

CẢM BIẾN DỰA TRÊN ĐẦU DÒ SERS SỬ DỤNG SILIC XỐP PHỦ NANO KIM LOẠI BẠC ĐỂ XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ THẤP CÁC PHÂN TỬ

Nguyễn Thúy Vân^{1*}, Phạm Thanh Bình¹, Vũ Đức Chính¹, Ngô Thị Thu Hiền², Đỗ Thùy Chi²,
Hoàng Thị Hồng Cẩm³, Nguyễn Văn Ân⁴, Bùi Huy¹, Phạm Văn Hội¹, Phạm Thanh Sơn¹

¹ Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

² Trường Đại học sư phạm, Đại học Thái Nguyên

³ Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

⁴ Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

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

Ngày nhận bài: 21/7/2020; ngày hoàn thành phản biện: 28/7/2020; ngày duyệt đăng: 28/7/2020

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một phương pháp mới để xác định nồng độ vô cùng thấp của các phân tử bằng cách sử dụng đầu dò tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) trên nền vật liệu silic xốp (PSi) có phủ các hạt nano bạc (AgNPs). Trên bề mặt PSi do được phủ các liên kết Si-H, liên kết này có tác dụng khử các ion Ag^+ để hình thành các nguyên tử Ag, sau đó các nguyên tử Ag kết hợp với nhau thành hạt nano Ag với mật độ cao của các vùng "điểm nóng". Để SERS AgNPs/PSi với hiệu suất tăng cường cao được đánh giá qua việc xác định các phân tử chất màu methyl da cam (MO) với các nồng độ khác nhau trong khoảng từ 10^{-3} M tới 10^{-11} M. Hệ số tăng cường (EF) của để SERS AgNPs/PSi đạt khoảng 3×10^{11} tại nồng độ 10^{-11} M. Giới hạn phát hiện (LOD) thu được 10^{-12} M đối với các phân tử MO. Các kết quả này mở ra triển vọng trong lĩnh vực cảm biến khi sử dụng để SERS AgNPs/PSi.

Từ khóa: hạt nano bạc, methyl da cam, SERS; silic xốp.

1. MỞ ĐẦU

Quang phổ Raman (Raman spectroscopy - RS) đã thu hút được sự quan tâm lớn như một kỹ thuật cảm biến sinh học nhờ tính đặc hiệu hóa học tuyệt vời của nó, vì chúng có đặc điểm quan trọng là mỗi phân tử đều có các phổ Raman riêng biệt, vì vậy phương pháp phân tích vật liệu bằng tán xạ Raman có tính chọn lọc rất cao (không thua kém phương pháp khối phổ kế). Tuy nhiên, tín hiệu Raman thông thường có cường độ rất nhỏ do hiệu suất tương tác giữa chùm sáng kích thích và các phân

Cảm biến dựa trên đầu dò SERS sử dụng silic xốp phủ nano kim loại bạc để xác định nồng độ thấp ...

tử/nguyên tử trong mẫu đo rất thấp (cỡ 10^{-9}), vì vậy phương pháp Raman thông thường chỉ áp dụng có hiệu quả khi nồng độ phân tử/nguyên tử cần phân tích có nồng độ lớn. Hiệu ứng tăng cường tín hiệu tán xạ Raman khi có mặt các màng kim loại đã được phát hiện từ giữa thế kỷ XX do có cộng hưởng dao động của các điện tử trên bề mặt kim loại với tần số thích hợp của sóng điện từ kích thích và đặc biệt khi công nghệ nano được phát triển đã phát hiện hiệu ứng tăng cường tán xạ Raman trên các nano kim loại định xứ trên bề mặt có hiệu suất tăng cường lên đến hàng tỷ lần so với tín hiệu Raman thông thường [1]. Các loại đế phủ nano kim loại có hiệu ứng tăng cường tín hiệu Raman được gọi chung là đế SERS (Surface Enhanced Raman Scattering). Đã có nhiều loại đế SERS với các cấu hình khác nhau được chế tạo và đưa vào sử dụng với hiệu suất cao trong kỹ thuật phân tích vật liệu bằng tán xạ Raman với độ nhạy phát hiện cực thấp và độ chọn lọc rất cao.

Trong vài thập kỷ qua, nhờ các đặc tính quang học và vật lý độc đáo của silic xốp mà nó đã được sử dụng rộng rãi làm cảm biến như cảm biến sinh học [3], cảm biến điện hóa [4] và cảm biến quang [5]. 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. Silic xốp 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. Silic xốp là một trong những vật liệu xốp được sử dụng làm đế SERS (như nhôm xốp, thủy tinh xốp) do bề mặt SERS có độ nhám cao sẽ giúp tạo ra sự tăng cường tán xạ Raman cao hơn so với bề mặt nhẵn [6]. Các hạt nano Si trong cấu trúc silic xốp được phủ các kim loại quý như vàng, bạc, hợp kim vàng-bạc...có thể giúp việc truyền điện tích điện tử tăng cường từ các hạt nano kim loại đến các phân tử cần phân tích và như vậy sẽ làm tăng cường hiệu ứng SERS.

Trong công bố này, các hạt nano bạc (AgNPs) lắng đọng trên bề mặt cấu trúc silic xốp (PSi) như một đầu dò SERS được thiết kế để xác định và nhận biết định lượng các phân tử chất màu methyl da cam (MO). Cấu trúc PSi được chế tạo bằng phương pháp ăn mòn điện hóa anốt phiến Si đơn tinh thể có điều khiển chính xác mật độ dòng điện và thời gian ăn mòn sử dụng phần mềm máy tính. AgNPs được lắng đọng trên bề mặt PSi bằng kỹ thuật ngâm đơn giản trong dung dịch AgNO_3 nồng độ 10^{-3} M không sử dụng chất xúc tác hữu cơ. Gần đây, xu hướng của công nghệ nano đó là chuyển dần từ các điều kiện nghiên cứu truyền thống sang chiến lược “xanh” để tránh ô nhiễm môi trường [7]. AgNPs tạo thành trên bề mặt PSi do trên bề mặt của PSi được phủ các liên kết Si-H, liên kết này có tác dụng khử các ion Ag^+ để hình thành các nguyên tử Ag, sau đó các nguyên tử Ag kết hợp với nhau hình thành hạt nano Ag. Đế SERS AgNPs/PSi có hệ số tăng cường cao khoảng 3.10^{11} . Giới hạn phát hiện các phân tử chất màu MO sử dụng đầu dò SERS này khoảng 10^{-12} M. Hình thái bề mặt của cấu trúc PSi và AgNPs được khảo sát bằng ảnh của kính hiển vi điện tử quét (SEM) và sự tồn tại của AgNPs trên bề mặt PSi được xác minh bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS).

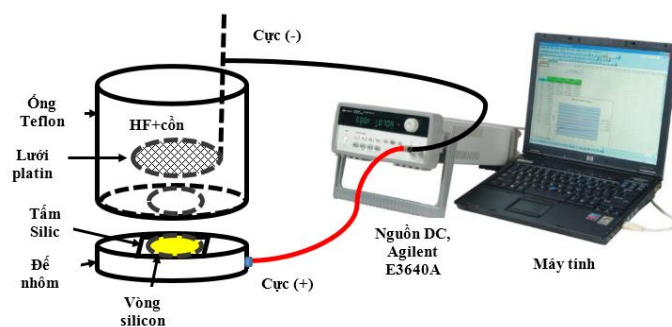
2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu

Phiến silic có định hướng tinh thể (100) được đánh bóng một mặt, loại p pha tạp Bo (B), điện trở suất trong khoảng từ 0,002 $\Omega\cdot\text{cm}$ đến 0,004 $\Omega\cdot\text{cm}$, dày 500÷550 μm sử dụng để chế tạo các mẫu PSi. Axit flohydric (HF) nồng độ 48% (Merck, Đức) được pha loãng với cồn tuyệt đối (độ tinh khiết $\geq 99,9\%$, Merck, Đức) để thu được dung dịch ăn mòn có nồng độ theo yêu cầu (16÷20% HF). AgNO_3 (Fluka, 98%) được hòa tan trong cồn tuyệt đối với nồng độ yêu cầu 10^{-3}M để sử dụng cho quá trình lắng đọng AgNPs lên trên đế PSi. Metyl da cam (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 metyl da cam có nồng độ nằm trong dải rộng từ 10^{-3}M đến 10^{-11}M . Quang phổ Raman của chất màu metyl da cam được hấp thụ trên đế PSi sẽ được khảo sát chi tiết trong phần sau.

2.2. Chế tạo silic xốp

Cấu trúc đơn lớp PSi được chế tạo bằng phương pháp anot hóa dòng điện 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.



Hình 1. Sơ đồ hệ ăn mòn điện hóa

Hình 1 là sơ đồ quá trình ăn mòn phiến silic đơn tinh thể để tạo PSi. Một ống Teflon hình trụ sử dụng làm bình điện hóa bởi vì nó có độ bền cao trong axit. Tấm silic được cắt theo kích thước 1,5x1,5 cm^2 đặt trên đế nhôm hoạt động giống như cực dương (+). Nó được ép chặt vào ống Teflon hình trụ bằng các ốc vít và để lộ diện tích hình tròn khoảng 1 cm^2 ở chính giữa của tấm silic. Dung dịch điện phân là hỗn hợp của cồn ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) và axit HF với tỷ lệ 2:1 về thể tích. Cực âm (-) là một lưới platin hình tròn có đường kính khoảng 20 mm và được giữ cố định cách mặt đánh bóng của silic khoảng 5 mm. Tất cả các mẫu PSi trong nghiên cứu này được chuẩn bị với mật độ dòng điện là 50 mA/cm^2 với thời gian 2 phút.

Cảm biến dựa trên đầu dò SERS sử dụng silic xốp phủ nano kim loại bạc để xác định nồng độ thấp ...

2.3. Lắng đọng AgNPs trên đến silic xốp

Các mẫu PSi ngay sau khi chế tạo được nhúng trực tiếp vào trong 1mL dung dịch AgNO_3 (muối AgNO_3 dạng rắn được hòa tan trong cồn) nồng độ 10^{-3}M . Trên bề mặt PSi sau khi ăn mòn sẽ xuất hiện các liên kết Si-H, liên kết này có tác dụng khử các ion bạc để tạo thành AgNPs bám trên bề mặt. Như vậy, một lớp AgNPs sẽ được tạo thành trên bề mặt của màng PSi. Quá trình hình thành AgNPs được quan sát trên ảnh hiển vi điện tử quét với thời gian ngâm khác nhau: 15 phút, 20 phút, 30 phút và 60 phút.

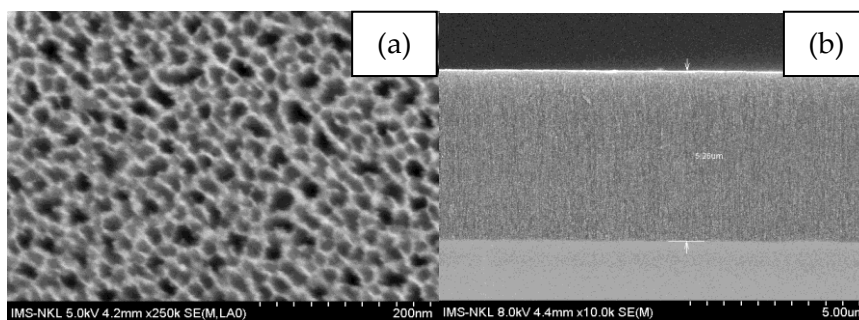
2.4. Phương pháp nghiên cứu

Hình dạng, kích thước của AgNPs và cấu trúc của vật liệu PSi 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 (EDS) 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 Metyl da cam được hấp thụ trên đế PSi 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 Methyl da cam vì nó gần cộng hưởng với trạng thái kích thích của nó [8].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu PSi

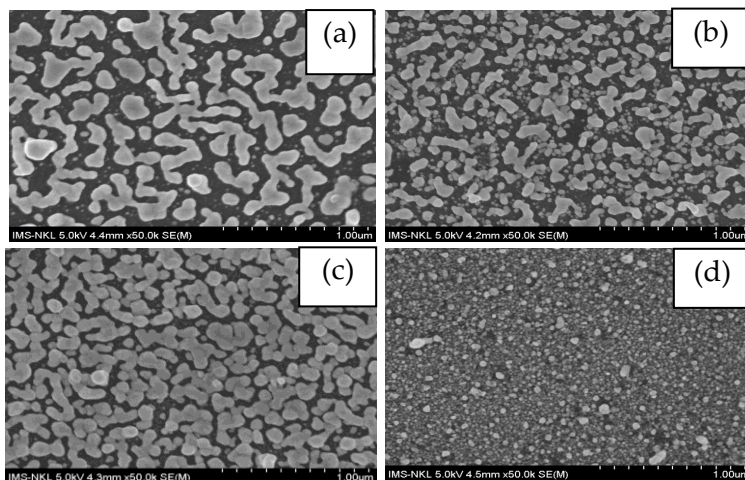
Cấu trúc đơn lớp PSi được chế tạo bằng phương pháp anốt hóa dòng điện phiên silic đơn tinh thể định hướng (100) được pha tạp Bo với điện trở suất thấp ($0,002 \div 0,004 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) trong dung dịch 16% HF/cồn. Hình 2a minh họa hình thái bề mặt của cấu trúc đơn lớp silic xốp. Hình ảnh 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 minh họa mặt cắt của lớp silic xốp với độ dày khoảng 5,26 μm . Cấu trúc đơn lớp silic xốp này được sử dụng để lắng đọng các hạt nano Ag lên trên bề mặt và sau đó được nghiên cứu hiệu ứng SERS của chúng.



Hình 2. Ảnh SEM (a) bề mặt của lớp silic xốp, (b) mặt cắt ngang của lớp silic xốp

3.2. Đặc trưng của AgNPs trên bề mặt PSi

Để PSi hoạt động giống như một nguồn tạo mầm AgNPs và cần thiết cho quá trình khử các ion Ag^+ thành Ag [9]. Hình 3 (a,b,c, d) minh họa hình thái học của AgNPs được lắng đọng trên đế PSi với các thời gian khác nhau 15 phút, 20 phút, 30 phút và 60 phút. Mật độ của AgNPs tỉ lệ thuận với thời gian lắng đọng. Thời gian lắng đọng tăng khoảng cách giữa các hạt giảm tạo nhiều "điểm nóng" giúp tăng cường hiệu ứng SERS ứng dụng cho nghiên cứu cảm biến. Khoảng cách giữa các hạt giảm từ 90 nm xuống 2 nm. Hình 3d minh họa mật độ dày đặc của các hạt nano Ag khi thời gian lắng đọng đạt 60 phút, kích thước của các hạt nano Ag khoảng 5 nm tới 50 nm.

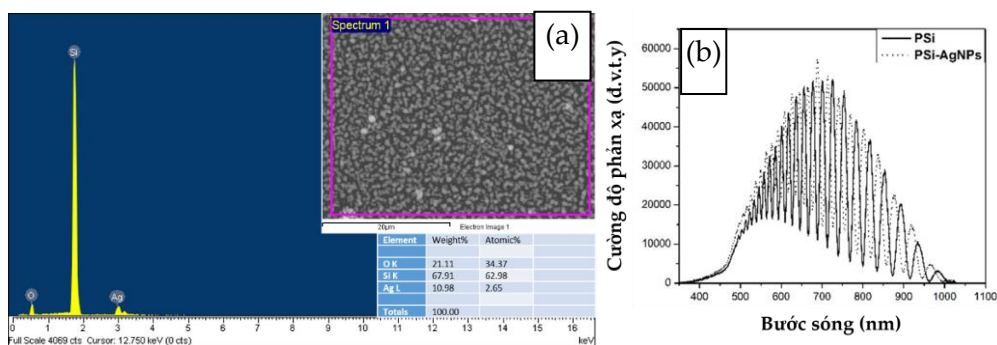


Hình 3. Hình thái học của các hạt AgNPs được lắng đọng trên bề mặt PSi với các thời gian khác nhau a) 15 phút, b) 20 phút, c) 30 phút, d) 60 phút

Hình 4a minh họa phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của đế hoạt động SERS AgNPs/PSi, sự tồn tại của Ag được lắng đọng trên đế PSi cũng được chứng minh. Các nguyên tố Si và O cũng được hiện thị. Sự có mặt của hai nguyên tố Si và O là chắc chắn bởi vì đế Si và Si bị oxi hóa sau khi chế tạo [10].

Hình 4b trình bày phổ phản xạ của cấu trúc PSi đơn lớp trước (đường nét liền) và sau khi lắng đọng (đường nét đứt). Sự thay đổi nhẹ trong các vân giao thoa cho thấy các hạt nano Ag đã được lắng đọng trên đế PSi.

Cảm biến dựa trên đầu dò SERS sử dụng silic xốp phủ nano kim loại bạc để xác định nồng độ thấp ...

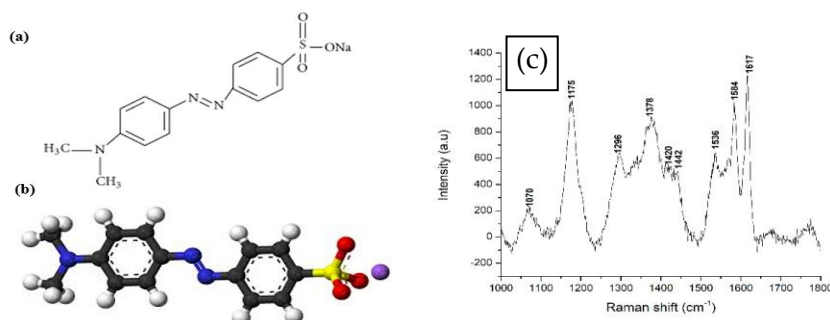


Hình 4. (a) Phổ EDX của mẫu AgNPs/PSi với thời gian ngâm để PSi trong dung dịch $\text{AgNO}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $t=30$ phút, (b) phổ phản xạ của cấu trúc đơn lớp PSi trước và sau khi ngâm trong dung dịch $\text{AgNO}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $t=20$ phút

3.3. Hoạt động SERS của cấu trúc AgNPs/PSi

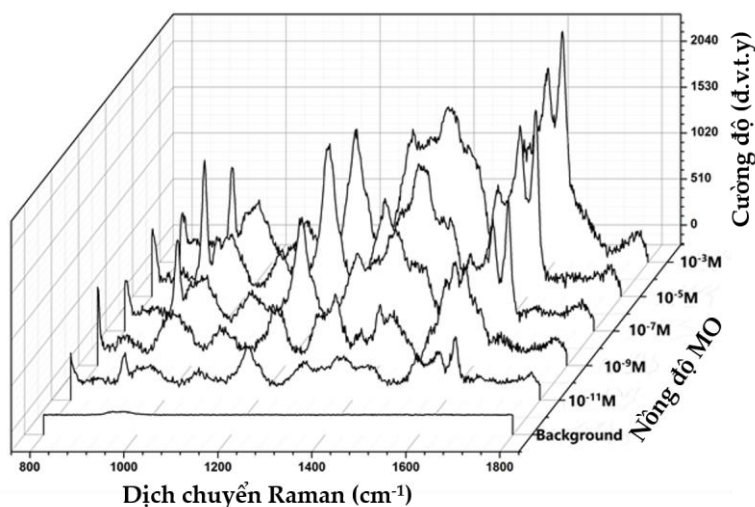
Để đánh giá hoạt động của đầu dò SERS AgNPs/PSi, chất màu metyl da cam (MO) đã được sử dụng. Như đã được đưa ra, mục tiêu chính của bài báo là xác định được các phân tử với nồng độ thấp. Vì vậy, nồng độ khảo sát của chất màu MO được lựa chọn trong khoảng rộng từ 10^{-3}M đến 10^{-11}M . Hình 5a và hình 5b là cấu trúc 2D và 3D của chất màu MO. Công thức phân tử của MO là $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$. Bước sóng kích thích trong tất cả các phép đo Raman là 532 nm, bước sóng này phù hợp nhất để đo MO, bởi vì cả chất nền (Ag) và chất phân tích (MO) đều có phổ hấp thụ gần với bước sóng kích của laser.

Hình 5c biểu diễn phổ SERS của các phân tử MO nồng độ 10^{-7}M trên đế AgNPs/PSi với các dải đỉnh chính được quan sát tại 1070, 1175, 1296, 1378, 1420, 1442, 1536, 1584 và 1617 cm^{-1} . Các đỉnh phổ Raman này cho biết các mode dao động trong liên kết của phân tử MO tương ứng như uốn C-H và uốn C=N, co giãn vòng Ph-N và uốn trong mặt phẳng C-H, co giãn C-C và uốn trong mặt phẳng C-H, vòng S và uốn C-N, co giãn N=N, co giãn C-C, co giãn C-C và uốn trong mặt phẳng C-H, vòng S và co giãn C=C, vòng N' và co giãn C=C [11].



Hình 5. Cấu trúc 2D (a), 3D (b) của MO và (c) phổ SERS của các phân tử MO (10^{-7}M) trên đế AgNPs/PSi

Hình 6 minh họa phổ SERS của các phân tử chất màu MO với nồng độ rất thấp từ 10^{-3} M đến 10^{-11} M. Các đầu dò AgNPs/PSi sử dụng trong các lần đo SERS với cùng điện kiện chế tạo như mật độ ăn mòn silic 50 mA/cm^2 trong thời gian $t=2$ phút và nồng độ dung dịch AgNO_3 10^{-3} M, thời gian ngâm $t=60$ phút. Khi dung dịch chất màu MO nhỏ lên bề mặt của đầu dò AgNPs/PSi được làm khô bằng khí nitơ. Mỗi lần đo tương ứng với một nồng độ của MO 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. Lượng dung dịch chất màu nhỏ lên đầu dò AgNPs/PSi là như nhau cho mỗi lần đo khoảng $2 \mu\text{L}$.



Hình 6. Phổ Raman của dung dịch có chứa MO với nồng độ trong khoảng từ 10^{-3}M tới 10^{-11}M được nhỏ lên trên để AgNPs/PSi

Khi nồng độ MO trong các dung dịch nhỏ lên bề mặt để SERS tăng lên thì cường độ của đỉnh Raman cũng được tăng lên. Kết quả này được minh họa rõ qua hình 6. Từ hình vẽ này có thể thấy rằng khi nồng độ MO trong dung dịch còn giảm, cường độ các đỉnh Raman sẽ giảm đi và khi nồng độ MO trong dung dịch giảm tới 10^{-11} M, cường độ tín hiệu Raman thu được khá yếu, một số đỉnh Raman đặc trưng của MO bị mất hoặc chồng chập vào nhau. Tuy vậy có thể thấy rằng một vài đỉnh chính đặc trưng cho MO vẫn được phân tách rõ ràng. Do đó vẫn có thể sử dụng phổ Raman này để làm dữ liệu phát hiện MO. Nhưng nếu nồng độ MO vẫn tiếp tục giảm tới 10^{-12} M thì các đỉnh phổ Raman đặc trưng cho MO gần như biến mất. Như vậy giới hạn phát hiện đối với các phân tử MO trên cấu trúc AgNPs/PSi đã chế tạo là 10^{-12} M.

Để chứng minh hiệu suất SERS của các đế AgNPs/PSi, hệ số tăng cường tán xạ Raman của đế này đối với phân tử MO được khảo sát kỹ lưỡng. Hệ số tăng cường tán xạ Raman của các đế SERS dạng AgNPs/PSi được tính theo công thức [9]:

Cảm biến dựa trên đầu dò SERS sử dụng silic xốp phủ nano kim loại bạc để xác định nồng độ thấp ...

$$EF = \frac{I_{SERS}}{I_{Raman}} \times \frac{C_{Raman}}{C_{SERS}}$$

Trong công thức, I_{SERS} là cường độ SERS của các phân tử MO trong dung dịch trên đế AgNPs/PSi, I_{Raman} là cường độ Raman chuẩn hóa của các phân tử MO trong dung dịch trên đế PSi. C_{Raman} và C_{SERS} tương ứng là nồng độ của các phân tử MO trong dung dịch với trường hợp Raman chuẩn hóa và SERS. Đỉnh Raman của MO tại 1617 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 MO 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 $2\text{ }\mu\text{L}$ MO pha trong cồn nồng độ 1 M được nhỏ lên đế PSi 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 PSi 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 AgNPs/PSi đối với các phân tử MO là khoảng 3×10^{11} .

4. KẾT LUẬN

Trong bài báo này, chúng tôi đã trình bày một phương pháp chế tạo đầu dò SERS AgNPs/PSi đơn giản, hiệu quả và xử lý nhanh chóng để ứng dụng làm cảm biến với độ nhạy cao. AgNPs được lắng đọng lên trên bề mặt PSi bằng cách ngâm đế PSi trong dung dịch AgNO_3 /cồn nồng độ 10^{-3} M với thời gian khác nhau. Đế SERS AgNPs/PSi này có hệ số tăng cường tán xạ Raman cao lên tới 3×10^{11} và khả năng phát hiện các phân tử MO trong dung dịch cồn với nồng độ thấp khoảng 10^{-12} M . Điều này đã chứng tỏ, đế SERS AgNPs/PSi 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 2020, mã số: HTCBT.01/20-20 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] B. Sharma, R. R. Frontiera, A. -I. Henry, E. Ringe and R. P. Van Duyne (2012). SERS: Materials, applications, and the future, *Mater. Today*, Vol. 15, No. 1–2, pp. 16–25.
- [2] L. Jensen, C. M. Aikens, and G. C. Schatz (2008). Electronic structure methods for studying surface-enhanced Raman scattering, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 37, No. 5, p. 1061.
- [3] Myndrul, V.; Viter, R.; Savchuk, M.; Shpyrka, N.; Erts, D.; Jevdokimovs, D.; Silamikelis, V.; Smyntyna, V.; Ramanavicius, A.; Iatsunskyi, I (2018). Porous silicon based photoluminescence immunosensor for rapid and highly-sensitive detection of Ochratoxin A, *Biosens. Bioelectron.*, Vol. 102, pp. 661–667.
- [4] 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.
- [5] 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.*, pp. 1–9.
- [6] H. Dridi, L. Haji, and A. Moadhen (2017). Rough SERS substrate based on gold coated porous silicon layer prepared on the silicon backside surface, *Superlattices Microstruct.*, Vol. 104, pp. 266–270.
- [7] R. Ciriminna and M. Pagliaro (2013). Green Chemistry in the Fine Chemicals and Pharmaceutical Industries, *Org. Process Res. Dev.*, Vol. 17, No. 12, pp. 1479–1484.
- [8] 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, p. 10043.
- [9] A. M. Alwan, I. A. Naseef, and A. B. Dheyab (2018). Surface-enhanced Raman scattering substrate based on a Ag coated monolayer array of SiO₂ spheres for organic dye detection, *Plasmonics*, Vol. 13, No. 6, pp. 2037–2045.
- [10] 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, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. 13, No. 1, pp. 57–65.

SENSORS BASED ON SERS-ACTIVITY POROUS SILICON COATED SILVER NANOPARTICLES FOR ULTRA-LOW MOLECULE DETECTION PROCESS

**Nguyen Thuy Van^{1*}, Pham Thanh Binh¹, Vu Duc Chinh¹, Ngo Thi Thu Hien², Do Thuy Chi²,
Hoang Thị Hong Cam³, Nguyen Van An⁴, Bui Huy¹, Pham Van Hoi¹, Pham Thanh Son¹**

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

² TNU – Thai Nguyen University of Education,

³ University of Science and Technology of Hanoi, Vietnam Academy of Science and Technology

⁴ University of Sciences, Hue University

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

ABSTRACT

In this paper, we present a novel method for ultra-low molecule detection process based on silver nanoparticles/porous silicon (AgNPs/PSi) SERS active substrate. PSi was fabricated by an electrochemical etching method which precisely control current density and etching time via computer software. Then PSi was immediately immersed into a solution AgNO₃/C₂H₅OH with a concentration of 10⁻³M. Due to the abundant Si-H bonds on the PSi surface, Ag⁺ ions can be easily reduced to AgNPs with high density of “hot spot” regions. The SERS ability of such substrates was evaluated using ethanolic solutions of methylene orange (MO) with concentrations ranging from 10⁻³ M to 10⁻¹¹M. The enhancement factor (EF) of AgNPs/PSi SERS active substrate is about 3x10¹¹ at a concentration of 10⁻¹¹ M. The limit of detection (LOD) of MO molecules in ethanolic solutions is as low as 10⁻¹² M. These results show that AgNPs/PSi SERS active substrates have prospect of sensor.

Keywords: Methylene orange, porous silicon, SERS, silver nanoparticles.



Nguyễn Thúy Vân sinh ngày 24/12/1987 tại Hà Nội. Năm 2009, bà tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Điện tử - viễn thông tại trường Đại học Công nghệ - ĐHQG Hà Nội. Năm 2011, bà tốt nghiệp Thạc sĩ chuyên ngành Điện tử - viễn thông trường Đại học Công nghệ - ĐHQG Hà Nội. 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. Hiện 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 tốt nghiệp cử nhân Vật lý tại Trường Đại học Khoa học tự nhiên – ĐHQG 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. Hiện nay, ông 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, linh kiện quang tử, cảm biến quang tử, truyền dẫn quang sợi.



Vũ Đức Chính sinh ngày 30/5/1978. Ông tốt nghiệp cử nhân và thạc sĩ chuyên ngành Hóa học tại trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG 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 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.



Ngô Thị Thu Hiền sinh ngày 10/11/1997 tại Thái Nguyên. Năm 2019, bà tốt nghiệp Cử nhân chuyên ngành Sư phạm Vật lý tại Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên. Từ năm 2019, bà theo học thạc sĩ chuyên ngành Vật lý chất rắn tại trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên và thực tập nghiên cứu khoa học làm luận án thạc sĩ tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu có cấu trúc nano, tinh thể quang tử.



Đỗ Thùy Chi sinh ngày 07/10/1982 tại Thái Nguyên. Năm 2004 bà tốt nghiệp cử nhân sư phạm Vật lý tại Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên. Năm 2007, bà tốt nghiệp Thạc sĩ Vật lý chất rắn tại Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Năm 2013, bà tốt nghiệp Tiến sĩ chuyên ngành Vật lý chất rắn tại Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam. Hiện nay, bà là giảng viên tại Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật lý chất rắn, vật liệu quang, tinh thể quang tử, cách tử Bragg trong sợi quang.



Hoàng Thị Hồng Cẩm sinh ngày 25/10/1985 tại Quảng Ninh. Năm 2007, bà tốt nghiệp cử nhân Vật lý trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên. Năm 2010, bà tốt nghiệp Thạc sĩ chuyên ngành Vật lý lý thuyết và Vật lý toán trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Năm 2018, bà tốt nghiệp Tiến sĩ chuyên ngành Vật lý trường Đại học Paris-Saclay, CH Pháp. Hiện nay, bà là giảng viên tại trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Lĩnh vực nghiên cứu: quang tử silic, plasmonics định hướng cho cảm biến và nguồn sáng nano.



Nguyễn Văn Ân sinh ngày 08/12/1973 tại Quảng Nam. Năm 1996, ông tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Năm 2000, ông tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Vật lý chất rắn tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Hiện tại đang là nghiên cứu sinh 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.



Bùi Huy sinh ngày 10/1/1953 tại Hà Nội. Năm 1979 ông tốt nghiệp kỹ sư chuyên ngành Vật lý chất rắn tại Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Năm 2005 ông tốt nghiệp Tiến sĩ chuyên ngành Khoa học vật liệu tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Hiện nay, ông đang công tác tại Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật lý chất rắn, vật liệu quang, tinh thể quang tử, cảm biến quang.



Phạm Văn Hội sinh ngày 22/02/1952 tại Hà Nội. Năm 1974 ông tốt nghiệp Thạc sỹ Vật lý tại Trường Đại học Tổng hợp quốc gia Ajerbaijian (Liên Xô cũ). Năm 1986, ông tốt nghiệp Tiến sỹ Vật lý tại Viện Vật lý Lebedev, Viện Hàn lâm Khoa học (Liên Xô cũ). Hiện nay, ông công tác tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật lý chất rắn, vật liệu quang, tinh thể quang tử, cảm biến quang.



Phạm Thanh Sơn sinh ngày 20/12/1989 tại Hà Nội. Năm 2011, ông tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano tại trường Đại học Công nghệ - ĐHQG Hà Nội. Năm 2013, ông tốt nghiệp Thạc sỹ chuyên ngành Vật liệu và linh kiện nano tại trường Đại học Công nghệ - ĐHQG Hà Nội. Năm 2019, ông tốt nghiệp Tiến sỹ chuyên ngành Vật lý - Công nghệ điện tử tại trường đại học Kyung Hee, Hàn Quốc. Từ năm 2011 đến nay, ông là nghiên cứu viên tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

