

# Khảo sát sự ảnh hưởng của mật độ hạt nano Ag trên cấu trúc thanh nano ZnO/Ag nhằm tăng cường tín hiệu Raman của đế SERS đối với hợp chất Abamectin

Nguyễn Hoàng Long\*, Nguyễn Hà Thanh, Đào Anh Tuấn, Nguyễn Hữu Kế, Lê Vũ Tuấn Hùng



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## TÓM TẮT

Nghiên cứu này khảo sát ảnh hưởng của việc thay đổi mật độ các hạt nano Ag trên cấu trúc thanh nano ZnO/Ag đến khả năng khuếch đại tín hiệu đế SERS. Đầu tiên, các thanh nano ZnO được chế tạo bằng phương pháp sol – gel kết hợp với phương pháp lắng đọng bề mặt hóa học. Tiếp theo, các hạt nano Ag được biến tính lên các thanh nano ZnO bằng phương pháp phun xạ magnetron DC. Mật độ và kích thước các hạt nano Ag biến tính lên các thanh nano ZnO được thay đổi bằng cách điều chỉnh các thời gian phun xạ lần lượt là 5, 10, 15 và 20s. Các tính chất về quang học của vật liệu được đặc trưng bởi các phép đo UV – Vis và PL. Hình thái bề mặt của các thanh nano ZnO và hạt nano Ag được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để khảo sát bản chất tinh thể của vật liệu. Thành phần và phân bố của các nguyên tố bên trong vật liệu được khảo sát bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Khả năng khuếch đại tín hiệu Raman của các đế SERS được đánh giá bằng cách đo phổ Raman của dung dịch chất thử R6G và ứng dụng khảo sát cho hợp chất hữu cơ abamectin với bước sóng laser kích thích 532 nm. Kết quả cho thấy đế SERS ZnO/Ag với thời gian phun xạ 15s cho khả năng khuếch đại SERS tốt nhất với việc nhận biết được dung dịch R6G ở nồng độ  $10^{-9}$  M và abamectin ở nồng độ 50 ppm.

**Từ khoá:** SERS, phun xạ magnetron, thanh nano ZnO, hạt nano Ag, R6G, abamectin

Khoa Vật lý – Vật lý kỹ thuật, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

## Liên hệ

**Nguyễn Hoàng Long**, Khoa Vật lý – Vật lý kỹ thuật, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

Email: nguyenhoanglonga@gmail.com

## Lịch sử

- Ngày nhận: 12-11-2020
- Ngày chấp nhận: 05-4-2021
- Ngày đăng: 30-4-2021

DOI: 10.32508/stdjns.v5i2.971



## Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



## MỞ ĐẦU

Với độ nhạy cao, tính ổn định và khả năng phát hiện nhanh chóng các phân tử hóa học và sinh học ở nồng độ rất thấp, phương pháp tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) dựa trên hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt là một kỹ thuật phân tích hiệu quả và triển vọng hiện nay. SERS cũng đã thu hút được sự chú ý của nhiều nhà khoa học vì các ứng dụng của nó trong nhiều lĩnh vực bao gồm thực phẩm, dược phẩm, môi trường ...<sup>1-4</sup>. Trong những năm gần đây, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc chế tạo các loại đế SERS có cấu trúc bán dẫn/kim loại như Ag NPs/Si NWs, Ag NPs/ Ge NWs, Ag/TiO<sub>2</sub>, Ag (Au)/ZnO<sup>5-9</sup> và đã thu được các tín hiệu Raman rất mạnh. Trong đó, sự kết hợp giữa ZnO và Ag được đặc biệt quan tâm bởi các ưu điểm: giá thành rẻ, chế tạo đơn giản, sự đa dạng về hình thái của ZnO (thanh nano, ống nano, hoa nano...) làm cho diện tích hiệu dụng bề mặt tăng lên nhiều lần, tạo không gian giúp tăng cường sự lắng đọng của các hạt nano kim loại trên bề mặt, qua đó giúp tăng cường hiệu ứng SERS lên nhiều lần. Trong hầu hết các công bố về đế SERS, các tác giả chủ yếu tập trung đánh giá độ khuếch đại của đế thông qua các loại thuốc thử như rhodamine 6G (R6G), rhodamine B (RhB)<sup>5,6,10</sup> vì chúng có độ nhạy cao trong

bước sóng laser khả kiến và cho tín hiệu ổn định. Tuy nhiên việc chế tạo đế SERS để ứng dụng cho các loại hóa chất hữu cơ khác còn nhiều khó khăn do độ nhạy kém và còn nhiều vấn đề cần nghiên cứu và giải quyết. Đặc biệt, hợp chất hữu cơ abamectin (loại hóa chất có trong các loại thuốc bảo vệ thực vật, có thể gây độc cho con người ở nồng độ khá thấp) theo hiểu biết của chúng tôi chưa có nhóm nào nghiên cứu.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành chế tạo đế SERS ZnO/Ag thông qua các bước: đầu tiên, lớp mầm ZnO được chế tạo bằng phương pháp sol – gel; sau đó cấu trúc thanh nano ZnO được phát triển trên lớp mầm bằng phương pháp hóa ướt, sau cùng, các hạt nano Ag được biến tính lên các thanh nano bằng phương pháp phun xạ magnetron DC. Từ đó, chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của mật độ hạt Ag lên khả năng tăng cường của đế SERS đối với chất thử R6G và bước đầu đối với hợp chất abamectin ở nồng độ thấp.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Thực nghiệm

Quy trình chế tạo đế SERS được mô tả ở Hình 1, gồm 3 bước chính: tạo lớp mầm ZnO trên đế thủy tinh bằng

**Trích dẫn bài báo này:** Long N H, Thanh N H, Tuấn D A, Kế N H, Hùng L V T. **Khảo sát sự ảnh hưởng của mật độ hạt nano Ag trên cấu trúc thanh nano ZnO/Ag nhằm tăng cường tín hiệu Raman của đế SERS đối với hợp chất Abamectin.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(2):1112-1124.

phương pháp sol-gel; các thanh nano ZnO được phát triển bằng phương pháp hóa ướt; cuối cùng, biến tính các hạt nano Ag lên các thanh nano ZnO bằng phương pháp phun xạ magnetron DC.

Đầu tiên, để phủ lớp mầm ZnO trên đế thủy tinh, dung dịch sol 0,75M được điều chế bằng cách trộn ethylen glycol ethyl ether (2-methoxyethanol) và Monoethanolamine (MEA) với nhau. Dung dịch được khuấy trong 30 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó, kẽm acetate ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) được thêm vào hỗn hợp trên và vẫn được khuấy trong 15 phút. Dung dịch này tiếp tục được khuấy ở  $60^\circ C$  trong 30 phút. Sau đó, lớp mầm ZnO được phủ trên đế thủy tinh bằng phương pháp phun nhúng với tốc độ 4cm / phút trong 10 phút. Sau đó, màng được sấy khô ở  $250^\circ C$  trong không khí trong 30 phút. Tiếp theo, hỗn hợp hexamethylenetetramine ( $C_6H_{12}N_4$ ) và kẽm nitrate hexahydrate ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) được pha trộn theo tỉ lệ 1:1 để tạo dung dịch hóa ướt. Lớp mầm ZnO được ngâm trong dung dịch ở nhiệt độ  $90^\circ C$  và giữ trong 4 h để tạo môi trường cho sự phát triển của các thanh nano ZnO. Cuối cùng, các hạt nano Ag đã được phủ lên trên các thanh nano ZnO bằng phương pháp phun xạ magnetron DC. Độ tinh khiết của bia Ag là 99,999%. Áp suất nền là  $2,87 \cdot 10^{-6}$  Torr, khí nền (Ar) là  $6,19 \cdot 10^{-3}$  Torr. Trong quá trình phun xạ, công suất và khoảng cách giữa bia và đế được giữ ở mức tương ứng là 2,35 W (10mA - 235V) và 7 cm. Thời gian phun xạ được thay đổi lần lượt là 5, 10, 15, 20 giây để thu được các hạt nano Ag với mật độ khác nhau.

Hình thái bề mặt mẫu được phân tích bằng máy đo SEM Hitachi S4800. Cấu trúc tinh thể được xác định bằng phương pháp đo nhiễu xạ tia X D8-ADVANCE sử dụng bức xạ Cu -  $K_\alpha$  1,54184 Å. Tín hiệu Raman được thực hiện bằng máy đo Raman HR 800 của hãng Horiba, nguồn kích thích là laser He - Ne bước sóng 532 nm. Phổ hấp thụ của các mẫu ZnO/Ag được đo bằng máy đo UV - Vis Halo RB - 10.

Dung dịch R6G ở các nồng độ  $10^{-5}$  M,  $10^{-7}$  M và  $10^{-9}$  M trong dung môi methanol và dung dịch Abamectin có nồng độ 100 ppm và 50 ppm được pha từ bột abamectin với dung môi acetone được sử dụng làm chất thử để khảo sát và đánh giá tín hiệu SERS trong nghiên cứu này. Dung dịch được nhỏ lên các đế SERS với lượng bằng nhau là 10 mL (đối với R6G) và 0,1 mL (đối với abamectin) và để khô ở nhiệt độ phòng trước khi đo Raman.

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2 là ảnh SEM bề mặt và SEM cắt lớp của thanh nano ZnO, kết quả cho thấy sự phát triển của các thanh nano ZnO trên đế thủy tinh, các thanh nano ZnO phát triển tương đối đồng đều và định hướng

theo chiều thẳng đứng với khoảng cách tương đối thưa. Hình dạng các thanh nano thể hiện khá rõ cấu trúc lục lăng đặc trưng của ZnO. Đường kính trung bình của các thanh vào khoảng 80–100 nm và chiều dài các thanh vào khoảng 1  $\mu m$ .

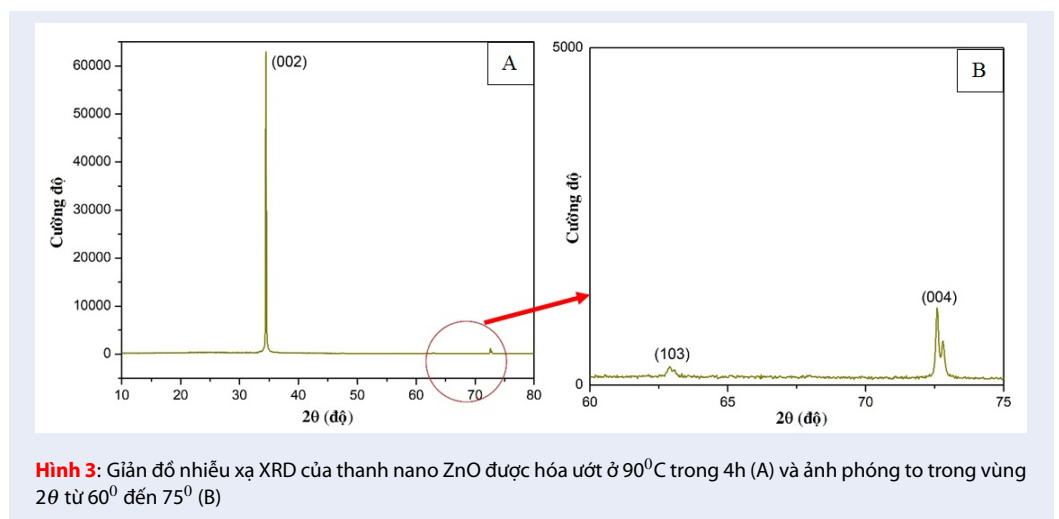
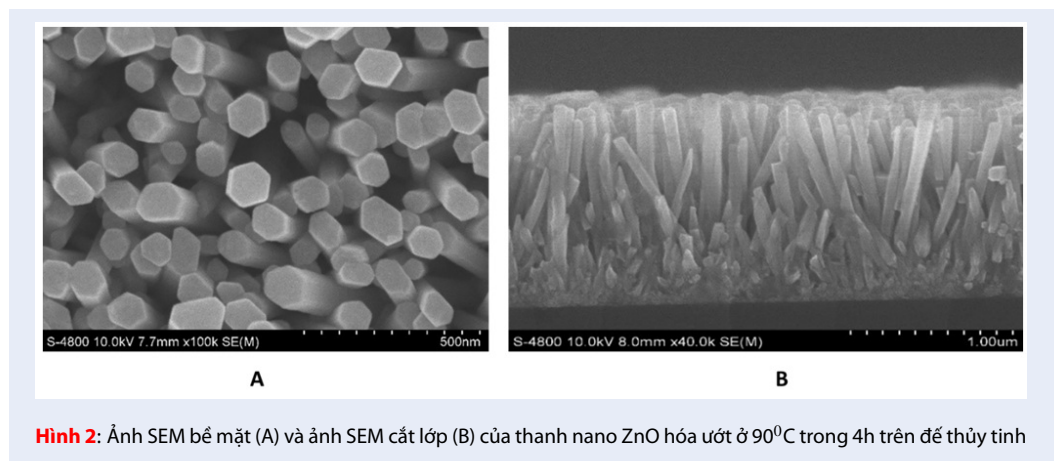
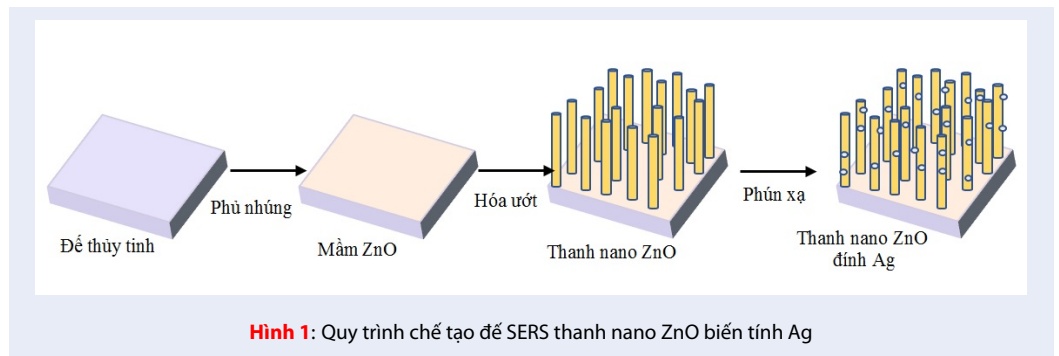
Hình 3 là giản đồ nhiễu xạ của thanh nano ZnO, xuất hiện 3 đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc  $2\theta$  lần lượt là  $34,4^\circ$ ;  $62,96^\circ$  và  $72,75^\circ$ , tương ứng với các mặt mạng (002), (103) và (004) đặc trưng cho cấu trúc tinh thể lục lăng (wurzite) của ZnO [JCPDS số 36-1451]. Trong đó, đỉnh đặc trưng của mặt mạng (002) có cường độ lớn, chứng tỏ các thanh nano ZnO được chế tạo có định hướng một chiều theo trục c tốt. Kết quả này phù hợp với kết quả ảnh SEM ở Hình 2.

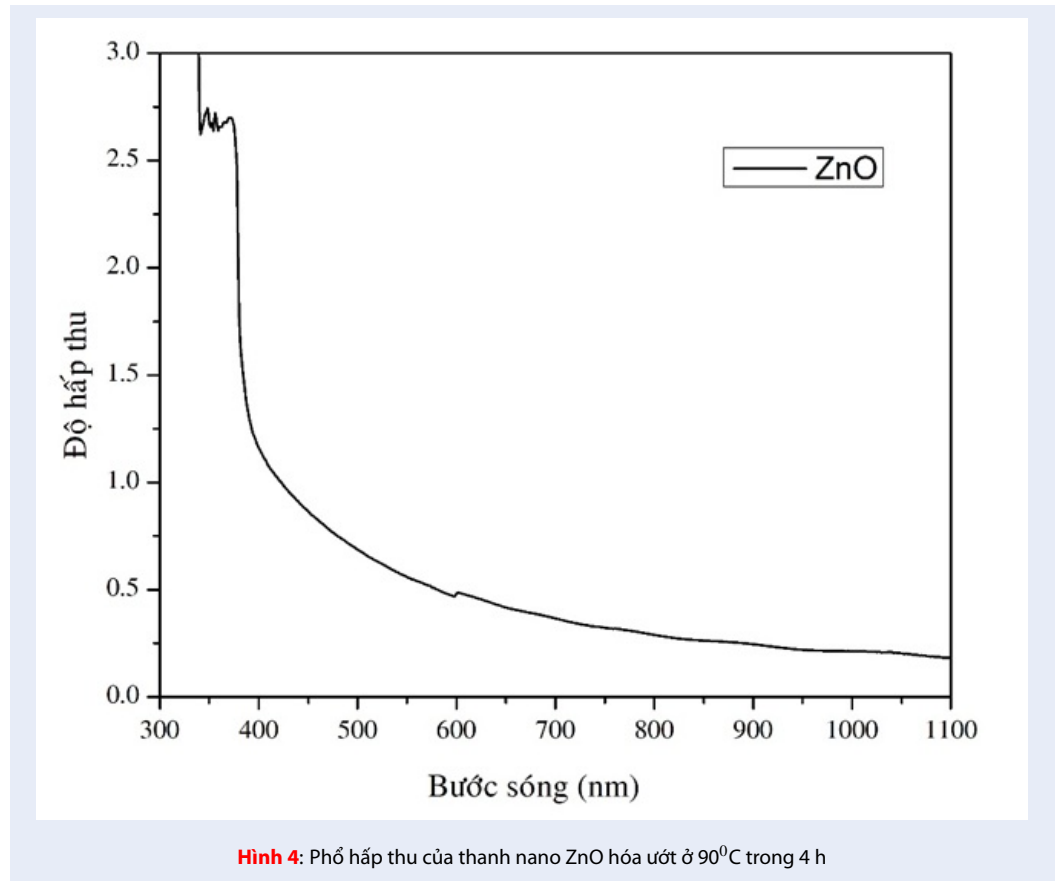
Kết quả đo phổ hấp thụ ở Hình 4 cho thấy thanh nano ZnO có độ hấp thụ thấp trong vùng ánh sáng khả kiến và xuất hiện bờ hấp thụ tại vị trí bước sóng khoảng 380 nm tương ứng với độ rộng vùng cấm  $E_g$  khoảng 3,2 eV. Điều này cho thấy vật liệu ZnO được chế tạo chỉ bị kích thích và hấp thụ mạnh tại vùng ánh sáng tử ngoại, hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu đã được công nhận trước đây<sup>11</sup>. Ngoài ra, phổ thu được cho thấy không có sự xuất hiện của các đỉnh hấp thụ khác, có thể kết luận rằng vật liệu được chế tạo đồng nhất, có độ tinh khiết tốt.

Sau khi đã chế tạo thành công các thanh nano ZnO bằng phương pháp hóa ướt, chúng tôi tiến hành biến tính các hạt nano Ag lên thanh nano ZnO bằng phương pháp phun xạ magnetron DC với các thời gian phun xạ lần lượt là 5, 10, 15 và 20 s; tương ứng với các mẫu được ký hiệu là ZnO/Ag 5, ZnO/Ag 10, ZnO/Ag 15 và ZnO/Ag 20.

Hình 5 là ảnh SEM bề mặt của thanh nano được phun xạ Ag qua các thời gian khác nhau. Kết quả cho thấy ngoài cấu trúc lục lăng (wurzite) của ZnO như đã phân tích ở trên còn có sự xuất hiện của các hạt nano Ag bám trên cấu trúc thanh nano ZnO. Với mẫu phun xạ 5s, sự xuất hiện của các hạt nano Ag trên thanh nano ZnO còn ít, mật độ khá thưa thớt. Khi thời gian phun xạ tăng lên 10s và 15s, mật độ các hạt bạc tăng lên và phân bố đều trên bề mặt cũng như các mặt bên của thanh nano. Đường kính trung bình của các hạt nano Ag khoảng 10 – 20 nm. Tuy nhiên, khi tăng thời gian phun xạ đến 20s, lúc này, mật độ Ag phủ lên các thanh nano ZnO khá dày đặc và bắt đầu có xu hướng phát triển thành màng, che phủ phần lớn bề mặt của các thanh.

Đánh giá sơ bộ hình thái bề mặt bằng ảnh SEM có thể thấy rằng với các mẫu phun xạ Ag ở các thời gian 5s và 10s mật độ các hạt nano Ag vẫn còn khá ít và phân bố rời rạc nhau. Riêng mẫu phun xạ ở thời gian 20s thì mật độ các hạt nano bám phủ lên các thanh ZnO lại quá dày đặc và có xu hướng kết tụ thành dạng màng.





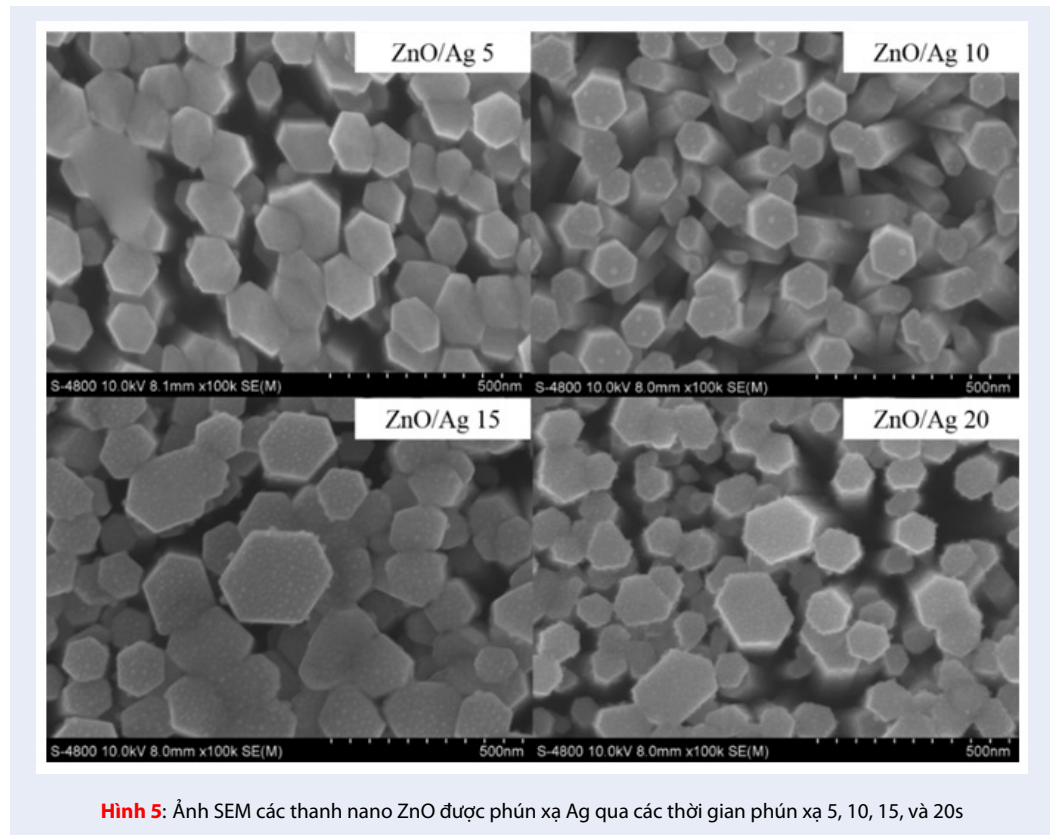
Vì vậy, mẫu phun xạ Ag ở thời gian 15s (Hình 6) cho kết quả khá phù hợp với mong muốn, các hạt nano Ag phân bố với mật độ đủ nhiều và có kích thước hạt và khoảng cách giữa chúng đều nhau, tạo điều kiện để hình thành các “hot spot” (điểm nóng) là những điểm có trường điện từ tăng cao cục bộ, hỗ trợ mạnh mẽ cho việc khuếch đại tín hiệu SERS<sup>12</sup>.

Kết quả EDX mapping cho mẫu ZnO/Ag với thời gian phun xạ 15s được thể hiện trên Hình 7. Có thể thấy bên cạnh các nguyên tố Zn và O đặc trưng cho vật liệu ZnO còn có sự xuất hiện của nguyên tố Ag. Kết quả cho thấy các hạt nano Ag phân bố khá đồng đều trên bề mặt các thanh nano ZnO. Đồng thời kết quả định lượng thành phần nguyên tố ở Bảng 1 cũng cho thấy ngoài các nguyên tố Zn, O và Ag, không có sự xuất hiện của các tạp chất khác.

Từ Hình 8 có thể thấy, sau khi được phun xạ ở các thời gian khác nhau, các thanh nano ZnO vẫn giữ được bờ hấp thu đặc trưng ở vị trí 380 nm (Hình 8a). Ngoài ra, khi phóng to phổ trong vùng ánh sáng khả kiến (Hình 8b) cho thấy có sự xuất hiện rõ các đỉnh hấp thu trong khoảng từ 400–500 nm, tương ứng với bước sóng cộng hưởng plasmon của Ag<sup>13,14</sup>. Các đỉnh hấp thu xuất hiện rõ ràng hơn khi thời gian phun xạ tăng

dần. Bên cạnh đó, khi tăng thời gian phun xạ, có thể quan sát thấy sự dịch đỉnh hấp thu của Ag về phía vùng hồng ngoại. Hiện tượng này có thể được giải thích như sau: việc ủ ở nhiệt độ cao đã thúc đẩy các hạt nano Ag kết thành các “cụm”. Khi thời gian phun xạ tăng dần, mật độ các hạt nano Ag dính lên thanh nano ZnO cũng tăng theo, điều này dẫn đến việc số lượng các hạt nano Ag “hội tụ” vào trong các cụm tăng lên và dẫn đến kích thước các cụm hạt này cũng được mở rộng<sup>15</sup>. Xem xét các cụm hạt này như những hạt nano kim loại hình cầu lý tưởng, khi kích thước hạt tăng lên, sóng điện từ truyền tới hạt xảy ra sự trở pha do ảnh hưởng của kích thước; điều này dẫn đến đỉnh cộng hưởng plasmon bị dịch chuyển về vùng bước sóng dài<sup>16</sup>.

Ảnh hưởng của việc biến tính Ag lên khả năng phát quang của các thanh nano ZnO được thể hiện như trong Hình 9 thông qua việc so sánh giữa ZnO thuần và ZnO được phun xạ bạc trong thời gian 15s. Có thể thấy, sau khi dính các hạt bạc, cường độ phát xạ exciton của ZnO tại bước sóng 380 nm được tăng cường, trong khi dải phát xạ trong vùng khả kiến ứng với các mức sai hỏng của ZnO giảm đi rõ rệt. Theo L.Su và các cộng sự<sup>17</sup>, việc tăng cường sự phát xạ exciton và



**Hình 5:** Ảnh SEM các thanh nano ZnO được phủ xạ Ag qua các thời gian phủ xạ 5, 10, 15, và 20s

**Bảng 1:** Kết quả định lượng thành phần nguyên tố trong mẫu ZnO/Ag 15

Nguyên tố	% Khối lượng	% Nguyên tử
O	21,30	52,65
Zn	77,62	46,95
Ag	1,08	0,39

giảm các phát xạ khuyết tật của ZnO khi được biến tính với các hạt nano kim loại quý thường liên quan đến hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt trong vùng khả kiến do sự thâm thấu tập thể của các điện tử tự do trong vùng dẫn.

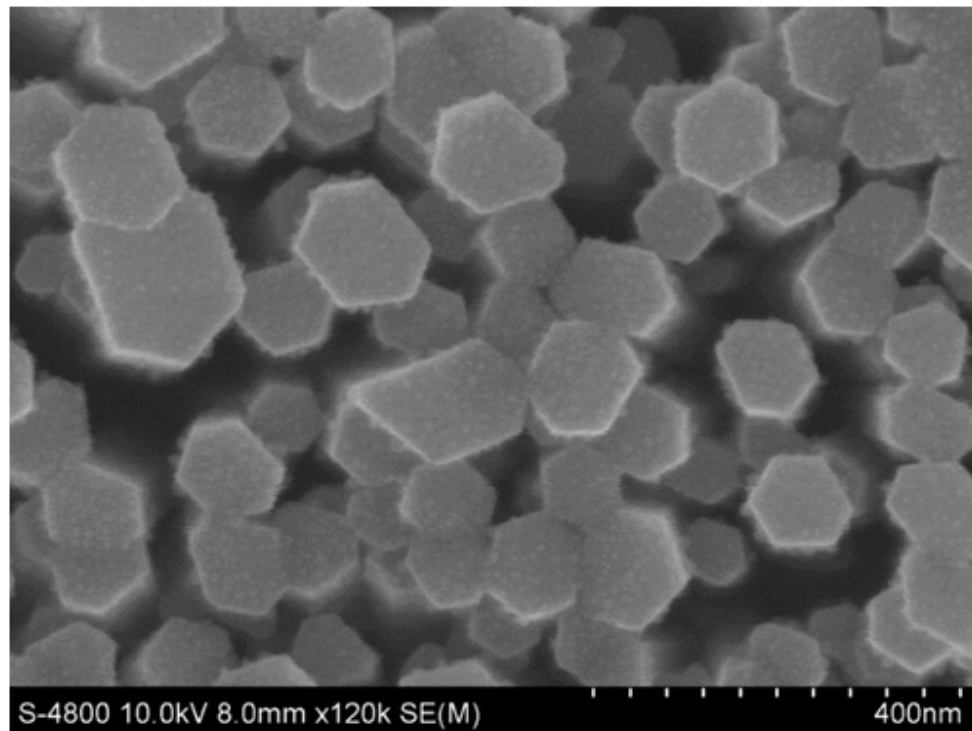
Theo mô hình cổ điển được minh họa ở Hình 10, sự chênh lệch nhỏ giữa mức năng lượng khuyết tật của ZnO (mà chủ yếu là khuyết oxygen  $V_o$  tại  $-5,35$  eV)<sup>18,19</sup> và mức Fermi của Ag ( $-4,7$  eV) cho phép điện tử dịch chuyển từ mức khuyết tật của ZnO đến mức Fermi của Ag, dẫn đến mật độ điện tử trong hạt nano Ag tăng lên. Các điện tử được chuyển vào các hạt nano Ag, có thể được kích thích thông qua sự cộng hưởng plasmon bề mặt đến các mức năng lượng cao hơn, sau đó di chuyển đến vùng dẫn của ZnO nhờ quá trình phân rã không phát xạ<sup>17,20</sup>. Do đó, phát xạ khuyết tật bị suy giảm và được chuyển đổi thành phát xạ exciton, dẫn đến việc tăng cường chuyển tiếp vùng

– vùng như kết quả ở Hình 9.

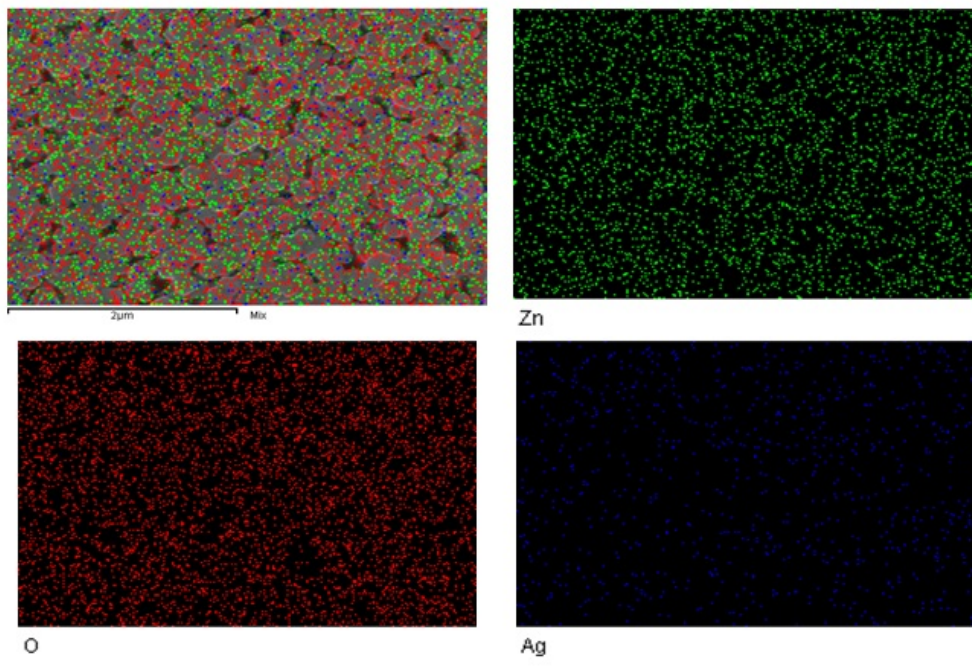
Sự dịch chuyển điện tử từ mức khuyết tật của ZnO sang mức Fermi của Ag cũng góp phần hỗ trợ cho sự tăng cường SERS. Cụ thể, các điện tử chuyển dời từ mức khuyết tật của ZnO sang mức  $E_F$  của bạc làm cho mật độ điện tử tự do trong các hạt nano Ag tăng lên. Dưới tác dụng của ánh sáng kích thích, các dao động plasmon bề mặt cục bộ của các điện tử tạo nên sự tăng cường trường điện từ trong môi trường lân cận các hạt nano. Mật độ các hạt điện tử tự do trong các hạt nano gia tăng sẽ hỗ trợ cho quá trình này, từ đó nâng cao hiệu quả khuếch đại của đế SERS thông qua cơ chế tăng cường điện từ.

Để đánh giá khả năng khuếch đại tín hiệu Raman của đế SERS, đầu tiên, chúng tôi khảo sát phổ Raman của dung dịch R6G nồng độ  $10^{-5}$  M trên nền các đế ZnO/Ag khác nhau. Kết quả thu được ở Hình 11 cho thấy, các đỉnh phổ Raman bắt đầu xuất hiện với

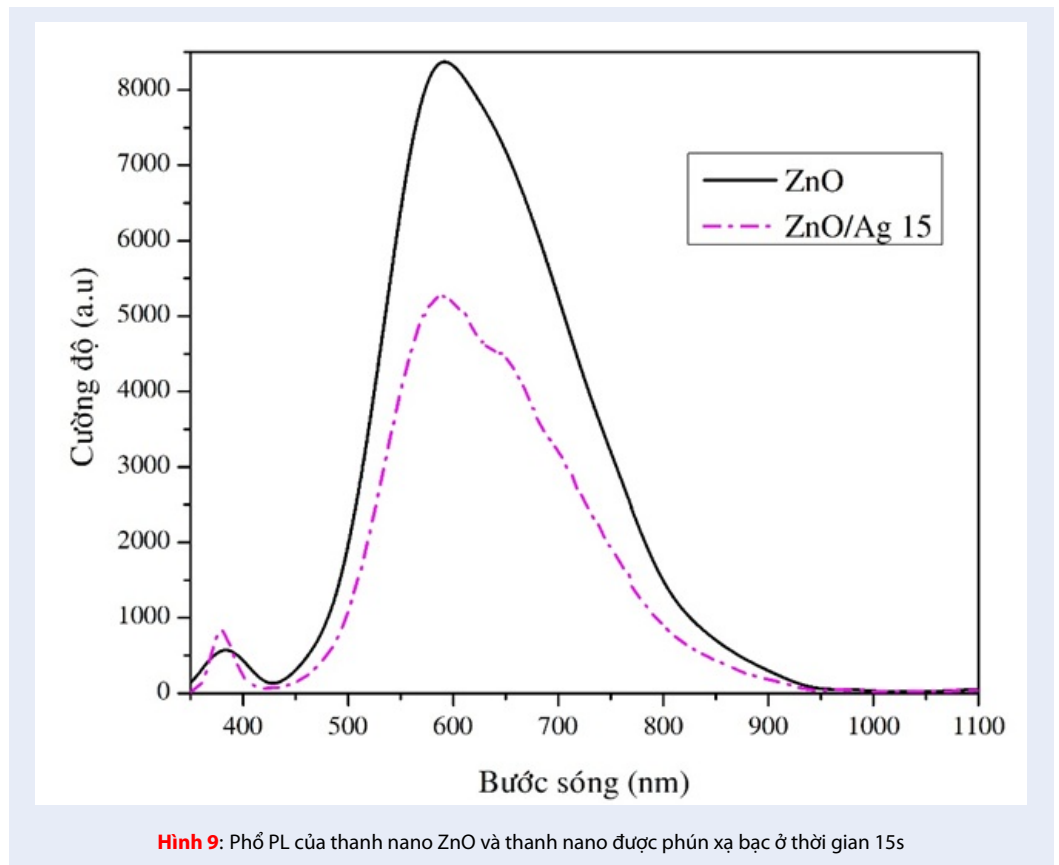
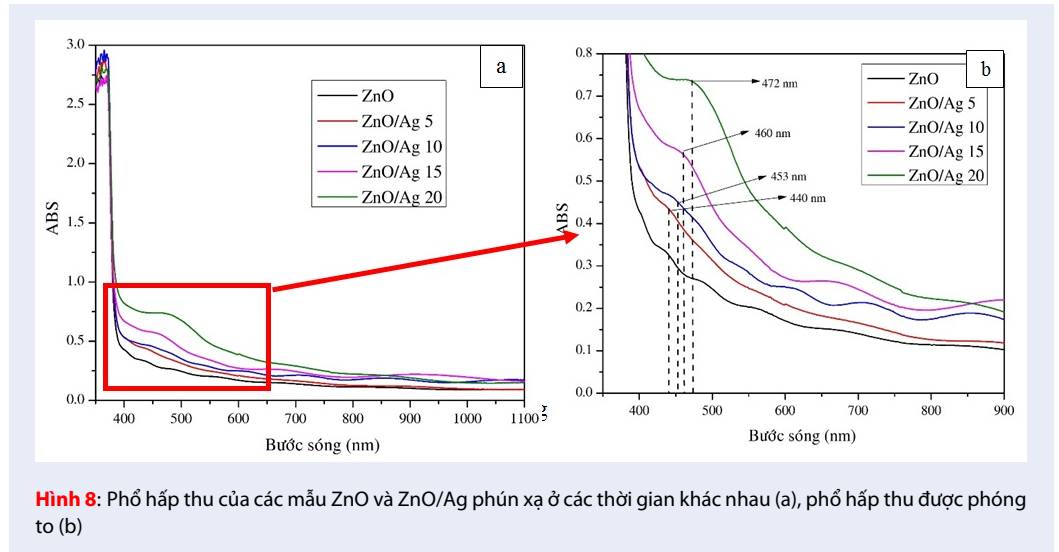


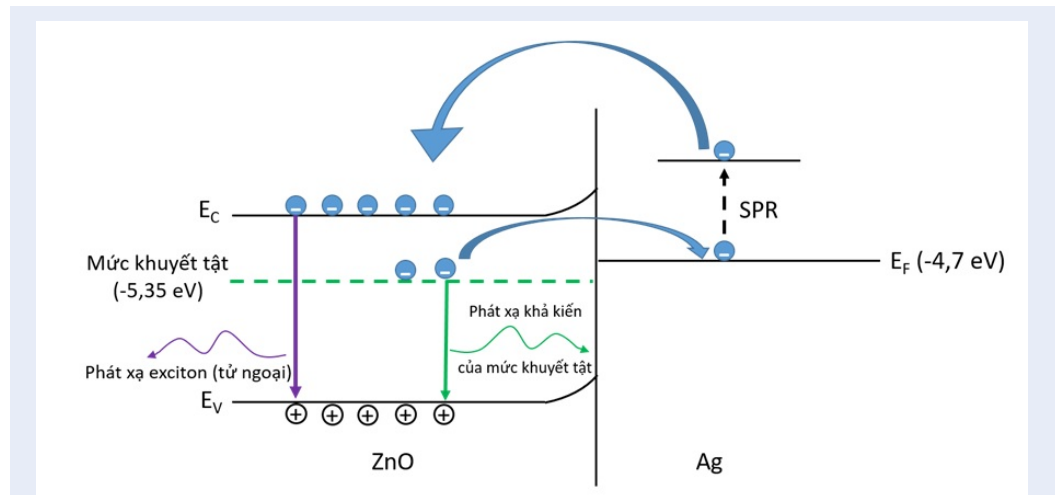


Hình 6: Ảnh SEM (phóng to) của thanh nano ZnO phủ xạ Ag ở thời gian 15s



Hình 7: Ảnh EDX mapping của mẫu ZnO/Ag 15





**Hình 10:** Sơ đồ minh họa sự liên kết vùng năng lượng và hiệu ứng SPR đối với tính chất phát quang của vật liệu ZnO biến tính Ag

cường độ cao dần khi thời gian phún xạ bạc tăng lên. Cụ thể, ở mẫu ZnO/Ag 5 đã có sự xuất hiện các đỉnh Raman đặc trưng của R6G, nhưng cường độ các đỉnh khá thấp và một vài đỉnh còn chưa thật sự rõ ràng. Khi tăng thời gian phún xạ lên 10s, ứng với mẫu ZnO/Ag 10, cường độ các đỉnh trở nên cao hơn đáng kể và sang mẫu ZnO/Ag 15 thì đạt cực đại, các đỉnh phổ được thể hiện đầy đủ, sắc nét, rõ ràng và đặc trưng, phù hợp với phổ Raman của R6G đã được nghiên cứu<sup>21</sup>. Kết quả này phù hợp với những phân tích và đánh giá về cấu trúc hình thái cũng như tính chất quang của thanh nano ZnO biến tính Ag ở trên.

Tuy nhiên, khi thời gian phún xạ tăng lên 20s, ứng với mẫu ZnO/Ag 20, tín hiệu Raman có dấu hiệu giảm đi, các đỉnh phổ không còn cao như mẫu ZnO/Ag 15. Điều này có thể được giải thích là do khi thời gian phún xạ tăng lên quá lâu thì nồng độ Ag cũng tăng lên, các hạt nano Ag phát triển mật độ dày đặc trên các thanh nano ZnO (có thể thấy ở Hình 5) và có xu hướng phát triển để tạo thành cấu trúc màng mỏng. Việc thay đổi cấu trúc nano kim loại từ dạng hạt sang màng mỏng khiến khả năng cộng hưởng plasmon bề mặt của Ag bị suy giảm, từ đó dẫn đến khả năng khuếch đại tín hiệu Raman của vật liệu bị kém đi.

Qua kết quả thu được, có thể thấy ứng với thời gian phún xạ 15s, mẫu ZnO/Ag 15 cho hiệu quả khuếch đại Raman cao nhất. Do đó, chúng tôi tiếp tục sử dụng điều kiện này để khảo sát với các dung dịch R6G ở các nồng độ thấp hơn. Hình 12 thể hiện tín hiệu Raman của dung dịch R6G  $10^{-7} \text{ M}$  trên đế SERS ZnO/Ag 15. Có thể thấy, mặc dù nồng độ dung dịch đã giảm đi 100 lần, nhưng các đỉnh phổ đặc trưng của R6G vẫn xuất hiện đầy đủ với cường độ khá cao.

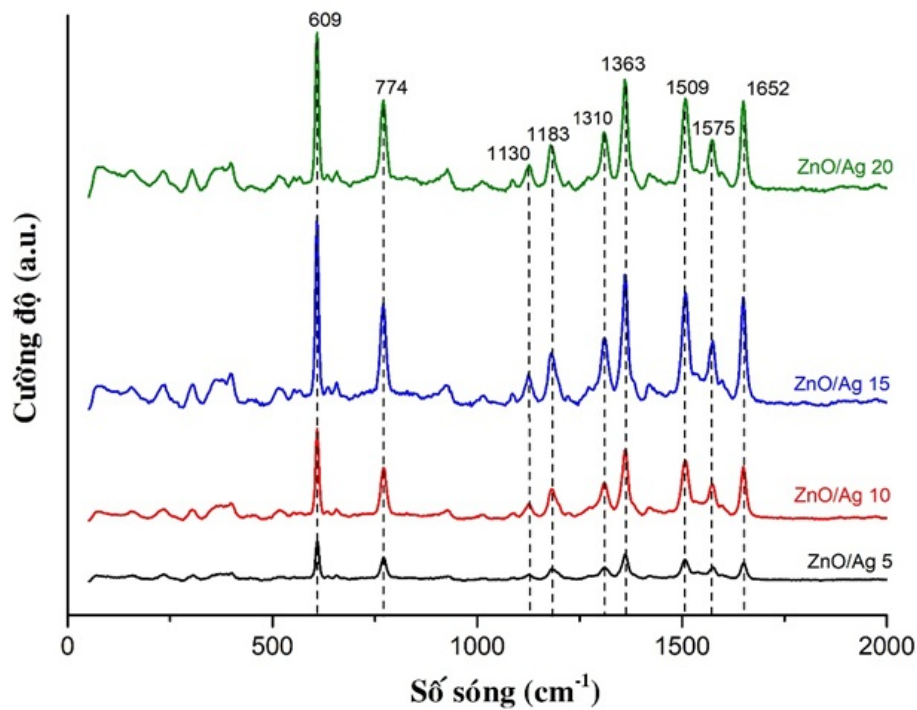
Khi giảm nồng độ R6G xuống còn  $10^{-9} \text{ M}$  (Hình 13), cùng với sự suy giảm cường độ, một số đỉnh phổ đã bị chồng lấn hoặc biến mất do ảnh hưởng của nhiễu huỳnh quang, dẫn đến không còn quan sát được nữa. Tuy nhiên thông qua các đỉnh phổ đặc trưng được thể hiện trên hình, vẫn có thể nhận biết được hợp chất thử R6G. Việc các đỉnh phổ bị suy yếu và chồng lấn lẫn nhau sẽ khiến cho khó có thể nhận biết được hợp chất thử ở các nồng độ thấp hơn nữa.

Từ kết quả đo R6G, chúng tôi tiến hành khảo sát để SERS với phân tử abamectin để đánh giá hiệu quả khuếch đại Raman của đế SERS đối với các hợp chất hữu cơ khác nhau. Phổ Raman của abamectin nồng độ 100 ppm trên nền thanh nano ZnO và thanh nano ZnO biến tính Ag được thể hiện ở Hình 14. Kết quả thu được cho thấy đối với đế ZnO chưa biến tính Ag, tín hiệu Raman thu được rất yếu, hầu như detector không thu nhận được. Các đỉnh phổ Raman bắt đầu xuất hiện với cường độ cao dần khi thời gian phún xạ bạc tăng lên và đạt cực đại ở mẫu ZnO/Ag 15, các đỉnh phổ được thể hiện đầy đủ và rõ ràng. Kết quả này hoàn toàn tương ứng với kết quả khảo sát đối với R6G đã trình bày ở trên. Như vậy, đối với abamectin, đế SERS ZnO/Ag với thời gian phún xạ 15s cũng cho khả năng khuếch đại tín hiệu Raman tốt nhất.

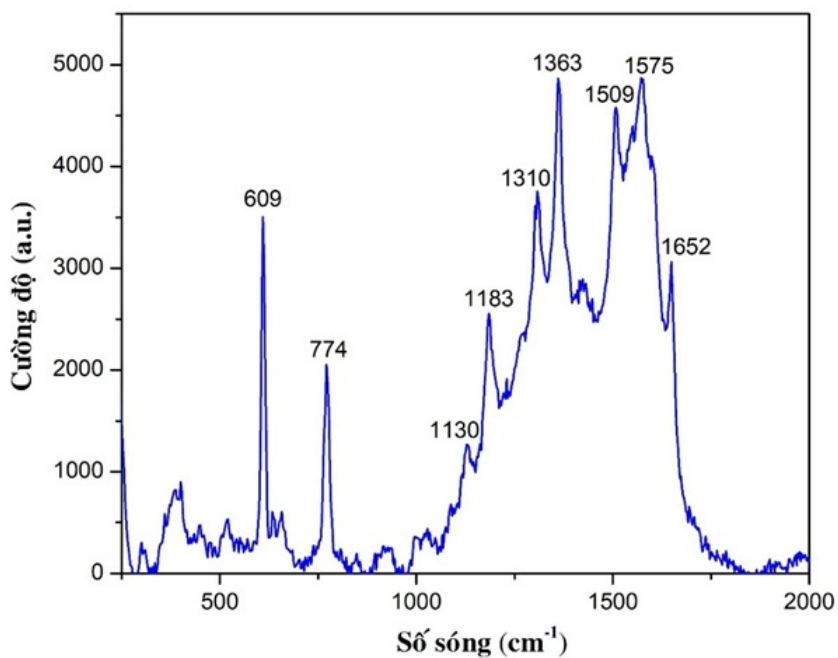
Chúng tôi chọn đế SERS ZnO/Ag 15 để tiếp tục khảo sát tín hiệu Raman của abamectin với nồng độ 50 ppm. Kết quả thu được như Hình 15.

Từ Hình 15, cho thấy khi đo abamectin ở nồng độ thấp (50 ppm), mặc dù cường độ của tín hiệu Raman thu được bị suy giảm do ảnh hưởng của việc giảm nồng độ phân tử, nhưng mẫu ZnO/Ag 15 vẫn cho thấy khả năng nhận biết được abamectin tốt với sự xuất

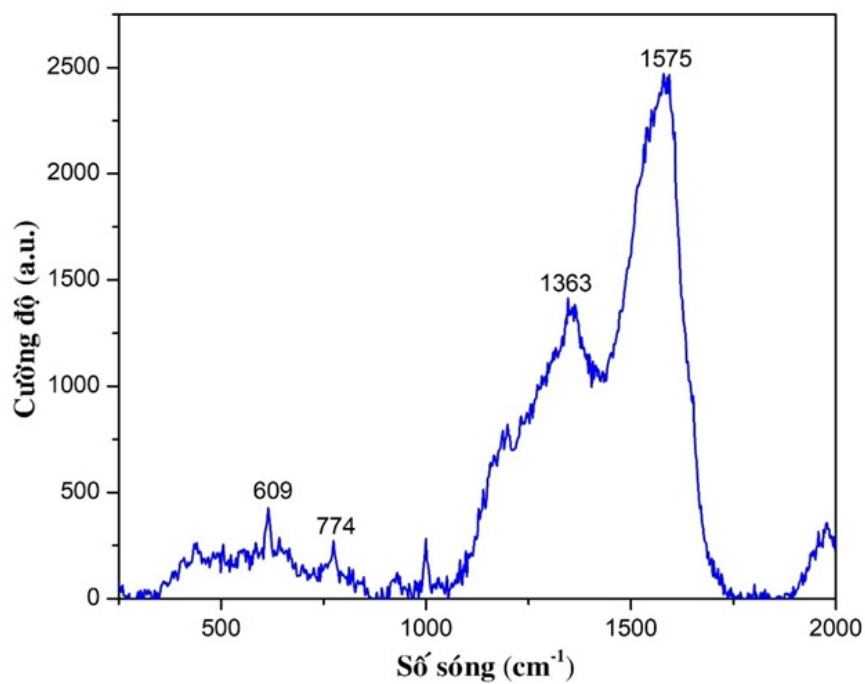




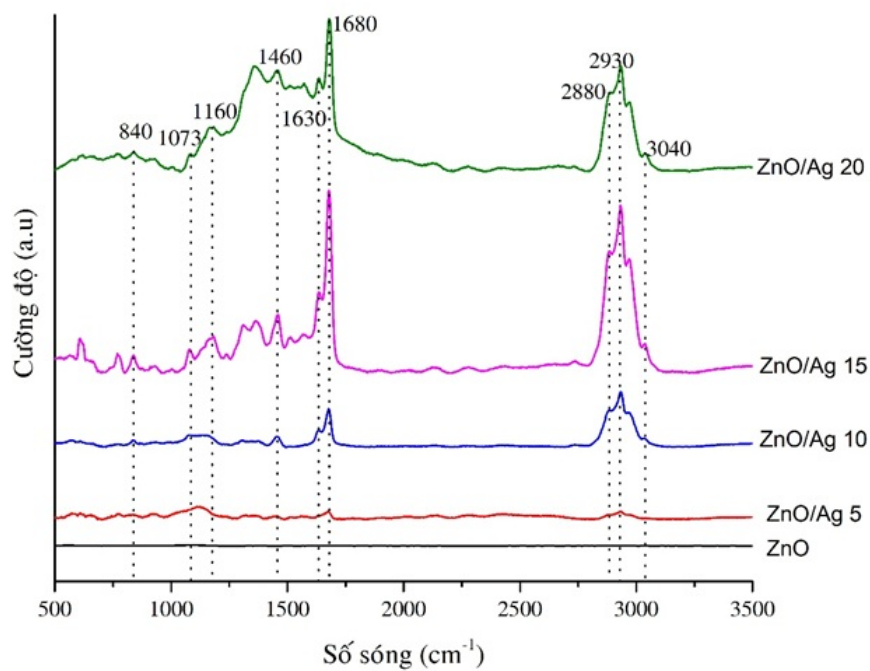
Hình 11: Phổ Raman của R6G  $10^{-5}$  M trên các đế SERS ZnO/Ag



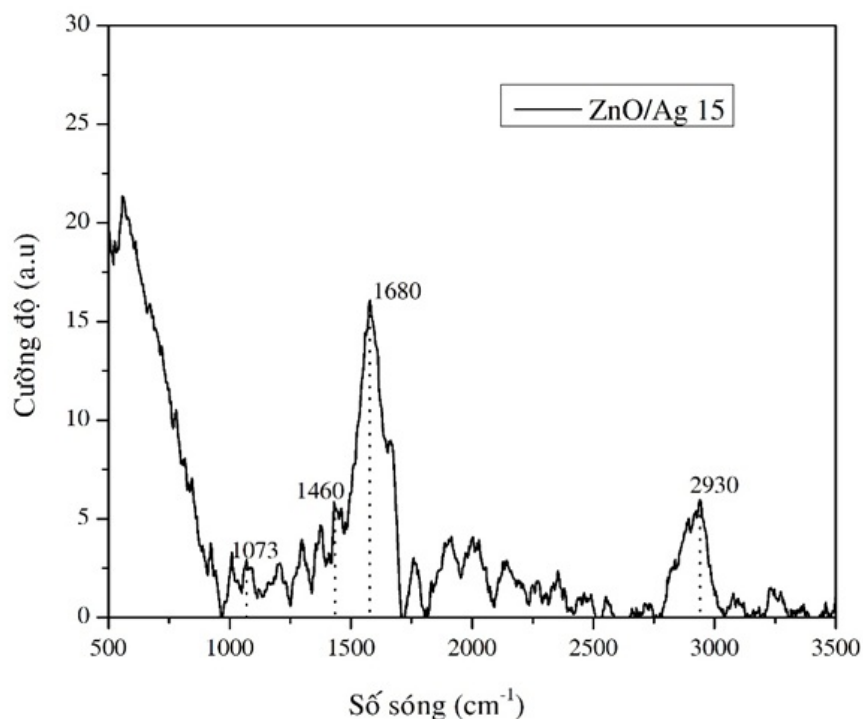
Hình 12: Phổ Raman của R6G  $10^{-7}$  M trên đế ZnO/Ag 15



Hình 13: Phổ Raman của R6G  $10^{-9}$  M trên đế ZnO/Ag 15



Hình 14: Phổ Raman của Abamectin 100 ppm trên nền ZnO và các đế ZnO/Ag đối với thời gian phun xạ khác nhau



Hình 15: Phổ Raman của Abamectin 50 ppm trên nền đế ZnO/Ag 15

hiện khá rõ của các đỉnh phổ tại vị trí số sóng 1073, 1460, 1680 và 2930  $\text{cm}^{-1}$ . Điều này làm cơ sở cho việc truy vết abamectin ở các nồng độ nhỏ hơn nữa.

### KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công đế SERS ZnO/Ag và ứng dụng để xác định sự hiện diện của hợp chất hữu cơ R6G và abamectin. Các thanh nano ZnO chế tạo bằng phương pháp hóa ướt cho định hướng tốt và đồng nhất. Việc biến tính các hạt nano Ag lên cấu trúc thanh nano ZnO bằng phương pháp phun xạ magnetron DC cho các hạt nano với kích thước và phân bố đồng đều. Đế SERS được chế tạo với thời gian phun xạ Ag là 15s cho tín hiệu khuếch đại Raman tốt nhất với ngưỡng phát hiện đối với chất thử R6G là  $10^{-9}$  M và bước đầu đối với hợp chất abamectin là 50 ppm, cho thấy sự hiệu quả của việc ứng dụng đế SERS ZnO/Ag trong việc truy vết các hợp chất hữu cơ ở nồng độ thấp và ứng dụng trong các cảm biến hóa, sinh để phục vụ việc đo lường, kiểm định và đánh giá chất lượng thực phẩm.

### LỜI CẢM ƠN

Công trình này được thực hiện với sự tài trợ của đề tài Khoa học và Công Nghệ Độc lập Cấp Quốc Gia 2019, mã số: ĐTĐL.CN-04/19.

### DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

SERS: Tán xạ Raman tăng cường bề mặt

NPs: Hạt nano

NWs: Dây nano

XRD: Nhiễu xạ tia X

ZnO/Ag: Vật liệu cấu trúc thanh nano ZnO được biến tính Ag

UV – Vis: Phổ tử ngoại – khả kiến

PL: Phổ quang phát quang

### XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam kết không mâu thuẫn quyền lợi và nghĩa vụ của các thành viên

### ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Lê Vũ Tuấn Hùng, Đào Anh Tuấn, Nguyễn Hữu Kế, Nguyễn Hà Thanh tham gia phân tích, đánh giá kết quả thực nghiệm và đóng góp, chỉnh sửa cho nội dung của bản thảo này. Nguyễn Hoàng Long lên ý tưởng nghiên cứu, tổng hợp và viết bài báo.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Clément JE, et al. Observation of biomolecules and their dynamics in SERS, Plasmonic in Chemistry and Biology. 2019;p. 219. Available from: <https://doi.org/10.1201/9780429458750-9>.

2. Zhu J, et al. Multi - branched gold nanostars with fractal structure for SERS detection of the pesticide thiram, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular spectroscopy*. 2018;189:586–593. PMID: 28881284. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.08.074>.
3. Poornima PV, et al. Application of G-SERS for the efficient detection of toxic dye contaminants in textile effluents using gold/graphene oxide substrates. *Journal of Molecular Liquids*. 2018;273:203–214. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.027>.
4. Ding Q, et al. 3D Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au@Ag nanoflowers assembled magnetoplasmonic chains for in situ SERS monitoring of plasmon-assisted catalytic reactions. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016;4(22):8866–8874. Available from: <https://doi.org/10.1039/C6TA02264B>.
5. Wu J, et al. Reusable and longlife 3D Ag nanoparticles coated Si nanowire array as sensitive SERS substrate, *Applied Surface Science*. 2019;494:583–590. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.080>.
6. Koleva ME, et al. SERS substrates of doped germanium nanowires decorated with silver nanoparticles. *Materials Science and Engineering: B*. 2014;187:102–107. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.05.008>.
7. Yang Y, et al. Fabrication of Ag@TiO<sub>2</sub> electrospinning nanofibrous felts as SERS substrate for direct and sensitive bacterial detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018;273:600–609. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.129>.
8. Sinha G, et al. Recyclable SERS Substrates based on Au-coated ZnO Nanorods. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2011;3(7):2557–2563. PMID: 21634790. Available from: <https://doi.org/10.1021/am200396n>.
9. Huang C, et al. 3D Ag/ZnO hybrids for sensitive surface-enhanced Raman scattering detection. *Applied Surface Science*. 2016;365:291–295. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.026>.
10. Zhao Y, et al. Plasmonic-enhanced Raman scattering of graphene on growth substrates and its application in SERS. *Nanoscale*. 2014;6(22):13754–13760. PMID: 25285780. Available from: <https://doi.org/10.1039/C4NR04225E>.
11. Schmidt-Mende L, et al. ZnO - nanostructures, defects, and devices. *Materials Today*. 2007;10(5):40–48. Available from: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70078-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70078-0).
12. Pavaskar P, et al. Plasmonic hot spots: nanogap enhancement vs focusing effects from surrounding nanoparticles. *Optics Express*. 2012;20(13):14656. PMID: 22714527. Available from: <https://doi.org/10.1364/OE.20.014656>.
13. Lee KC. Size effect of Ag nanoparticles on surface plasmon resonance. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202(22-23):5339–5342. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.080>.
14. Patil SS, et al. Nanostructured microspheres of silver @ zinc oxide: an excellent impeder of bacterial growth and biofilm. *Journal of Nanoparticle Research*. 2014;16(11):2717. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2717-3>.
15. Zhao X. Preparation of self-assembled Ag nanoparticles for effective light-trapping in crystalline silicon solar cells. *RSC Advances*. 2014;4(27):13757. Available from: <https://doi.org/10.1039/c3ra47513a>.
16. Kreibig U, Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters*; Springer: New York. 1995; Available from: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09109-8>.
17. Su L, et al. The surface-plasmon-resonance and band bending effects on the photoluminescence enhancement of Ag-decorated ZnO nanorods. *Journal of Applied Physics*. 2014;116(6):063108. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.4892874>.
18. Vanheusden K, et al. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *Journal of Applied Physics*. 1996;79(10):7983–7990.
19. Dijken A, et al. Influence of adsorbed oxygen on the emission properties of nanocrystalline ZnO particles. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000;104(18):4355–4360. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp993998x>.
20. Mahanti M, Basak D. Highly enhanced UV emission due to surface plasmon resonance in Ag-ZnO nanorods. *Chemical Physics Letters*. 2012;542:110–116. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.06.004>.
21. Hildebrandt P, Stockburger M. Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of rhodamine 6G adsorbed on colloidal silver. *The Journal of Physical Chemistry*. 1984;88(24):5935–5944. Available from: <https://doi.org/10.1021/j150668a038>.

# Study on the effect of Ag nanoparticles density on ZnO/Ag nanostructure to enhance raman signals of SERS substrate on abamectin

Nguyen Hoang Long\*, Nguyen Ha Thanh, Dao Anh Tuan, Nguyen Huu Ke, Le Vu Tuan Hung



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## ABSTRACT

This study investigated the effect of changing the density of Ag nanoparticles on the ZnO/Ag nanorod structure on the SERS substrate signal amplification ability. First, ZnO nanorods were fabricated by the sol - gel method combining with the chemical bath deposition method. Next, the Ag nanoparticles were decorated on ZnO nanorods by the DC magnetron sputtering method. The density and size of the modified Ag nanoparticles on the ZnO nanorods were changed by adjusting the sputtering times to 5, 10, 15 and 20s respectively. The optical properties of the material are characterized by UV - Vis and PL measurements. The surface morphology of ZnO nanorods and Ag nanoparticles were investigated by scanning electron microscope (SEM). X-ray diffraction measurement (XRD) is used to examine the crystal structures of materials. The composition and distribution of the chemical elements inside the material were investigated by Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The ability of SERS substrates to amplify Raman signals was evaluated by measuring the R6G solution and investigating application for abamectin with a laser excitation wavelength of 532 nm. The results showed that SERS ZnO/Ag substrates with sputtering time of 15s gave the best ability to amplify SERS with the detection of R6G solution at  $10^{-9}$  M and abamectin at 50 ppm.

**Key words:** SERS, magnetron sputtering, ZnO nanorods, Ag nanoparticles, R6G, Abamectin

Faculty of Physics & Engineering  
Physics, University of Science, Vietnam  
National University Ho Chi Minh City

## Correspondence

**Nguyen Hoang Long**, Faculty of Physics & Engineering Physics, University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City

Email: nguyenhoanglongaq@gmail.com

## History

- Received: 12-11-2020
- Accepted: 05-4-2021
- Published: 30-4-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i2.971



## Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



**Cite this article :** Long N H, Thanh N H, Tuan D A, Ke N H, Hung L V T. **Study on the effect of Ag nanoparticles density on ZnO/Ag nanostructure to enhance raman signals of SERS substrate on abamectin.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(2):1112-1124.