1182.
- [3] V. S. Vendamani, S. V. S. N. Rao, A. P. Pathak, and V. R. Soma (2022). Silicon Nanostructures for Molecular Sensing: A Review, *ACS Appl. Nano Mater.*, Vol. 5, No. 4, pp. 4550–4582.
- [4] V. Myndrul, R. Viter, M. Savchuk, N. Shpyrka, D. Erts, D. Jevdokimovs, V. Silamiķelis, V. Smyntyna, A. Ramanavicius, I. Iatsunskyi (2018). Porous silicon based photoluminescence immunosensor for rapid and highly-sensitive detection of Ochratoxin A, *Biosens. Bioelectron.*, Vol. 102, pp. 661–667.
- [5] A. A. Ensafi, F. Rezaloo, and B. Rezaei (2016). Electrochemical sensor based on porous silicon/silver nanocomposite for the determination of hydrogen peroxide, *Sensors Actuators B Chem.*, Vol. 231, pp. 239–244.
- [6] Huy Bui, Van Hoi Pham, Van Dai Pham, Thi Hong Cam Hoang, Thanh Binh Pham, Thuy Chi Do, Quang Minh Ngo & Thuy Van Nguyen (2018). Determination of low solvent concentration by nano-porous silicon photonic sensors using volatile organic compound method, *Environ. Technol.*, Vol. 40, No. 26, pp. 3403–3411.
- [7] A. Delfan, M. Liscidini, and J. E. Sipe (2012). Surface enhanced Raman scattering in the presence of multilayer dielectric structures, *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 29, No. 8, pp. 1863–1874.
- [8] X. Kong, Y. Xi, P. L. Duff, X. Chong, E. Li, F. Ren, G. L. Rorrer, A. X. Wang (2017). Detecting explosive molecules from nanoliter solution: A new paradigm of SERS sensing on hydrophilic photonic crystal biosilica, *Biosens. Bioelectron.*, Vol. 88, pp. 63–70.
- [9] M.-C. Wu, M.-P. Lin, S.-W. Chen, P.-H. Lee, J.-H. Li, and W.-F. Su (2014). Surface-enhanced Raman scattering substrate based on a Ag coated monolayer array of SiO₂ spheres for organic dye detection, *RSC Adv.*, Vol. 4, No. 20, pp. 10043–10050.
- [10] J. Chapron, S. A. Alekseev, V. Lysenko, V. N. Zaitsev, and D. Barbier (2007). Analysis of interaction between chemical agents and porous Si nanostructures using optical sensing properties of infra-red Rugate filters, *Sensors Actuators B Chem.*, Vol. 120, No. 2, pp. 706–711.
- [11] H. Bui, V. H. Pham, V. D. Pham, T. B. Pham, T. H. C. Hoang, T. C. Do, T. V. Nguyen (2018). Development of nano-porous silicon photonic sensors for pesticide monitoring, *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, Vol. 13, No. 1, pp. 57–65.
- [12] G.-N. Xiao and S.-Q. Man (2007). Surface-enhanced Raman scattering of methylene blue adsorbed on cap-shaped silver nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 447, No. 4–6, pp. 305–309.
- [13] A. M. Alwan, I. A. Naseef, and A. B. Dheyab (2018). Well Controlling of Plasmonic Features of Gold Nanoparticles on Macro Porous Silicon Substrate by HF Acid Concentration, *Plasmonics*, Vol. 13, No. 6, pp. 2037–2045.

DEPOSITION OF SILVER NANOPARTICLES INTO POROUS SILICON MULTILAYER STRUCTURE BY USING THERMAL REDUCTION METHOD

Nguyen Thuy Van^{1*}, Vu Duc Chinh¹, Pham Thanh Binh¹, Nguyen Van An²

¹ Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology,

² University of Sciences, Hue University

*Email: vannt@ims.vast.ac.vn

ABSTRACT

This paper presents a new method to produce nanocomposite substrates using porous silicon multilayer (PSM) structure coated homogeneously with silver nanoparticles (AgNPs) named SCPSM. This SCPSM SERS substrate uniquely combines the ability of metal surfaces to amplify Raman scattering signals with an enlarged surface area and the increasing light-matter interaction duration that generates large SERS signals for the detection of chemicals. Structural properties of SCPSM substrate were examined via the field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The obtained results exposed that a uniform amount of silver is present throughout the depth of the nanoporous substrate. The proposed SERS substrate is verified by detecting methylene blue (MO) in solutions at ultralow concentration in the range of 10^{-12} - 10^{-4} M and the SERS enhancement factor achieved up to 2×10^8 . Moreover, the limit of detection for MB molecules is below 10^{-10} M. The ability of SCPSM substrate to detect low concentrations of target molecules opens the door to applications where it can be used as the detection tool for integrated, on-chip devices.

Keywords: enhancement factor (EF), Methylene blue (MB), porous silicon multilayers (PSM), SERS, silver nanoparticles.



Nguyễn Thúy Vân sinh ngày 24/12/1987 tại Hà Nội. Bà tốt nghiệp cử nhân và thạc sĩ chuyên ngành Điện tử - viễn thông trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội lần lượt vào năm 2009 và 2011. Năm 2018, bà tốt nghiệp Tiến sĩ chuyên ngành Vật liệu quang học, Quang điện tử và Quang tử thuộc Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Từ năm 2009 đến nay, bà là nghiên cứu viên tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu quang học, cấu trúc tinh thể quang tử, cảm biến dựa trên tinh thể quang tử



Phạm Thanh Bình sinh ngày 03/12/1977 tại Phú Thọ. Năm 2000 ông đã tốt nghiệp cử nhân Vật lý tại Trường Đại học Khoa học tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội. Năm 2005, ông tốt nghiệp Thạc sĩ Khoa học vật liệu tại Trung tâm đào tạo quốc tế về khoa học vật liệu (ITIMS) - Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội. Từ năm 2006 đến nay, ông là nghiên cứu viên tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.



Vũ Đức Chính sinh ngày 30/5/1978. Ông tốt nghiệp và nhận bằng cử nhân, thạc sĩ chuyên ngành hóa học tại trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội lần lượt vào các năm 1995 và 2004. Năm 2011 ông đạt học vị tiến sĩ về Khoa học vật liệu tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Hiện nay, ông là nghiên cứu viên chính, đang công tác tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Lĩnh vực nghiên cứu: vật liệu nano, plasmonic, quang xúc tác



Nguyễn Văn Ân sinh ngày 08/12/1973 tại Quảng Nam. Ông tốt nghiệp cử nhân và thạc sĩ chuyên ngành Vật lý tại trường Đại học Khoa học - Đại học Huế. Năm 2021, ông đạt học vị tiến sĩ chuyên ngành Vật liệu quang học, Quang điện tử và Quang tử thuộc Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Từ năm 1996 đến nay, ông công tác tại trường Đại học Khoa học - Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: điện tử, quang tử, cảm biến quang tử