

TS. NGUYỄN THỊ HUYỀN TRANG

**ỨNG DỤNG LASER FEMTO - GIẤY
TRONG CHẾ TẠO CẢM BIẾN MICRO TRÊN MÀNG MỎNG KIM LOẠI**

(Sách chuyên khảo)

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT	7
LỜI MỞ ĐẦU	9

Chương 1

PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO CẢM BIẾN MICRO

1.1. KHÁI NIỆM VỀ VẬT LIỆU MICRO	14
1.2. PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO CẤU TRÚC MICRO TRÊN CHẤT NỀN PLASMON	15
1.2.1. Chất nền plasmon	15
1.2.2. Phương pháp từ trên xuống (up-down)	17
1.2.3. Phương pháp từ dưới lên (Bottom-up)	22
1.3. PHƯƠNG PHÁP ĂN MÒN LASER	24
1.3.1. Phương pháp ăn mòn laser	24
1.3.2. Cơ chế hình thành cảm biến micro	28
1.3.3. Ưu điểm và nhược điểm của phương pháp ăn mòn laser	35

Chương 2

THỰC NGHIỆM CHẾ TẠO CẢM BIẾN MICRO SỬ DỤNG XUNG LASER FEMTO-GIÂY

2.1. HỆ LASER FEMTO-GIÂY CHẾ TẠO CẢM BIẾN MICRO TRÊN CHẤT NỀN PLASMON	40
2.2. VẬT LIỆU CHẾ TẠO CẢM BIẾN MICRO	42

2.3.	CÁC THIẾT BỊ PHÂN TÍCH KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM	44
2.3.1.	Phép đo kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope – SEM)	45
2.3.2.	Kính hiển vi quang học.....	47
2.3.3.	Phổ truyền qua hồng ngoại.....	51

Chương 3

CẤU TRÚC CẢM BIẾN MICRO TRÊN MÀNG MỎNG KIM LOẠI

3.1.	CÁC DẠNG CẤU TRÚC NANO, MICRO XUẤT HIỆN TRÊN MÀNG MỎNG KIM LOẠI KHI SỬ DỤNG XUNG LASER FEMTO-GIÂY	54
3.1.1.	Các dạng cấu trúc nano, micro xuất hiện trên màng mỏng bạc Ag khi sử dụng xung laser femto-giây.....	54
3.1.2.	Các dạng cấu trúc nano, micro xuất hiện trên màng mỏng hợp kim Au/Pd khi sử dụng xung laser femto-giây	59
3.2.	CẤU TRÚC CẢM BIẾN MICRO TRÊN MÀNG BẠC Ag.....	64
3.3.	CẤU TRÚC CẢM BIẾN MICRO TRÊN MÀNG Au/Pd	66
3.4.	CẤU TRÚC CẢM BIẾN MICRO TRÊN MÀNG NHÔM Al.....	67
3.5.	CẤU TRÚC CẢM BIẾN MICRO TRÊN MÀNG ĐỒNG Cu.....	69

Chương 4

TÍNH CHẤT QUANG HỌC CỦA CẢM BIẾN MICRO TRÊN MÀNG MỎNG KIM LOẠI

4.1.	PLASMON BỀ MẶT	72
4.1.1.	Plasmon ở mặt phân cách phẳng kim loại – điện môi	74
4.1.2.	Kích thích plasmon bề mặt bằng cách tử nhiễu xạ	82

4.2. TÍNH CHẤT QUANG HỌC CỦA LỖ TRÒN TRÊN MÀNG MỎNG LÝ TƯỜNG VÔ HẠN.....	83
4.3. TÍNH CHẤT QUANG HỌC CỦA LỖ TRÒN TRÊN MÀNG MỎNG HỮU HẠN	87
4.4. HIỆU ỨNG TRUYỀN ÁNH SÁNG BẤT THƯỜNG QUA CẢM BIẾN MICRO	97
4.4.1. Hiệu ứng truyền ánh sáng bất thường qua cảm biến micro	97
4.4.2. Hiệu ứng độ dày.....	108
4.4.3. Hiệu ứng đường kính	111
4.4.4. Hiệu ứng chu kỳ và vật liệu.....	113
4.5. TĂNG CƯỜNG HẤP THỤ HỒNG NGOẠI BỀ MẶT VÀ TÁN XẠ ÁNH SÁNG RAMAN CỦA CẢM BIẾN MICRO	118
4.6. TÍNH CHẤT CỘNG HƯỞNG CẢM BIẾN MICRO	120
4.6.1. Tính chất cộng hưởng cảm biến micro hóa học	122
4.6.2. Tính chất cộng hưởng cảm biến micro sinh học.....	136

Chương 5

ỨNG DỤNG CỦA CẢM BIẾN MICRO TRÊN MÀNG MỎNG KIM LOẠI

5.1. CHIP SINH HỌC MICRO	142
5.2. THẤU KÍNH MICRO	148
5.3. ỨNG DỤNG CỦA CẢM BIẾN MICRO.....	149
5.3.1. Ứng dụng của cảm biến micro sinh học	150
5.3.2. Ứng dụng của cảm biến micro hoá học.....	174
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	183

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Ký hiệu	Chữ viết đầy đủ
DG	Cách tử nhiễu xạ (Diffraction grating)
EBL	Quang khắc chùm điện tử (Electron beam lithography)
EDX	Phổ tán xạ năng lượng tia X (energy-dispersive X-ray spectroscopy)
EIRA	Tăng cường sự hấp thụ ánh sáng hồng ngoại (enhanced IR absorption)
EOT	Hiệu ứng truyền ánh sáng bất thường (Extraordinary optical transmission)
ERS	Tăng cường tán xạ Raman (Enhanced Raman scattering)
FT-IR	Máy quang phổ hồng ngoại (Fourrier Transformation InfraRed)
FT-NIR	Máy quang phổ hồng ngoại gần
IBL	Quang khắc chùm ion (Ion beam lithography)
IR	Tia hồng ngoại
LA	Ăn mòn laser (laser ablation)
MEMS	Linh kiện vi cơ điện tử
RA	Bộ suy giảm phản xạ (Reflective attenuator)
SA	Vi khuẩn tụ cầu (Staphylococcus aureus)

SEIRA	Tăng cường sự hấp thụ ánh sáng hồng ngoại bề mặt (Surface-enhanced infrared absorption)
SEIRS	Tăng cường bề mặt quang phổ hồng ngoại (surface-enhanced IR-spectroscopy)
SEM	Kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope)
SERS	Tăng cường tán xạ Raman bề mặt (Surface-enhanced Raman scattering)
SEW	Sóng điện từ bề mặt (Surface electro-magnetic wave)
SP	Plasmon bề mặt (Surface plasmon)
SLM	Kính hiển vi quét laser (Scan laser microscope)
SPR	Cộng hưởng plasmon bề mặt (Surface plasmon resonance)
SPP	Plasmon phân cực bề mặt (surface plasmon polariton)
STM	Gương mờ (Semi-Transparent Mirror)
TEM	Kính hiển vi điện tử truyền qua (transmission electron microscopy)
UPL	Xung ngắn laser (Ultrashort pulse laser)
UV	Tia tử ngoại (Ultraviolet)

LỜI MỞ ĐẦU

Trong những thập kỷ gần đây, sự phổ biến rộng rãi của công nghệ nano/micro đã nhận được sự quan tâm lớn của các nhà khoa học trong và ngoài nước đặc biệt là ứng dụng cho cảm biến micro (micro-sensor) sử dụng trong khoa học công nghệ, y tế và đời sống.

Lỗ micro (10^{-6} m) với nhiều hình dạng khác nhau [1], có các tính chất quang học không chỉ phụ thuộc vào đường kính [2], chu kỳ [3], hình dạng của lỗ [1, 4-5], cộng hưởng [6], độ dày màng [7], mà còn cả sự sắp xếp lẫn nhau của chúng trong không gian [6-16]. Mảng lỗ micro trên màng mỏng kim loại được xem như cảm biến với các tính chất đặc trưng quan trọng như: hiệu ứng truyền ánh sáng bất thường (EOT), tăng cường tán xạ Raman bề mặt (Surface-enhanced Raman scattering - SERS) [17-18], tăng cường quang phổ hồng ngoại bề mặt (surface-enhanced IR-spectroscopy – SEIR), tăng cường hấp thụ ánh sáng hồng ngoại bề mặt (Surface-enhanced infrared absorption - SEIRS) [19-34] do sự kích thích của sóng điện từ bề mặt (Surface electro-magnetic wave - SEW) [35-37]. Nhờ các tính chất này, giúp phân biệt chúng với các vật liệu thông thường là khả năng khuếch tán và tăng sự di chuyển của các nguyên tử, phân tử chất phân tích và các điện tử trên bề mặt cấu trúc micro rắn và đối với cấu trúc micro lỏng thì tăng tốc sự khuếch tán bên trong chúng [38-40], tăng cường độ bền của cấu

trúc micro rắn cô lập [41-42] và khả năng tự tổ chức, tự lắp ráp của cấu trúc micro rắn [38-39].

Một trong những phương pháp hiện đại tiên tiến để tạo ra các cấu trúc micro/nano trên màng mỏng kim loại là sử dụng xung laser nano-giây tập trung mạnh [43], pico-giây [44] và femto-giây [34, 45-47]. Tuy nhiên, cơ chế vật lý của sự hình thành các cấu trúc micro này do tia laser gây ra vẫn chưa được nghiên cứu và giải thích rõ ràng.

Tài liệu tham khảo chuyên sâu cho các nhà nghiên cứu và giảng viên trong lĩnh vực Quang và quang phổ, công nghệ nano, ứng dụng công nghệ laser vào khoa học kỹ thuật và nghiên cứu chế tạo vật liệu bằng tiếng việt còn rất hạn chế; hoặc nếu có thì chưa cập nhật được các kiến thức, kỹ thuật công nghệ mới trên thế giới. Với mong muốn đưa lại cho độc giả kiến thức về một phương pháp hiện đại trong việc sử dụng xung laser femto-giây để chế tạo cảm biến micro trên màng mỏng kim loại và nghiên cứu một số tính chất quang học cũng như ứng dụng của chúng, tác giả đã nghiên cứu, tổng hợp và biên soạn lại thành cuốn sách chuyên khảo **“Ứng dụng laser femto-giây trong chế tạo cảm biến micro trên màng mỏng kim loại”**.

Cuốn sách này được viết với mục đích bổ sung thêm vào kho tài liệu về lĩnh vực ứng dụng công nghệ laser trong chế tạo cấu trúc micro/nano; cập nhật các kiến thức, kỹ thuật công nghệ mới, tiên tiến làm tài liệu tham khảo quý giá cho các nhà nghiên cứu, giảng viên và các đối tượng khác quan tâm đến lĩnh vực này; sách còn được sử dụng để giảng dạy một phần kiến thức trong những học phần như: Quang học 1, Quang học 2, Quang và quang phổ,

Vật lý laser, Vật lý chất rắn, Vật lý kỹ thuật...dành cho chương trình đào tạo Cử nhân Sư phạm Vật lý, cao học và nghiên cứu sinh ngành Vật lý.

Về cấu trúc, ngoài phần Lời mở đầu, Danh mục các chữ viết tắt và Tài liệu tham khảo, cuốn sách gồm 5 chương.

Chương 1: Phương pháp chế tạo cảm biến micro.

Chương 2: Thực nghiệm chế tạo cảm biến micro sử dụng xung laser femto-giây.

Chương 3: Cấu trúc cảm biến micro trên màng mỏng kim loại.

Chương 4: Tính chất quang học của cảm biến micro trên màng mỏng kim loại

Chương 5: Ứng dụng của cảm biến micro trên màng mỏng kim loại

Nhân dịp cuốn sách được xuất bản, tác giả xin gửi lời cảm ơn chân thành tới GS.TSKH. Sergey Ivanovich Kydryashov – Viện Vật lý P.N. Lebedev, Viện Hàn lâm Khoa học Nga đã cộng tác, giúp đỡ và cho phép tác giả sử dụng các kết quả nghiên cứu trình bày trong tài liệu này.

Trong quá trình nghiên cứu, mặc dù tác giả đã hết sức cố gắng nhưng chắc chắn cuốn sách không tránh khỏi những thiếu sót nhất định. Tác giả rất mong nhận được những ý kiến đóng góp của độc giả gần xa để cuốn sách được hoàn thiện hơn trong những lần tái bản.

Hà Tĩnh, Ngày 1 tháng 10 năm 2022

Tác giả

TS. Nguyễn Thị Huyền Trang

Chương 1

PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO CẢM BIẾN MICRO

Kể từ khi phát hiện ra hiệu ứng truyền ánh sáng bất thường qua mảng lỗ siêu sóng (subwavelength) tuần hoàn trên màng mỏng kim loại so với đi qua một lỗ duy nhất (hoặc không tương tác) các nhà khoa học đã không ngừng nghiên cứu phương pháp chế tạo lỗ micro, lỗ nano có kích thước, hình dáng khác nhau sử dụng hiệu ứng này trong các bài toán về cảm biến (sensor). Những phương pháp này tạo ra các cảm biến có độ nhạy cao cho các hợp chất phân tử hoặc các đối tượng sinh học trên các mảng lỗ micro/nano (micro/nano-holes of arrays) [48-51]. Hiện nay, các nhà khoa học đang nghiên cứu phương pháp chế tạo lỗ có kích thước, chu kỳ (khoảng cách giữa hai tâm lỗ gần kề) càng nhỏ càng tốt để thu được những tính chất đặc biệt phục vụ cho những mục đích ứng dụng khác nhau.

Có nhiều phương pháp để chế tạo cấu trúc nano như: tổng hợp hóa học, quang khắc keo (colloidal lithography), quang khắc chùm điện tử (Electron beam lithography-EBL) [52], quang khắc chùm ion (Ion beam lithography-IBL) [53]...Tuy nhiên những phương pháp này rất phức tạp, không có tính tổng quát và yêu cầu các giai đoạn xử lý bổ sung để phân tách từng phần tử nano/micro hoặc tổ hợp chúng trên các mảng có trật tự cao. Ngược lại, một số

cấu trúc nano/micro trên màng kim loại với các xung laser hội tụ ngắn (nano giây) [54] và cực ngắn (femto giây) [55] có thể chế tạo các cấu trúc nano nhỏ hơn, đơn giản hơn, hiệu suất cao hơn, tinh khiết hơn so với các phương pháp khác. Kết quả của những nghiên cứu khoa học hiện đại này có tính thời sự, tính ứng dụng tiên tiến trực tiếp trong khoa học, công nghệ, đời sống và ý nghĩa khoa học cao mở ra những lĩnh vực nghiên cứu và ứng dụng hoàn toàn mới.

1.1. KHÁI NIỆM VỀ VẬT LIỆU MICRO

Vật liệu micro là vật liệu trong đó ít nhất một chiều có kích thước micromet. Về trạng thái của vật liệu, người ta phân chia thành ba trạng thái: rắn, lỏng, khí. Vật liệu micro được tập trung nghiên cứu hiện nay, chủ yếu là vật liệu rắn, sau đó mới đến lỏng và khí. Về hình dạng vật liệu, người ta phân ra thành các loại sau:

- Vật liệu micro không chiều (cả ba chiều đều có kích thước micro, không còn chiều tự do nào cho điện tử), ví dụ: đám micro, hạt micro.

- Vật liệu micro một chiều là vật liệu trong đó hai chiều có kích thước micro, điện tử được tự do trên một chiều (hai chiều cầm tù), ví dụ: dây micro, ống micro.

- Vật liệu micro hai chiều là vật liệu trong đó một chiều có kích thước micro, ví dụ: màng mỏng.

- Ngoài ra còn có vật liệu có cấu trúc micro hay microcomposite trong đó chỉ có một phần của vật liệu có kích

thước micro, hoặc cấu trúc của nó có micro không chiều, một chiều, hai chiều đan xen lẫn nhau.

1.2. PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO CẤU TRÚC MICRO TRÊN CHẤT NỀN PLASMON

1.2.1. Chất nền plasmon

Được thúc đẩy bởi những cơ hội thú vị do tương tác vật chất ánh sáng mang lại, lĩnh vực plasmonic đã trải qua một sự phát triển bùng nổ trong hai thập kỷ qua, mang lại hiệu suất vượt trội ở nồng độ ánh sáng dưới bước sóng sâu. Những tiến bộ đáng kể đã đạt được không chỉ trong các công nghệ thiết bị như thấu kính plasmonic, cảm biến nano plasmonic, cảm biến sinh học, siêu vật liệu, siêu bề mặt, quang điện và hình ảnh trường gần mà còn ở các nguyên tắc cơ bản của quang vật lý chẳng hạn như cộng hưởng quang học phi tuyến, giao thoa có cấu tạo và phá hủy kỳ lạ, điều khiển chùm tia quang học, thậm chí cả kỹ thuật che giấu quang học và tàng hình. Tuy nhiên, trong khi cung cấp khả năng hạn chế ánh sáng cực cao, các cấu trúc plasmonic gặp thách thức về sự mất mát và chịu rất nhiều tổn thất hấp thụ nội tại do sự chuyển đổi giữa các băng tần, nội bộ trong vùng khả kiến và vùng hồng ngoại tương ứng. Nói chung, tổn thất quang học của cấu trúc micro/nano plasmonic là do tổn thất va chạm giảm chấn, bao gồm giảm chấn Landau (mất hấp thụ) và giảm bức xạ (mất bức xạ). Một số chiến lược để giảm thiểu (hoặc phòng ngừa) tổn thất đang được xem xét. Những điều này liên quan đến việc sử dụng các vật liệu bán dẫn được pha tạp nhiều như silicon và GaAs, hạ nhiệt độ làm giảm

đáng kể tần số va chạm, khai thác các bộ cộng hưởng điện môi chiết suất cao, sử dụng các kỹ thuật chế tạo cải tiến để giảm độ nhám bề mặt, và sử dụng môi trường khuếch đại để khuếch đại sự phát xạ cộng hưởng của các plasmon bề mặt.

Chất nền plasmonic là các mảng cấu trúc micro/nano plasmonic và lỗ micro/nano cho phép định vị plasmon và tăng cường cường độ dọc theo bề mặt. Kỹ thuật phản ứng quang học của plasmon bề mặt thông qua chất nền plasmonic là một bước quan trọng trong việc hiện thực hóa thế hệ tiếp theo của thiết bị quang điện tử và y sinh. Đặc biệt, chất nền plasmonic đa chức năng có thể cung cấp nhiều chức năng quang học, ví dụ: lọc quang học, cảm biến, quang phổ tăng cường bề mặt trên một chip duy nhất, thu nhỏ đáng kể các thiết bị quang điện tử và y sinh.

Các thiết bị đa chức năng như vậy yêu cầu phổ truyền đa cộng hưởng cùng với cộng hưởng hệ số chất lượng cao (high quality factor, Q-factor) để được khai thác hiệu quả. Hệ số Q xác định độ rộng và độ mạnh của cộng hưởng và có thể được giảm bớt bởi các kênh suy hao plasmon như độ nhám bề mặt. Bên cạnh các cơ chế giảm thiểu tổn thất nói trên đối với các cấu trúc plasmonic, việc điều chỉnh các thông số hình học là một mức độ tự do khác để giảm bớt tổn thất do va chạm giảm chấn bằng cách thiết kế đúng dạng hình học của cấu trúc. Mặc dù, hệ số Q không phụ thuộc rõ ràng vào dạng hình học. Đối với cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ (localized surface plasmon resonances - LSPRs), $Q = \omega_{SP}/2\gamma$, trong đó ω_{SP} là tần số LSPR, $\gamma \approx \text{Im}\epsilon_m(\omega)/\partial_\omega \text{Re}\epsilon_m(\omega)$ là plasmon tốc độ phân rã, ϵ_m là hàm điện môi của kim loại, và ∂_ω biểu thị đạo hàm đối với tần số.

Cho đến nay, một số chất nền plasmonic đa chức năng và đa cộng hưởng đã được thực hiện. Mặc dù hệ số Q cực cao đã được báo cáo về mặt lý thuyết hoặc sử dụng các kỹ thuật giảm thiểu tổn thất cho cấu trúc micro/nano plasmonic, các hệ số Q như vậy không thu được bằng thực nghiệm ở nhiệt độ phòng đối với chất nền plasmonic, do ảnh hưởng của tổn thất thực tế, rối loạn và không đồng nhất. Do khả năng cộng hưởng siêu sắc nét, chất nền có thể được sử dụng trong nhiều ứng dụng plasmonic nâng cao. Lý thuyết và thực nghiệm đã chỉ ra rằng cộng hưởng dải tần của chất nền có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi tính tuần hoàn của cấu trúc micro/nano. Nó cũng đã được chứng minh rằng các đặc tính không gian và phổ của những cộng hưởng này có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi tính tuần hoàn của cách tử micro/nano. Để chứng minh tính linh hoạt của chất nền, người ta đã thực hiện cảm biến chiết suất của môi trường xung quanh. Ảnh hưởng của các thông số khác nhau bao gồm độ dày của cách tử kim loại, điện môi và góc tới được nghiên cứu chi tiết. Thiết bị được đề xuất có thể hoạt động ở cả vùng phổ hồng ngoại khả kiến và cận hồng ngoại.

1.2.2. Phương pháp từ trên xuống (up-down)

- Nguyên lý:

Dùng kỹ thuật nghiền và biến dạng vật liệu thể khối với tổ chức hạt thô thành cỡ hạt kích thước micro. Đây là các phương pháp đơn giản, rẻ tiền nhưng rất hiệu quả, có thể tiến hành cho nhiều loại vật liệu với kích thước khá lớn (ứng dụng làm vật liệu kết cấu).

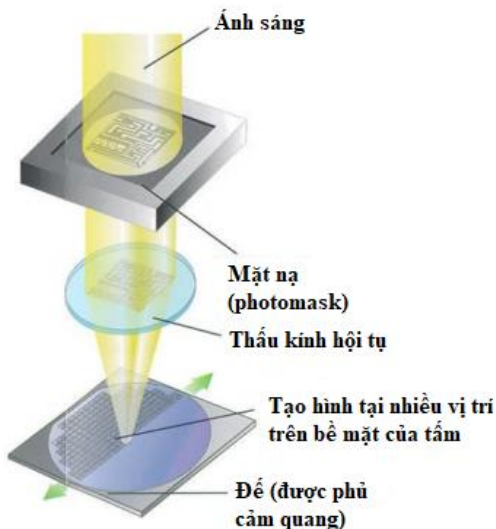
- Các phương pháp chế tạo:

- Phương pháp nghiền, vật liệu ở dạng bột được trộn lẫn với những viên bi được làm từ các vật liệu rất cứng và đặt trong một cái cối. Máy nghiền có thể là nghiền lắc, nghiền rung hoặc nghiền quay (còn gọi là nghiền kiểu hành tinh). Các viên bi cứng va chạm vào nhau và phá vỡ bột đến kích thước micro. Kết quả thu được là vật liệu micro không chiều (các hạt micro).

- Phương pháp biến dạng được sử dụng với các kỹ thuật đặc biệt nhằm tạo ra sự biến dạng cực lớn mà không làm phá hủy vật liệu, đó là các phương pháp SPD điển hình. Nhiệt độ có thể được điều chỉnh tùy thuộc vào từng trường hợp cụ thể. Nếu nhiệt độ gia công lớn hơn nhiệt độ kết tinh lại thì được gọi là biến dạng nóng, còn ngược lại thì được gọi là biến dạng nguội. Kết quả thu được là các vật liệu micro một chiều (dây micro) hoặc hai chiều (lớp có chiều dày nm).

- Phương pháp quang khắc ánh sáng (**photolithography**): **Quang khắc** hay **photolithography** là kỹ thuật sử dụng trong công nghệ bán dẫn và công nghệ vật liệu nhằm tạo ra các chi tiết của vật liệu và linh kiện với hình dạng và kích thước xác định bằng cách sử dụng bức xạ ánh sáng làm biến đổi các chất cảm quang phủ trên bề mặt để tạo ra hình ảnh cần tạo. Phương pháp này được sử dụng phổ biến trong công nghiệp bán dẫn và vi điện tử, nhưng không cho phép tạo các chi tiết nhỏ do hạn chế của nhiễu xạ ánh sáng, nên được gọi là quang khắc micro (micro lithography). Một số sách giáo khoa ở Việt Nam còn dịch thuật ngữ *photolithography* là *quang bản thạch*. Quang khắc bằng ánh sáng là việc sử dụng một chùm tia tử ngoại với các tính năng khuếch đại để xuyên qua

mặt nạ. Đây được xem là công nghệ tiên tiến bậc nhất hiện nay về quang khắc (Hình 1.1).



Hình 1.1. Mô hình chế tạo cấu trúc micro bằng phương pháp photolithography

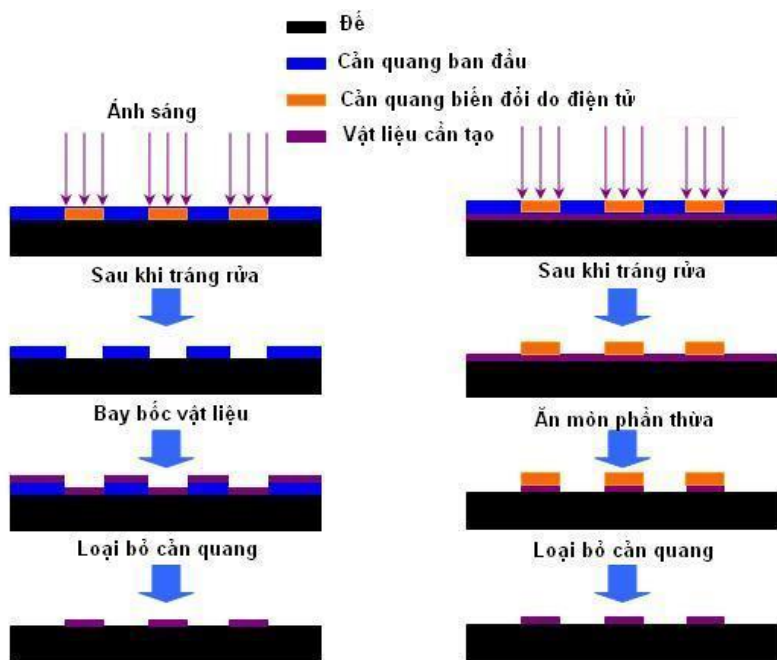
Kỹ thuật quang khắc: Quang khắc là tập hợp các quá trình quang hóa nhằm thu được các phần tử trên bề mặt của đế có hình dạng và kích thước xác định. Có nghĩa là quang khắc sử dụng các phản ứng quang hóa để tạo hình.

Bề mặt của đế sau khi xử lý được phủ một hợp chất hữu cơ gọi là chất cản quang. Cản quang (*photoresist*), có tính chất nhạy quang (tức là tính chất bị thay đổi khi chiếu các bức xạ thích hợp), đồng thời lại bền trong các môi trường kiềm hay axit. Cản quang có vai trò bảo vệ các chi tiết của vật liệu khỏi bị

ăn mòn dưới các tác dụng của ăn mòn hoặc tạo ra các khe rãnh có hình dạng của các chi tiết cần chế tạo. Cảm quang thường được phủ lên bề mặt tấm bằng kỹ thuật quay phủ (*spin-coating*).

Cảm quang được phân làm hai loại:

- Cảm quang dương: Là cảm quang có tính chất biến đổi sau khi ánh sáng chiếu vào sẽ bị hòa tan trong các dung dịch tráng rửa.
- Cảm quang âm: Là cảm quang có tính chất biến đổi sau khi ánh sáng chiếu vào thì không bị hòa tan trong các dung dịch tráng rửa.

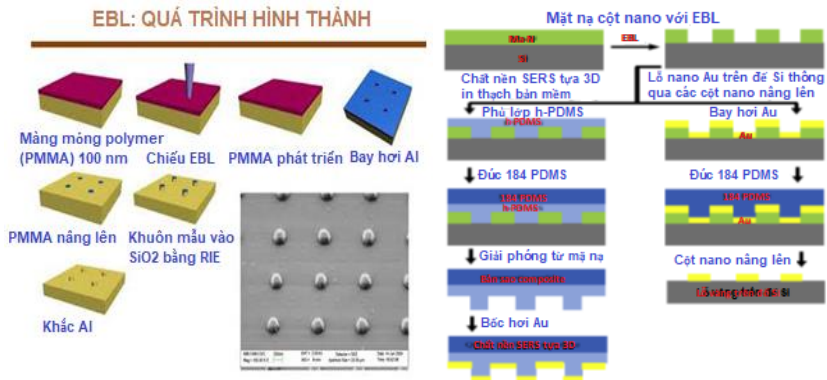


Hình 1.2. Sơ đồ chế tạo cấu trúc micro sử dụng chất cảm quang

Nguyên lý hệ quang khắc: Một hệ quang khắc bao gồm một nguồn phát tia tử ngoại, chùm tia tử ngoại này được khuếch đại rồi sau đó chiếu qua một mặt nạ (photomask). Mặt nạ là một tấm chắn sáng được in trên đó các chi tiết cần tạo (che sáng) để che không cho ánh sáng chiếu vào vùng cảm quang, tạo ra hình ảnh của chi tiết cần tạo trên cảm quang biến đổi. Sau khi chiếu qua mặt nạ, bóng của chùm sáng sẽ có hình dạng của chi tiết cần tạo, sau đó nó được hội tụ trên bề mặt phiến đã phủ cảm quang nhờ một hệ thấu kính hội tụ (Hình 1.1).

Quang khắc là kỹ thuật đã được phát triển từ đầu thế kỷ 20 và được sử dụng rộng rãi nhất trong công nghiệp bán dẫn để chế tạo các vi mạch điện tử trên các phiến Si. Ngoài ra, quang khắc được sử dụng trong ngành khoa học và công nghệ vật liệu để chế tạo các chi tiết vật liệu nhỏ, chế tạo các linh kiện vi cơ điện tử (MEMS). Hạn chế của quang khắc là do ánh sáng bị nhiễu xạ nên không thể hội tụ chùm sáng xuống kích cỡ quá nhỏ, vì thế nên không thể chế tạo các chi tiết có kích thước nano (độ phân giải của thiết bị quang khắc tốt nhất là 50 nm), do đó khi chế tạo các chi tiết nhỏ cấp nanomet, người ta phải thay bằng công nghệ quang khắc chùm điện tử (*electron beam lithography*).

- Phương pháp quang khắc chùm điện tử (*electron beam lithography*): *Electron beam lithography* (EBL) hay còn gọi là quang khắc chùm điện tử, một trợ thủ đắc lực của công nghệ nano chuyên chế tác vật liệu có kích thước cực nhỏ. Cũng giống như kỹ thuật photolithography vừa tìm hiểu ở trên, EBL sử dụng chùm electron năng lượng cao để chế tạo bề mặt vật liệu (Hình 1.3).



Hình 1.3. Sơ đồ chế tạo cấu trúc micro bằng phương pháp quang khắc chùm điện tử

So với dạng photolithography thì EBL có khả năng chế tạo một vật liệu có kích thước vô cùng nhỏ, nhưng tỷ lệ rất chính xác. Đặc biệt, EBL có thừa khả năng tạo và định hình những vật liệu hay linh kiện với độ phân giải cao. EBL có thể vẽ trực tiếp lên bề mặt vật liệu mà kỹ thuật photolithography không thể làm được. Tuy nhiên, so với photolithography thì hiệu suất hoạt động chậm hơn rất nhiều. Do đó, việc ứng dụng EBL chỉ thực sự dùng khi cần, thông thường người ta thường chọn photolithography trong những ngành sản xuất đơn giản.

1.2.3. Phương pháp từ dưới lên (Bottom-up)

- Nguyên lý:

Hình thành vật liệu micro từ các nguyên tử hoặc ion. Phương pháp từ dưới lên được phát triển rất mạnh mẽ vì tính linh động và chất lượng của sản phẩm cuối cùng. Phần lớn các

vật liệu micro mà chúng ta dùng hiện nay được chế tạo từ phương pháp này. Phương pháp từ dưới lên có thể là phương pháp vật lý, phương pháp hóa học hoặc kết hợp cả hai.

- Các phương pháp chế tạo:

- Phương pháp vật lý: là phương pháp tạo vật liệu micro từ nguyên tử hoặc chuyển pha. Nguyên tử để hình thành vật liệu micro được tạo ra từ phương pháp vật lý: bốc bay nhiệt (đốt, phún xạ, phóng điện hồ quang). Phương pháp chuyển pha: vật liệu được nung nóng rồi cho nguội với tốc độ nhanh để thu được trạng thái vô định hình, xử lý nhiệt để xảy ra chuyển pha vô định hình – tinh thể (kết tinh) (phương pháp nguội nhanh). Phương pháp vật lý thường được dùng để tạo các hạt micro/nano, màng micro/nano, ví dụ: ổ cứng máy tính.

- Phương pháp hóa học: là phương pháp tạo vật liệu micro/nano từ các ion. Phương pháp hóa học có đặc điểm là rất đa dạng vì tùy thuộc vào vật liệu cụ thể mà người ta phải thay đổi kỹ thuật chế tạo cho phù hợp. Tất nhiên, chúng ta vẫn có thể phân loại các phương pháp hóa học thành hai loại: hình thành vật liệu micro/nano từ pha lỏng (phương pháp kết tủa, sol-gel,...) và từ pha khí (nhiệt phân...). Phương pháp này có thể tạo các hạt micro/nano, dây micro/nano, ống micro/nano, màng micro/nano, bột micro/nano,...

- Phương pháp kết hợp: là phương pháp tạo vật liệu micro/nano dựa trên các nguyên tắc vật lý và hóa học như: điện phân, ngưng tụ từ pha khí,... Phương pháp này có thể tạo ra các hạt micro/nano, dây micro/nano, ống micro/nano, màng micro/nano, bột micro/nano,...

1.3. PHƯƠNG PHÁP ĂN MÒN LASER

1.3.1. Phương pháp ăn mòn laser

Phương pháp ăn mòn laser (laser ablation - LA) là phương pháp loại bỏ vật chất khỏi bề mặt bằng xung laser (Hình 1.4). Sự ăn mòn bằng xung laser được phát triển vào những năm 1960, ngay sau khi phát hiện ra nguyên tắc hoạt động của xung laser ruby. Kể từ đó, trong nhiều thí nghiệm, sự ăn mòn bằng xung laser đã được thực hiện cả trong môi trường khí và chất lỏng, cũng như ở trạng thái hiếm gặp và trong chân không. Sử dụng phương pháp này, màng mỏng có thể được phun lên các chất nền bằng cách chọn các vật liệu khác nhau làm mục tiêu và sử dụng các loại khí khác nhau. Mật độ, độ dày và độ đồng đều của màng cũng có thể được thay đổi bằng cách thay đổi các thông số khác nhau của quá trình ăn mòn laser, chẳng hạn như: bước sóng của bức xạ laser, mật độ năng lượng, thời gian phát xung laser, khoảng cách đến vật thể và nhiệt độ chất nền.

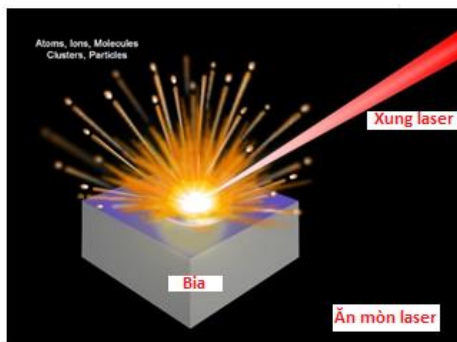
- Các đặc điểm chính của phương pháp ăn mòn laser

- Sự ăn mòn bằng laser có liên quan đến sự hấp thụ trực tiếp năng lượng xung laser trong một chất;

- Khi xung lượng laser thấp, mẫu bị nung nóng bởi hấp thụ năng lượng laser và bốc bay hoặc thăng hoa. Khi xung lượng laser cao, mẫu thường được chuyển đổi sang dạng plasma.

- Sự ăn mòn bằng laser xảy ra ở ranh giới giữa các pha ngưng tụ và khí (hoặc chân không) hoặc pha lỏng;

- Sự ăn mòn bằng laser có đặc trưng ngưỡng.



Hình 1.4. Mô phỏng quá trình ăn mòn bia (Target) bằng bức xạ xung laser

- Cơ chế phương pháp ăn mòn laser

Có hai quá trình chi phối gây ra quá trình ăn mòn:

- Quá trình ăn mòn nhiệt: Đó là quá trình đốt nóng vật liệu do sự hấp thụ photon.

- Quá trình ăn mòn quang hóa: Đó là quá trình hấp thụ photon để phá vỡ liên kết hóa học trong phân tử.

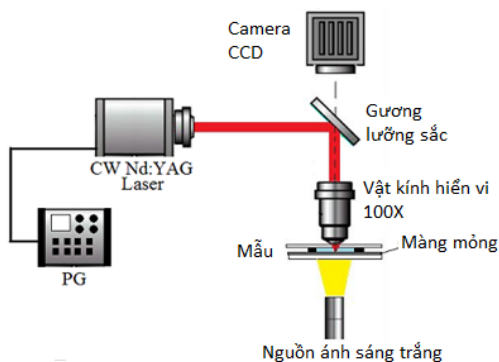
Đối với laser hoạt động ở vùng hồng ngoại hoặc khả kiến, quá trình quang nhiệt chiếm ưu thế hơn. Với bức xạ laser vùng tử ngoại xa, khi năng lượng photon lớn hơn năng lượng liên kết hóa học trong phân tử thì quá trình quang hóa chiếm ưu thế hơn. Hai quá trình này đều là nguyên nhân gây ra quá trình ăn mòn. Trên thực tế hai quá trình này không tách riêng rẽ mà có mối liên hệ chặt chẽ với nhau.

Quá trình ăn mòn nhiệt là quá trình xung laser được hấp thụ trong một thể tích của mẫu rắn, quá trình nung nóng sau đó

xảy ra theo thời gian, dẫn đến phần mẫu được định xứ nóng chảy, sôi và cuối cùng hóa hơi. Nhiệt lượng ăn mòn là không cố định vì liên quan đến các quy định biến đổi hiệu suất và tỷ lệ theo các biến đổi của vùng dẫn nhiệt, điểm nóng chảy, điểm sôi và nhiệt độ hóa hơi cho các loại mẫu khác nhau và thậm chí liên quan tới các thành phần và hợp chất khác nhau trong cùng một mẫu. Một phần nóng chảy và một phần hóa hơi tạo thành các hồ hiệu ứng, trong đó sẽ có sự ngưng tụ đáng kể các hạt trong các khí vận chuyển lạnh được thổi qua bề mặt. Nên kích thước hạt khá đa dạng.

Quá trình ăn mòn quang hóa là quá trình có tính ưu tiên vì trên lý thuyết độc lập nó với tính chất nhiệt, chẳng hạn như điểm nóng chảy và sôi của các yếu tố khác nhau và các hợp chất trong các mẫu. Trong ăn mòn quang hóa, xung laser được hấp thụ vào một thể tích nhỏ của các mẫu rắn với tốc độ nhanh và mật độ năng lượng lớn có thể làm mất ổn định trong một vùng xác định, gây ra sự bùng nổ trên bề mặt vật liệu. Như vậy ăn mòn quang hóa xảy ra trước khi hiệu ứng nhiệt có thời gian để thể hiện một cách mạnh mẽ. Dưới điều kiện thuận lợi, việc kiểm soát sự phát các hạt nhỏ như là sự phun hạt từ một hồ ăn mòn. Ăn mòn quang hóa trong thời gian ngắn đòi hỏi một bước sóng ngắn, độ rộng xung laser nhỏ với năng lượng phải đủ lớn cho mọi loại vật liệu. Trong thực tế, nó không phải hoàn toàn có thể loại bỏ ăn mòn nhiệt, do đó một sự kết hợp của ăn mòn nhiệt và ăn mòn quang hóa sẽ thường xảy ra. Chìa khóa để kiểm soát hai quá trình trên là điều kiện để ăn mòn quang hóa là cao hơn. Đồng thời để kích thích hạt nhỏ và đồng đều thì có một quá trình kiểm

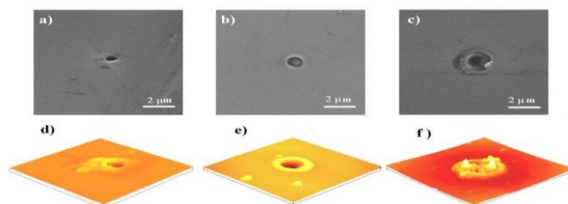
soát sự bùng nổ trên bề mặt vật liệu. Sự bùng nổ không cần bắt nguồn từ sâu bên trong khối mẫu lớn. Một sự bùng nổ quang hóa xuất hiện sâu quá mức ở dưới bề mặt mẫu sẽ là sự bùng nổ “thô”. Đó là hiệu ứng gãy vỡ cảm ứng và nổ ra các “sỏi lớn” rải rác: miệng hố, thay vì phun những hạt nhỏ. Để giữ sự bùng nổ quang hóa gần bề mặt mẫu thì các xung laser phải là độc lập, riêng lẻ. Một xung laser độc lập sẽ cho phép xung đi sâu vào trong bề mặt mẫu trước khi nó được hấp thụ để gây ra hiện tượng ăn mòn quang hóa.



Hình 1.5. Sơ đồ chế tạo lỗ micro trên màng mỏng kim loại sử dụng laser CW

Sự ăn mòn bằng xung ngắn laser (nano-giây đến femto-giây) là một trong những phương pháp phổ biến nhất chế tạo vật liệu micro/nano, được sử dụng để khoan lỗ, cắt và chuẩn bị mẫu trong kim loại và điện môi có độ chính xác cao [46, 58-59]. Người ta đã chứng minh rằng, xung laser femto-giây tạo ra các ranh giới sắc nét với ít hoặc không có thiệt hại nhiệt đối với thể tích ánh sáng xung quanh do sự hấp thụ năng lượng nhanh chóng [34, 45, 56,

60-64]. Ngược lại, xung laser nano-giây và thậm chí pico-giây gây ra thiệt hại nhiệt và giảm chất lượng ăn mòn [65].



Hình 1.6. Ảnh SEM lỗ micro với thời lượng xung laser khác nhau.

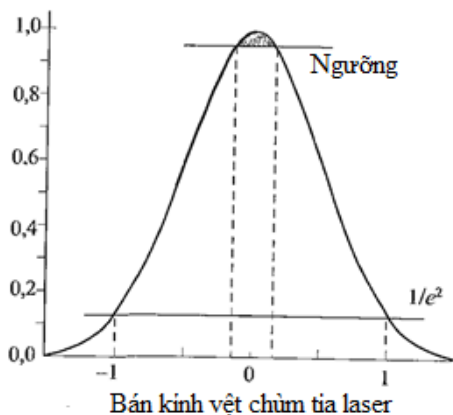
Lỗ micro với đường kính: a – 600 nm, b – 800 nm, c – 1,2 μm

Sơ đồ laser CW chế tạo lỗ micro trên màng mỏng kim loại được biểu diễn như trên hình 1.5. Ví dụ, các lỗ nano được chế tạo có đường kính lỗ 600 nm, 800 nm và 1,2 μm trên màng mỏng Titan dày 65 nm khi sử dụng xung laser CW với công suất 5,7 mW và thời gian phát xung đơn lần lượt là 180 μs, 1 ms và 320 ms (Hình 1.6).

1.3.2. Cơ chế hình thành cảm biến micro

Như bạn đã biết, bức xạ laser được sử dụng để hàn, cắt và tạo lỗ trên các vật liệu khác nhau. Nó hấp thụ và làm nóng vật liệu cho đến khi nó tan chảy và bay hơi cùng với việc loại bỏ vật liệu (cắt bỏ) khỏi khu vực mà bức xạ ảnh hưởng đến vật liệu [52, 54, 66-67]. Cơ chế hoạt động của bức xạ laser phụ thuộc mạnh mẽ vào khoảng thời gian của xung laser. Trong trường hợp vật liệu không trong suốt (thường là kim loại), bức xạ bị hấp thụ mạnh và năng lượng bức xạ làm nóng đến mức nóng chảy, hóa hơi và tạo thành plasma [28, 34, 45-46]. Trong trường hợp xung tương đối dài (ns và hàng trăm ps), quá trình đốt nóng ở trạng thái cân bằng, sự nóng chảy xảy ra với sự phóng ra của các

giọt và nhiệt có thời gian để lan truyền khỏi vùng được chiếu xạ. Điều này dẫn đến thực tế là các cạnh không đủ mịn khi cắt và khoan. Chúng thường chứa các giọt kim loại nóng chảy.

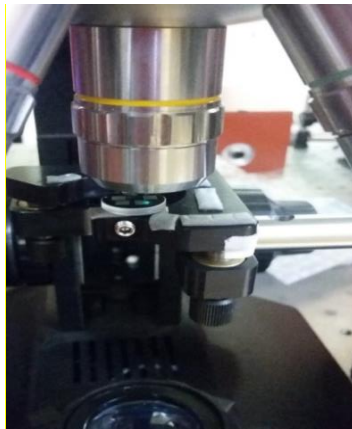


Hình 1.7. Cường độ chùm tia laser

Hình 1.7 biểu diễn đồ thị cường độ chùm tia laser hội tụ phụ thuộc vào bán kính của chùm tia laser đó (chùm tia Gauss). Dựa vào đồ thị ta thấy chỉ ở vùng trung tâm, cường độ chùm tia laser vượt giá trị cường độ ngưỡng của quá trình cắt bỏ.

Khi sử dụng bức xạ ở dạng xung siêu ngắn (ngắn hơn 1 ps), quá trình đốt nóng không cân bằng diễn ra do cơ chế tương tác cụ thể của bức xạ với vật chất. Năng lượng của xung laser được tích tụ trong vùng tiêu điểm nhanh hơn sự khuếch tán nhiệt ra vùng xung quanh (không được chiếu xạ). Chất bay hơi nhanh và thậm chí bị ion hóa. Quá trình nén của vật liệu thu được không phải ở dạng giọt của vật liệu nóng chảy, mà ở dạng hơi và plasma (sự nóng chảy chỉ diễn ra trong một phạm vi biến đổi cường độ rất

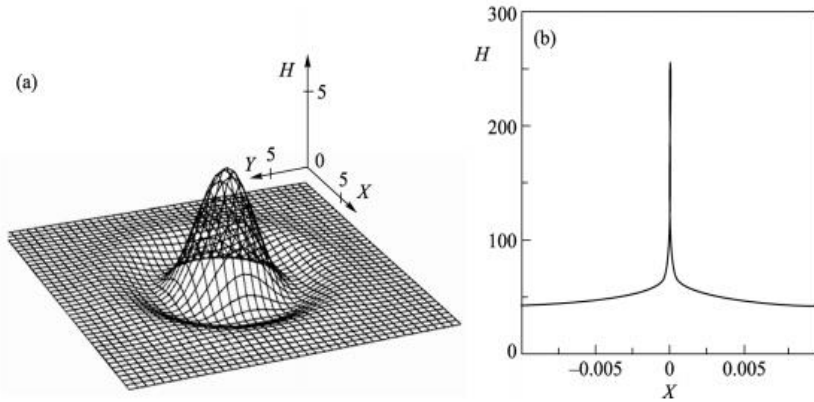
hẹp và năng lượng không đủ để hình thành các giọt). Điều này dẫn đến một đường cắt sắc nét trên vật liệu. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng để cơ chế này được thực hiện, năng lượng trong một xung siêu ngắn phải ở bậc $1 \mu\text{J}$. Với sự kiểm soát cẩn thận của năng lượng xung và sự tập trung sắc nét, kích thước của vùng vật liệu bị chùm tia laser tác động (cấu trúc micro/nano của vật liệu) có thể nhỏ hơn bước sóng laser. Trong hình 1.7 cho thấy vùng cắt bỏ có thể nhỏ hơn giới hạn nhiễu xạ như thế nào. Do đó, có thể gia công vật liệu với kích thước nhỏ cỡ nanomet hay micromet vô cùng chính xác. Các nghiên cứu cũng chỉ ra rằng đối với quá trình gia công kim loại chính xác, ngoài năng lượng của xung laser phải có giá trị cỡ khoảng $1 \mu\text{J}$, thì tần số lặp lại xung laser cũng phải có giá trị khoảng 1 MHz . Ở tần số như vậy trong khu vực tiếp xúc, plasma không có thời gian để nguội đi, và sự bay hơi của chất được tạo điều kiện (hiệu ứng tích lũy).



Hình 1.8. Chế tạo cảm biến micro trên màng mỏng kim loại bằng phương pháp ăn mòn laser femto-giây

Laser femto-giây CW đáp ứng các yêu cầu này do độ ổn định cao, công suất cực đại có giá trị cao ở năng lượng xung thấp và tần số lặp lại xung cao. Công suất cực đại có giá trị cao của laser femto-giây, kết hợp với sự phân kỳ chùm bức xạ thấp (phân kỳ nhiều xạ), làm cho nó có thể tập trung ánh sáng trong không gian và thời gian, tức là đạt cường độ cao trong một thể tích vật liệu nhỏ. Công suất cực đại của xung laser lên đến vài MW thu được với năng lượng xung nhỏ hơn $1 \mu\text{J}$. Điều này làm cho nó có thể sử dụng các vật kính hiển vi tiêu chuẩn để lấy nét (chúng bị phá hủy bởi bức xạ laser nếu năng lượng xung vượt quá vài μJ) và để có được cường độ cao mà tại đó nhiều hiệu ứng phi tuyến trở nên hiệu quả. Hình 1.8 cho thấy quá trình hình thành một mảng hình vuông hai chiều lỗ micro với kích thước $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ trên màng Au/Pd bằng cách sử dụng xung laser femto-giây.

Điều quan trọng là phải hiểu cơ chế hình thành các hình lỗ micro, đầu nano và hạt nano mà biến dạng bề mặt có thể xảy ra trên ngưỡng nóng chảy của màng một chút. Thực tế thực nghiệm này không thể giải thích được bởi các mô hình hiện có dựa trên phương pháp động lực học phân tử, hoặc bài toán liên tục về sự lan truyền sóng đàn hồi và biến dạng dẻo trong một màng được nung nóng [68]. Cùng với đó, thực nghiệm dự đoán rằng sẽ có sự xuất hiện của một vùng chuyển tiếp giữa đỉnh mỏng và rìa nóng chảy của hình lỗ micro [56]. Cơ chế có thể có đối với sự hình thành các đầu nano từ màng nóng chảy sẽ được xem xét dưới đây.



Hình 1.9. Các biến dạng được tính toán của tia nano tại chế độ tựa tuyến tính (a) và phi tuyến (b) [45]

Giả thiết rằng sự hình thành và phát triển của một tia nano với sự hình thành của một hạt nano có liên quan đến sự không ổn định nhiệt của màng nóng chảy. Do độ dẫn nhiệt thấp của chất nền điện môi dưới một lớp màng có độ dày h , trong quá trình nung chảy bằng laser, trong lớp nóng chảy xuất hiện một gradient nhiệt độ bình thường T , hướng từ bề mặt được chiếu xạ vào trong dọc theo trục z . Kết quả là, sự mất ổn định của bề mặt nóng chảy phát sinh: với sự gia tăng cục bộ độ dày của nó $h(\mathbf{r}, t) = h_m + h_1(\mathbf{r}, t)$, trong đó $h_m = \text{const}$, $h_1(\mathbf{r}) \ll h_m$, $\mathbf{r} = \{x, y\}$, lực mao dẫn nhiệt gây ra dòng điện tăng dần làm khuếch đại dao động. Độ dày tăng thêm $h_1(\mathbf{r}, t)$ tuân theo phương trình thủy động lực học hai chiều trong phép tính gần đúng sóng dài được biểu diễn bởi phương trình Kuramoto – Sivashinsky [45]:

$$\frac{\partial H}{\partial \theta} = -\varepsilon \Delta H - \Delta^2 H - \varepsilon [(\nabla H)^2 + (\Delta H)^2], \quad (1.1)$$

trong đó, $H = 2h_l/h_m$, thời gian không thứ nguyên $\theta = t(D_1, l^2)$ tham số điều khiển $= \frac{D}{D_1} > 0$,

$D = (|\sigma_T| h_m^2 \cdot 2\rho\eta) \left| \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=h_m} > 0$, $D_1 = \frac{\sigma h_m}{3\rho\eta} > 0$, ρ và η – mật độ và độ nhớt động học của chất tan chảy, tham số tỷ lệ $l_{\parallel} = h_m/\sqrt{3}$, σ – hệ số căng bề mặt nóng chảy, $\sigma_T = \partial\sigma/\partial T < 0$, Δ и ∇ – toán tử Laplace hai chiều và gradient dọc theo tọa độ không thứ nguyên $X = \frac{x}{l_{\parallel}}$ và $Y = \frac{y}{l_{\parallel}}$. Trong chế độ tựa tuyến tính (trong thời gian ngắn), trong điều kiện đồng bộ pha của các sóng (q_x и q_y) nghiệm của phương trình (1.1) được đưa ra bởi sự chồng chất của sóng:

$$H(x, y, \theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{\varepsilon(q_x^2 + q_y^2) - (q_x^2 + q_y^2)^2\} \theta \cos(q_x X + q_y Y) dq_x dq_y \quad (1.2)$$

Nghiệm theo công thức (1.2) khi $\varepsilon = 1$, $\theta = 1$ là giai đoạn hình thành tia nano ở chế độ tựa tuyến tính (Hình 1.9 a). Nghiệm số của phương trình một chiều (1.1) bỏ qua số hạng $\sim (\nabla H)^2$ là giai đoạn hình thành tia nano ở chế độ phi tuyến được biểu diễn tại hình 1.9 b.

Nó mô tả sự xuất hiện và phát triển của một tia nhọn đối xứng trục (Hình 1.9 a) với đường kính theo bậc của độ dày nóng chảy h_m , được quan sát bằng thực nghiệm ở giai đoạn đầu của quá trình hình thành tia nano.

Trong chế độ phi tuyến (ở mật độ năng lượng laser đủ cao) trong trường hợp được coi là hội tụ đối xứng trục cứng, số hạng cuối cùng của phương trình (1.1) chiếm ưu thế. Phương trình phi tuyến kết quả trong phép gần đúng một chiều đã được nghiên

cứu về mặt số học, chứng minh quá trình “bùng nổ” về sự hình thành tia nhọn nano (nanopeaks) và đầu nano (nanotips) (Hình 1.9 b) [64, 69]. Các luồng làm mát tan chảy tăng dần dọc theo tia nano dẫn đến sự tích tụ của vật chất ở cuối tia nano, tiếp theo là sự hình thành của một hạt nano hình cầu ở đó, làm giảm thiểu năng lượng bề mặt (một cơ chế thay thế của sự hình thành hạt nano có thể là sự mất ổn định Rayleigh). Sự thoát ra của chất nóng chảy từ vùng trung tâm của bề mặt ($x = 0$, Hình 1.9 b) lên đầu nano gây ra dòng chảy dọc theo bề mặt đến phần đáy của đầu nano, dẫn đến mỏng màng nóng chảy ở vùng lân cận của nó.

Mặc dù các hình nón micro (microcones) xuất hiện trên bề mặt màng mỏng của vật dẫn nhiệt tốt trong thời gian nano giây hoặc femto giây [28, 46, 59] là cấu trúc nano đơn giản nhất trong số nhiều loại cấu trúc nano bề mặt có thể có (đầu nano - nanotips, vòng nano - nanorings, vương miện nano - nanocrowns). Các đặc tính quang học nano tuyến tính và phi tuyến của chúng được quan tâm đáng kể. Trong khi đó, trái ngược với đầu nano, cấu trúc tinh thể của các hình nón micro (phụ thuộc vào vật liệu của màng) vẫn chưa được nghiên cứu bằng thực nghiệm. Chỉ có mô hình động lực học phân tử mới chỉ ra được bản chất tinh thể nano của cấu trúc hình nón micro, mà trong trường hợp riêng là trên màng vàng Au. Ảnh hưởng của độ dày màng ban đầu lên cấu trúc và kích thước của các hạt micro trước đây cũng chỉ được nghiên cứu đối với các xung laser nano-giây và chỉ trong một phạm vi giới hạn của độ dày màng (50 - 100 nm). Các màng dày hơn của kim loại quý, đặc biệt là các màng hợp kim dưới tác dụng của xung laser femto-giây

chứng minh các cơ chế biến đổi cấu trúc tô pô của bề mặt khác thường so với các cơ chế biến đổi nhiệt cơ được dự đoán của các màng mỏng. Cơ chế này chỉ ra rằng trong quá trình đun sôi có sự giải phóng các nguyên tử dễ bay hơi và sự phân tách của các nguyên tử hóa học...Về vấn đề này, các nghiên cứu chi tiết về hiệu ứng tan mòn và cấu trúc tinh thể của các hình nón micro (microcones) có thể cung cấp các dấu hiệu quyết định về cơ chế hình thành các hình nón micro trên bề mặt các màng có độ dày khác nhau dưới tác dụng của xung laser femto-giây, bao gồm cả cơ chế kết tinh chậm kích thước nano của các lớp kim loại mỏng trong điều kiện có dòng chảy không thấm nước.

1.3.3. Ưu điểm và nhược điểm của phương pháp ăn mòn laser

Có nhiều phương pháp để chế tạo lỗ micro và các cấu trúc micro tương tự, nhưng một trong những phương pháp tốt nhất là sử dụng xung laser siêu ngắn (chủ yếu là laser femto-giây). Trong trường hợp này, các dạng khác nhau của cấu trúc micro bề mặt được tạo ra bởi các cơ chế của hiện tượng giãn nở thủy động lực học với sự phân mảnh chất lỏng siêu tới hạn màng vật liệu trong lớp vỏ nóng chảy của hình lõi micro, áp suất bay hơi cũng như biến dạng dẻo và biến dạng nhiệt đàn hồi trong quá trình giãn nở của màng nóng.

Đối với các nghiên cứu quang phổ trong phòng thí nghiệm, điều quan trọng là phải chế tạo được các mảng lớn các lỗ micro, nanopeaks, nanotip với hàng triệu nguyên tử micro/nano trong vùng kích thước dưới milimét, có thể là kết quả của một lần bức xạ xung laser với thời gian nano, pico hoặc femto giây trong các

điều kiện lấy nét khác nhau. Đồng thời, bức xạ trực tiếp (không có các yếu tố phụ trợ của quang học trường gần - kim của kính hiển vi lực nguyên tử hoặc màng bề mặt của các hạt nano) của các xung laser hội tụ với bề mặt mẫu là công nghệ triển vọng tốt nhất, có tính linh hoạt, cũng như khả năng sử dụng kỹ thuật ghi laser trực tiếp này kết hợp với các phương pháp chế tạo cấu trúc bề mặt không dùng laser.

Cho đến nay, sự phụ thuộc của các thông số chính của lỗ micro (đường kính, chu kỳ) vào điều kiện lấy nét, bước sóng, năng lượng và thời gian của xung laser đã được nghiên cứu một cách có hệ thống. Đường kính tối thiểu của lỗ nano (lên đến 30 nm) đã được chế tạo bởi xung laser nano-giây, trong khi dưới tác động của xung laser siêu ngắn (femto-giây, pico-giây) các lỗ trống siêu micro xuất hiện. Hơn nữa, xu hướng bất thường đối với sự giảm kích thước của các cấu trúc micro với sự gia tăng thời gian của xung laser từ hàng chục femto giây lên vài pico giây đã được phát hiện. Tất cả những vấn đề này mâu thuẫn với sự hiểu biết thông thường rằng: Do thời gian ngắn của các xung laser siêu ngắn (USP) cung cấp độ phân giải không gian cao nhất của vật liệu cấu trúc micro, bất kể quy mô thời gian và không gian của các quá trình truyền năng lượng và khối lượng quyết định sự hình thành của cấu trúc micro. Đồng thời, bản chất của vấn đề nằm ở chỗ, mặc dù có sự đa dạng và một lượng lớn các tài liệu nghiên cứu về hiện tượng này, nhưng cơ chế hình thành các lỗ micro trong các màng mỏng dưới tác dụng của xung laser ngắn và siêu ngắn luôn được các nhà khoa học quan tâm để tìm hiểu và giải thích ý nghĩa vật lý của sự tương tác bức

xạ laser với vật chất và đối với một loạt các ứng dụng trong công nghệ laser chế tạo cấu trúc micro, trên thực tế chưa được nghiên cứu.

Đặc biệt, trong nhiều công trình nghiên cứu về vấn đề này, người ta đã gợi ý rằng việc sử dụng các xung laser siêu ngắn (chủ yếu là femto-giây) thích hợp hơn để hình thành các lỗ micro và các cấu trúc micro tương tự. Trong trường hợp này, các cơ chế được cho là thay đổi sự tiếp xúc giữa màng và chất nền là sự phân tách của màng ở trạng thái rắn hoặc lỏng do ứng suất nhiệt đàn hồi, sự tạo bọt trong quá trình tan chảy và sự giãn nở thủy động lực học với sự phân mảnh của chất lỏng siêu tới hạn của vật liệu màng, có thể xác định các dạng cấu trúc liên kết micro bề mặt khác nhau. Tuy nhiên, sự tương ứng giữa liên kết cấu trúc micro bề mặt với cơ chế tạo ra chúng dưới tác động của xung siêu ngắn laser vẫn chưa được thiết lập trên thực nghiệm.

Đồng thời, như đã chỉ ra ở trên, nó đã được chứng minh trong một số nghiên cứu rằng một số cấu trúc micro (tia nano, lỗ micro...) được hình thành trên bề mặt của màng vàng bằng xung laser femto-giây có thể được chế tạo từ việc sử dụng nguồn laser nano-giây rẻ hơn và dễ sử dụng hơn. Do đó, các cơ chế vật lý của sự hình thành các cấu trúc nano và micro bề mặt bằng các xung laser nano-giây cũng rất được quan tâm. Như đã biết, trong trường hợp này, sự điều chỉnh laser có thể làm xảy ra sự bong tách màng ở trạng thái rắn hoặc lỏng do ứng suất đàn hồi nhiệt sinh ra trong nó, tạo ra sự tạo bọt trên bề mặt tiếp xúc màng-chất nền của lớp vật liệu xung quanh với sự "thổi bay" của màng rắn hoặc lỏng. Đó là tính chất không ổn định thủy động lực học của

màng tan chảy (bao gồm cả sự phân li kiểu spinodal của nó). Quá trình cuối cùng là sự bay hơi hoàn toàn của màng mỏng kim loại. Các cơ chế tương ứng của việc điều chỉnh laser nano-giây lên màng mỏng đã được thiết lập cho các vùng có diện tích đa dạng hơn. Ở quy mô nanomet hoặc (sub) micromet, chúng có thể biểu hiện tính chất khác nhau gọi là hiệu ứng kích thước. Hiệu ứng này hiện nay vẫn đang được các nhà khoa học nghiên cứu chi tiết hơn.

Nhược điểm của việc sử dụng laser để chế tạo các lỗ micro là sự hình thành lỗ trên màng mỏng kim loại giả định trước sự hiện diện của sự nóng chảy và nung nóng của một khối lượng vật liệu đáng kể, điều này ngăn cản sự hình thành các lỗ có đường kính nhỏ. Nhược điểm của phương pháp này là chỉ tập trung xử lý các chất điện môi.

Ngoài ra còn có một phương pháp chế tạo các lỗ chính xác bằng bức xạ laser. Đó là tạo ra bức xạ laser bằng cách kích thích nó trong một hoặc nhiều phần tử hoạt động, điều chỉnh hệ số Q của bộ cộng hưởng và tạo ra bức xạ dưới dạng các chuỗi xung bằng cách sử dụng màn trập laser. Sau đó, chuẩn trực và tập trung bức xạ laser vào mẫu đang được xử lý và kiểm soát cường độ của nó trong quá trình xử lý mẫu. Bức xạ laser hướng nó đến một phần tử chỉ truyền bức xạ theo hướng của các mẫu đã xử lý và trong quá trình điều khiển cường độ bức xạ laser, cường độ của xung laser được tăng lên khi lỗ sâu hơn.

Theo quan điểm của công nghệ, việc sản xuất các mảng lỗ có bước sóng dưới bước sóng được sắp xếp định kỳ như vậy phải đối mặt với vấn đề là không thể sản xuất hàng loạt chúng

bằng phương pháp in thạch bản chùm ion trong phòng thí nghiệm để nghiên cứu. Mặt khác, phương pháp ăn mòn bằng laser hiệu suất cao cho phép tạo ra các mảng lỗ có kích thước siêu nhỏ trong các màng kim loại mỏng. Điều quan trọng cần lưu ý là sử dụng xung laser siêu ngắn (USP) có thể thu được các lỗ có chất lượng cao với nhiều kích thước khác nhau (lên đến $0,1 - 0,2 \mu\text{m}$, nhỏ hơn vài lần so với bước sóng) mà không cần sử dụng trường gần các yếu tố quang học.

Chương 2

THỰC NGHIỆM CHẾ TẠO CẢM BIẾN MICRO SỬ DỤNG XUNG LASER FEMTO-GIÂY

Một trong những phương pháp hiện đại tiên tiến để tạo ra các mảng micro và lỗ micro trên màng mỏng kim loại là sử dụng xung laser nano-giây tập trung mạnh, pico-giây và femto-giây. Tuy nhiên, trong chương này sẽ chỉ giới thiệu về hệ laser femto-giây dùng để chế tạo cảm biến micro trên màng vật liệu vì ưu điểm vượt trội của nó như đã trình bày ở chương 1 và các thiết bị dùng để phân tích kết quả thực nghiệm.

2.1. HỆ LASER FEMTO-GIÂY CHẾ TẠO CẢM BIẾN MICRO TRÊN CHẤT NỀN PLASMON

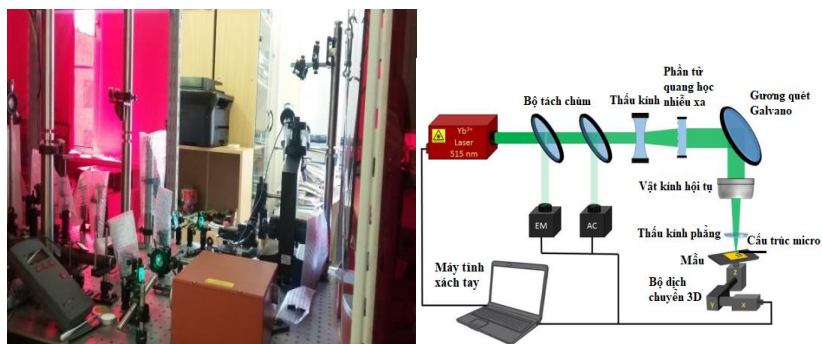
Trong các thí nghiệm về sự hình thành các cấu trúc nano trên màng mỏng kim loại, chúng tôi đã sử dụng laser sợi Yb + (Satsuma, Amplitude Systemes) (Hình 2.1). Bức xạ sóng hài cơ bản của xung ngắn laser (Ultrashort pulse laser – UPL) tại bước sóng 1030 nm với độ dài xung khoảng 320 fs và năng lượng tối đa lên tới 10 μ J với tần số 0,5 MHz gấp đôi tần số trong tinh thể BBO với xung UPL đầu ra sóng hài thứ hai tại bước sóng 515 nm với độ dài xung khoảng 220 fs và năng lượng xung tối

đa lên tới $4 \mu\text{J}$. Phân bố không gian ở đầu ra laser tương ứng với chế độ TEM_{00} .



**Hình 2.1. Nguồn laser femto-giây sợi Yb+
(Satsuma, Amplitude Systemes)**

Hệ laser và sơ đồ laser để chế tạo các cấu trúc micro trên màng mỏng kim loại trong không khí được biểu diễn như trong hình 2.2. Khi sử dụng gương mờ (Semi-Transparent Mirror - STM), một phần bức xạ hướng đến máy đo nhiệt điện để kiểm soát sự ổn định của công suất đầu ra năng lượng laser. Bộ suy giảm phản xạ (Reflective attenuator - RA) dùng để điều chỉnh năng lượng của các xung laser. Sau khi bức xạ laser đi qua bộ suy giảm phản xạ chúng được hướng vào thị kính của kính hiển vi, trong đó bức xạ laser tập trung vào bề mặt mẫu trong không khí thông qua vật kính của kính hiển vi với giá trị khẩu độ $\text{NA} = 0,25$ vào một điểm có bán kính $R_{1/e} \approx 2,0 \mu\text{m}$.



Hình 2.2. Sơ đồ laser femto-giây chế tạo cấu trúc micro trên màng mỏng kim loại trong không khí

Trong quá trình điều chỉnh laser, các mẫu được đặt trên bộ dịch chuyển cơ giới ba tọa độ (Standa) với động cơ được điều khiển bởi máy tính với bước di chuyển tối thiểu 150 nm và có khả năng di chuyển ở tốc độ từ 1,25 $\mu\text{m/s}$ đến 6250 $\mu\text{m/s}$. Trong quá trình chế tạo mẫu chúng tôi sử dụng thêm hệ thống máy quay video kỹ thuật số (VC) cùng với đèn chiếu sáng bằng kính hiển vi để quan sát và kiểm tra chi tiết hơn mẫu được chế tạo. Sơ đồ mạch laser được lắp ráp và gắn trên bàn quang với hệ thống cách ly rung khí nén.

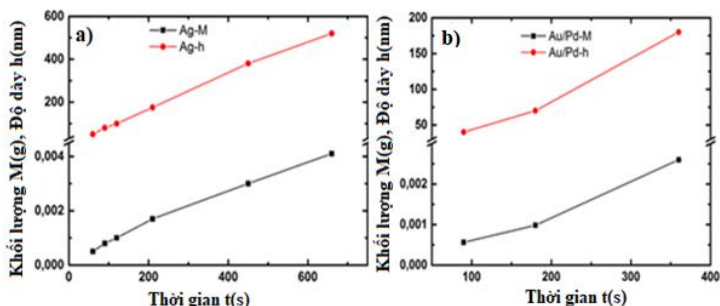
2.2. VẬT LIỆU CHẾ TẠO CẢM BIẾN MICRO

Các màng mỏng kim loại được sử dụng làm mẫu: màng bằng hợp kim vàng với paladi Au/Pd (80%/20%) và màng bạc Ag được phủ trên bề mặt chất nền plasmon CaF_2 bằng phương pháp phun xạ magnetron trong bầu không khí argon (SC7620, Quorum Technologies); màng nhôm Al được phủ trên bề mặt chất nền plasmon CaF_2 bằng phương pháp phun xạ chùm

electron; màng đồng Cu được phủ trên bề mặt chất nền plasmon CaF_2 bằng phương pháp khuếch tán chân không sử dụng thiết bị Oxford Instruments Plasma LabSystem. Các màng đều có độ dày như nhau 50 nm.

Phương pháp phun xạ magnetron màng Au/Pd và màng Ag trên đế CaF_2 trong khí argon bằng cách sử dụng thiết bị SC7620 Quorum Technologies. Khối lượng và độ dày của màng Ag và màng Au/Pd phụ thuộc tuyến tính vào thời gian phun xạ được miêu tả ở bảng 2.1 và hình 2.3.

Bằng cách thay đổi khí phản ứng và tốc độ phun xạ có thể thu được các màng có độ dày, thành phần hóa học và pha khác nhau. Độ dày lớp phủ khi sử dụng thiết bị SC7620 Quorum Technologies có thể được tính theo công thức: $d = KIVt$, trong đó d là độ dày lớp phủ trong angstroms, K là hệ số thí nghiệm phụ thuộc vào kim loại và khí được sử dụng (ví dụ, đối với vàng có argon $K = 0,17$, với không khí $K = 0,07$), I - dòng điện (mA), V - điện áp (kV), t - thời gian phun xạ (s).



Hình 2.3. Sự phụ thuộc khối lượng và độ dày màng Ag (a) và Au/Pd (b) vào thời gian phun xạ

Bảng 2.1. Sự phụ thuộc khối lượng và độ dày màng Ag và màng Au/Pd vào thời gian phun xạ

Ag			Au/Pd		
Thời gian (s)	Khối lượng (g)	Độ dày (nm)	Thời gian (s)	Khối lượng (g)	Độ dày
60	5E-4	50	90	5,62E-4	40
90	8E-4	80	180	9,82E-4	70
120	1E-3	100	360	0,0026	180
210	0,0017	175			
450	0,003	380			
660	0,0041	520			

Các vật liệu trên được lựa chọn vì vàng, bạc, nhôm, đồng là những vật liệu có tầm quan trọng và cũng là nguyên liệu chính trong khoa học và công nghệ nói chung và trong các ngành vi điện tử, y học, quang học...nói riêng. Canxi florua CaF_2 là một vật liệu được sử dụng rộng rãi cho quang phổ UV và IR trong phạm vi bước sóng từ 0,15 μm đến 9 μm , cũng như cho các ứng dụng laser. Tinh thể CaF_2 đẳng hướng quang học, không hút ẩm, không hòa tan trong nước và cũng có khả năng chống lại hầu hết các axit và kiềm, vì vậy bề mặt CaF_2 thực tế không bị suy giảm trong điều kiện khí quyển bình thường. Chỉ số khúc xạ thấp của CaF_2 cho phép sử dụng mà không cần lớp phủ chống phản xạ. Vì thế để CaF_2 được chọn làm chất nền plasmon để phủ các màng kim loại lên bề mặt của nó.

2.3. CÁC THIẾT BỊ PHÂN TÍCH KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

Kính hiển vi điện tử quét JEOL 7001F (SEM) với độ phóng đại lên tới 200000x, cũng như kính hiển vi quang học Altami-6

với độ phóng đại dụng cụ lên tới 2000x được sử dụng để quan sát và chụp ảnh cấu trúc micro đã được chế tạo. Các tính chất hóa học của bề mặt với độ phân giải không gian micro được phát ra từ quang phổ tia X tán sắc năng lượng (EDX) sử dụng máy dò bổ sung (Oxford ERIC.) được tích hợp vào SEM. Phổ truyền qua hồng ngoại được đo bằng máy quang phổ hồng ngoại Fourier Vertex 70v (Bruker) trong điều kiện chân không của tế bào đo. Phổ hồng ngoại thu được được phân tích bằng chương trình OriginPro 9.1.

2.3.1. Phép đo kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope – SEM)

Kính hiển vi điện tử quét (*Scanning Electron Microscope – SEM*) là một loại kính hiển vi điện tử có thể tạo ra ảnh với độ phân giải cao của bề mặt mẫu vật bằng cách sử dụng một chùm điện tử (chùm các electron) hẹp quét trên bề mặt mẫu. Việc tạo ảnh của mẫu vật được thực hiện thông qua việc ghi nhận và phân tích các bức xạ phát ra từ tương tác của chùm điện tử với bề mặt mẫu vật.

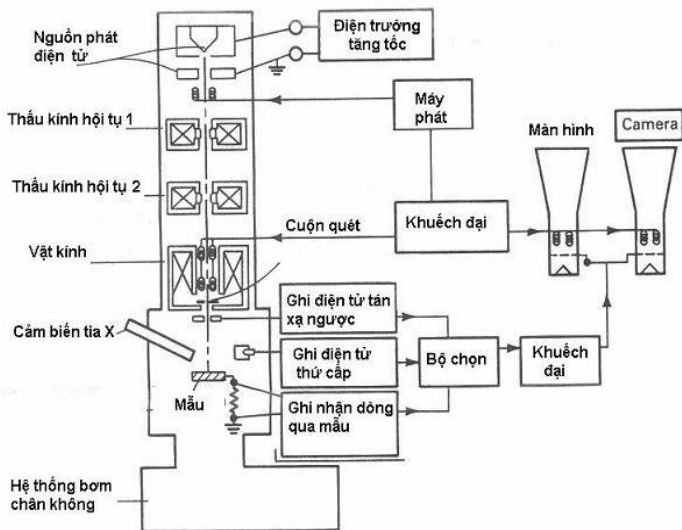
Nguyên lý hoạt động và sự tạo ảnh trong SEM

Việc phát các chùm điện tử trong SEM cũng giống như việc tạo ra chùm điện tử trong kính hiển vi điện tử truyền qua, tức là điện tử được phát ra từ súng phóng điện tử (có thể là phát xạ nhiệt, hay phát xạ trường...), sau đó được tăng tốc. Tuy nhiên, thế tăng tốc của SEM thường chỉ từ 10 kV đến 50 kV vì sự hạn chế của thấu kính từ, việc hội tụ các chùm điện tử có bước sóng quá nhỏ vào một điểm kích thước nhỏ sẽ rất khó khăn. Điện tử

được phát ra, tăng tốc và hội tụ thành một chùm điện tử hẹp (cỡ vài trăm Å đến vài nm) nhờ hệ thống thấu kính từ, sau đó quét trên bề mặt mẫu nhờ các cuộn quét tĩnh điện. Độ phân giải của SEM được xác định từ kích thước chùm điện tử hội tụ, mà kích thước của chùm điện tử này bị hạn chế bởi quang sai, chính vì thế mà SEM không thể đạt được độ phân giải tốt như TEM. Ngoài ra, độ phân giải của SEM còn phụ thuộc vào tương tác giữa vật liệu tại bề mặt mẫu vật và điện tử. Khi điện tử tương tác với bề mặt mẫu vật, sẽ có các bức xạ phát ra, sự tạo ảnh trong SEM và các phép phân tích được thực hiện thông qua việc phân tích các bức xạ này. Các bức xạ chủ yếu gồm:

- Điện tử thứ cấp (Secondary electrons): Đây là chế độ ghi ảnh thông dụng nhất của kính hiển vi điện tử quét, chùm điện tử thứ cấp có năng lượng thấp (thường nhỏ hơn 50 eV) được ghi nhận bằng ống nhân quang nhấp nháy. Vì chúng có năng lượng thấp nên chủ yếu là các điện tử phát ra từ bề mặt mẫu với độ sâu chỉ vài nanomet, do vậy chúng tạo ra ảnh hai chiều của bề mặt mẫu.

- Điện tử tán xạ ngược (Backscattered electrons): Điện tử tán xạ ngược là chùm điện tử ban đầu khi tương tác với bề mặt mẫu bị bật ngược trở lại, do đó chúng thường có năng lượng cao. Sự tán xạ này phụ thuộc rất nhiều vào thành phần hóa học ở bề mặt mẫu, do đó ảnh điện tử tán xạ ngược rất hữu ích cho phân tích về độ tương phản thành phần hóa học. Ngoài ra, điện tử tán xạ ngược có thể dùng để ghi nhận ảnh nhiễu xạ điện tử tán xạ ngược, giúp cho việc phân tích cấu trúc tinh thể (chế độ phân cực điện tử). Ngoài ra, điện tử tán xạ ngược phụ thuộc vào các liên kết điện tại bề mặt mẫu nên có thể đem lại thông tin về các đômên sắt điện.



Hình 2.4. Sơ đồ khối kính hiển vi điện tử quét SEM

2.3.2. Kính hiển vi quang học

Kính hiển vi quang học là dụng cụ quang học dùng để tạo ra hình ảnh phóng đại của các vật nhỏ mà không thể quan sát được bằng mắt thường. Một kính hiển vi thực hiện các chức năng sau: Tạo ra ảnh phóng đại của mẫu, phân giải các chi tiết của ảnh, và đưa ra những chi tiết quan sát được bằng mắt người hoặc camera. Bằng sự kết hợp một số các thấu kính một cách chính xác, kính hiển vi có thể tạo ra giá hình ảnh với độ phóng đại rất lớn.

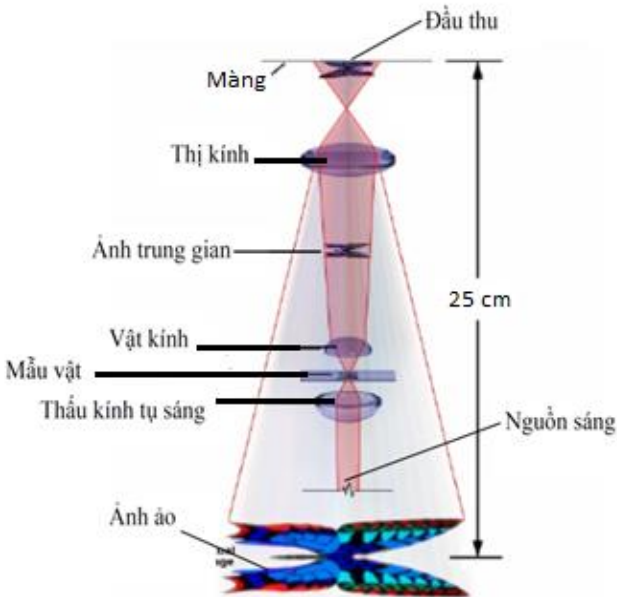
Nguyên lý hoạt động

Sơ đồ đơn giản của kính hiển vi gồm hai bộ phận chính là vật kính và thị kính. Vật kính có tiêu cự ngắn, dùng để tạo ra

ảnh của vật lớn. Thị kính cũng là thấu kính có tiêu cự ngắn dùng để quan sát ảnh trung gian của vật. Vật được đặt ngoài nhưng rất gần tiêu điểm vật của vật kính.

Vật kính là thành phần quan trọng nhất của kính hiển vi quang vì chúng xác định chất lượng của hình ảnh mà kính hiển vi có thể tạo ra. Kính hiển vi có một số lượng lớn vật kính nhằm để thực hiện chức năng quang tốt nhất và loại trừ hầu hết quang sai.

Thị kính được đặt trong buồng cùng với vật kính dùng để phóng đại hình ảnh trung gian để các chi tiết của mẫu có thể quan sát một cách rõ ràng.



Hình 2.5. Nguyên lý tạo ảnh của kính hiển vi quang học

Cấu tạo của kính hiển vi

Cấu tạo của kính hiển vi quang học gồm ba phần chính:

- Nguồn chiếu sáng
- Hệ quang học phóng đại ảnh
- Hệ thu ảnh

Trong ba bộ phận chính của kính hiển vi, bộ phận quan trọng cũng như phức tạp nhất chính là bộ quang học phóng đại ảnh, bộ phận này là bộ phận quyết định nhiệm vụ phóng đại ảnh của kính hiển vi. Để hiểu nguyên lý hoạt động của kính hiển vi, chúng ta cần biết cấu tạo cơ bản của hệ kính.

Hầu hết các kính hiển vi có một cơ cấu dịch chuyển cơ học gắn vào bàn soi cho phép người dùng xác định đúng vị trí, hướng, và tập trung mẫu để tối ưu hoá việc quan sát và ghi lại ảnh. Cường độ chiếu sáng và định hướng đường đi của ánh sáng trong kính hiển vi có thể được điều khiển bởi một hệ thống gồm màng chắn, gương, lăng kính, các bộ phận tách chùm sáng và các thiết bị quang học khác để đạt được độ chói và độ tương phản như ý muốn trong mẫu.



Hình 2.6. Các bộ phận của kính hiển vi

Hình 2.6 trình bày cấu tạo của một kính hiển vi hiện đại. Hệ thống chiếu sáng được cung cấp bởi đèn đặt trong buồng đèn. Ánh sáng phát ra từ đèn đầu tiên được truyền qua một hệ thống kính hội tụ và sau đó vào đường đi quang trong đế kính hiển vi. Ngoài ra trong đế kính hiển vi có vài filter đặt trước gương phản xạ, sau khi ánh sáng phản xạ trên gương sẽ được truyền qua diaphragm thị trường và tới buồng tụ sáng (substage condenser). Bộ phận tụ sáng tạo ánh sáng có dạng nón chiếu vào mẫu (được định vị trên bàn soi), sau đó ánh sáng đi vào trong vật kính. Ánh sáng qua vật kính bị làm lệch tạo một chùm sáng tách ra qua hệ thống lăng kính hoặc đi vào thị kính và hình thành một ảnh ảo để quan sát bằng mắt, hoặc truyền thẳng qua thấu kính phóng đặt trong ống trinocular mở rộng, tại đây chúng có thể hình thành một ảnh trên phim trong hệ thống camera.

2.3.3. Phổ truyền qua hồng ngoại

Quang phổ hồng ngoại (gọi tắt là quang phổ IR) là quang phổ được thực hiện ở vùng hồng ngoại của phổ bức xạ điện từ, ánh sáng vùng này có bước sóng dài hơn và tần số thấp hơn so với vùng ánh sáng nhìn thấy. Nhiều kỹ thuật về quang phổ hồng ngoại dựa trên tính chất này, mà hầu hết dựa trên cơ sở của sự hấp thụ quang phổ.

Nguyên tắc hoạt động

Chùm tia hồng ngoại phát ra từ nguồn được tách ra hai phần, một đi qua mẫu và một đi qua môi trường đo – tham chiếu (dung môi) rồi được bộ tạo đơn sắc tách thành từng bức xạ có tần số khác nhau và chuyển đến detector. Detector sẽ so sánh cường độ hai chùm tia và chuyển thành tín hiệu điện có cường độ tỉ lệ với phần bức xạ đã bị hấp thụ bởi mẫu. Dòng điện này có cường độ rất nhỏ nên phải nhờ bộ khuếch đại tăng lên nhiều lần trước khi chuyển sang bộ phận tự ghi vẽ lên bản phổ hoặc đưa vào máy tính xử lý số liệu rồi in ra phổ.

Các máy phổ hồng ngoại thế hệ mới

- Phương pháp FT-IR (Fourier Transformation InfraRed) hoạt động dựa trên sự hấp thụ bức xạ hồng ngoại của vật chất cần nghiên cứu. Phương pháp này ghi nhận các dao động đặc trưng của các liên kết hóa học giữa các nguyên tử. Phương pháp này cho phép phân tích với hàm lượng chất mẫu rất thấp và có thể phân tích cấu trúc, định tính và cả định lượng. Có thể đạt độ nhạy rất cao ngay cả khi mẫu chỉ có bề dày cỡ 50 nm. Trong các máy

này, người ta dùng bộ giao thoa (giao thiết kế) Michelson thay cho bộ tạo đơn sắc.

- Máy quang phổ hồng ngoại gần (FT-NIR) được sử dụng rộng rãi trong phân tích hóa học ướt. Đây là một công cụ nhanh và chính xác để phân tích mẫu lỏng, rắn và vật liệu keo mà không làm phá hủy mẫu, tiết kiệm chi phí bằng cách giảm thời gian thực hiện và hóa chất sử dụng.

Phổ hồng ngoại được ghi dưới dạng đường cong sự phụ thuộc của phần trăm truyền qua ($100I/I_0$) vào số sóng. Sự hấp thụ của các nhóm nguyên tử được thể hiện bởi những đám phổ với các đỉnh phổ ở các số sóng xác định.

Chương 3

CẤU TRÚC CẢM BIẾN MICRO TRÊN MÀNG MỎNG KIM LOẠI

Trong thập niên gần đây, các cấu trúc có kích thước micro như: lỗ micro [58], nón micro [44], vương miện micro [71], hạt nano rỗng [72], tia nhọn nano [61], các hạt nano hình cầu...được hình thành trên bề mặt của màng kim loại dưới tác dụng của bức xạ laser hội tụ mạnh đang được các nhà khoa học rất quan tâm. Chúng có những cấu trúc đặc biệt mang theo đó là những tính chất rất đặc trưng, thú vị được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như khoa học, kỹ thuật, đời sống, y tế, cảm biến sinh học, cảm biến hoá học và cả trong quân sự...

Như chúng ta đã biết, có rất nhiều phương pháp để chế tạo các cấu trúc micro/nano, tuy nhiên phương pháp laser để hình thành chúng trên bề mặt kim loại dựa vào kỹ thuật ghi laser trực tiếp sử dụng các xung laser siêu ngắn tập trung đơn lẻ hoặc tuần hoàn (femto-giây) đã trở nên phổ biến và có tính thời đại. Do tính linh hoạt, bản chất ít bị ảnh hưởng bởi sự tác động xung laser lên bề mặt vật liệu, cũng như khả năng linh hoạt trong việc sử dụng kỹ thuật này kết hợp với các phương pháp chế tạo cấu trúc bề mặt khác. Nhưng, ngay cả trong trường hợp đơn giản nhất - đối với màng kim loại - cơ chế hình thành cấu trúc micro/nano trên bề mặt của chúng dưới tác động của xung laser femto-giây hội tụ mạnh, cũng như các tính chất quang học có tính ứng dụng cao của các cấu trúc này vẫn chưa được nghiên cứu và hiểu một cách đầy đủ.

Cần lưu ý rằng, theo quy luật việc hình thành cấu trúc kích thước micro trên màng mỏng yêu cầu sử dụng các phương pháp đặc biệt để hiệu chỉnh biến dạng của tiêu điểm nhằm đạt được sự phân bố trường bên và trục để chế tạo ra các cấu trúc có kích thước micro như mong muốn. Nghiên cứu đã chỉ ra rằng sự phân bố trường này có thể đạt được bằng cách sử dụng một đầu dò sợi điện môi không khẩu độ (BDZ) được làm ở dạng sợi thuần nhọn với đầu nano phẳng. Điều này giúp nó có thể kiểm soát được sự hình thành các lỗ trên màng kim loại với kích thước dưới 100 nm bằng cách sử dụng laser femto-giây đa chế độ [28].

Bằng thực nghiệm thăm dò các thông số tối ưu của laser đã chứng minh được sự phụ thuộc của kích thước lỗ vào năng lượng và chu kỳ của mảng lỗ vào tần số của xung laser. Quá trình thăm dò này cho chúng ta những kết quả vô cùng thú vị khi xuất hiện các dạng cấu trúc micro/nano khác nhau do sự thay đổi năng lượng xung. Chương này sẽ trình bày những kết quả đó trong quá trình hình thành các lỗ micro trên các màng mỏng kim loại có độ dày $h \approx 30 \text{ nm} - 400 \text{ nm}$ dưới tác dụng của các xung laser femto-giây hội tụ trong phạm vi ánh sáng nhìn thấy được. Các cấu trúc micro/nano cùng với sự biến đổi của màng sẽ được quan sát bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử và kính hiển vi quang học.

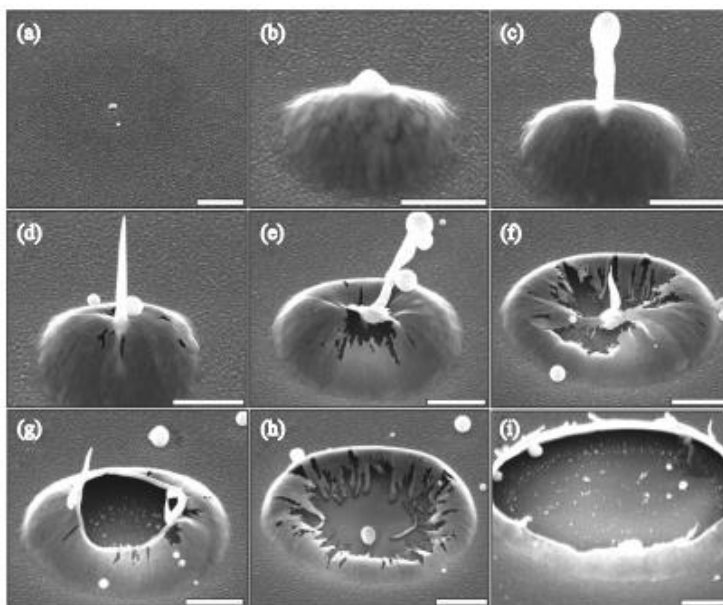
3.1. CÁC DẠNG CẤU TRÚC NANO, MICRO XUẤT HIỆN TRÊN MÀNG MỎNG KIM LOẠI KHI SỬ DỤNG XUNG LASER FEMTO-GIẤY

3.1.1. Các dạng cấu trúc nano, micro xuất hiện trên màng mỏng bạc Ag khi sử dụng xung laser femto-giây

Trong phần này, kết quả nghiên cứu qua kính hiển vi điện tử chỉ ra các giá trị ngưỡng cho sự xuất hiện các cấu trúc

micro/nano và hình dạng, kích thước của chúng trên bề mặt màng bạc Ag có độ dày khác nhau trong quá trình đốt cháy bằng xung đơn laser femto-giây.

Màng bạc Ag có độ dày $h \approx 50, 100$ và 380 nm, thu được từ thỏi bạc (99.99%) được sử dụng làm mẫu. Phân tích hóa học của màng bằng phương pháp huỳnh quang tia X phân tán năng lượng cũng cho thấy hàm lượng bạc là 99%.



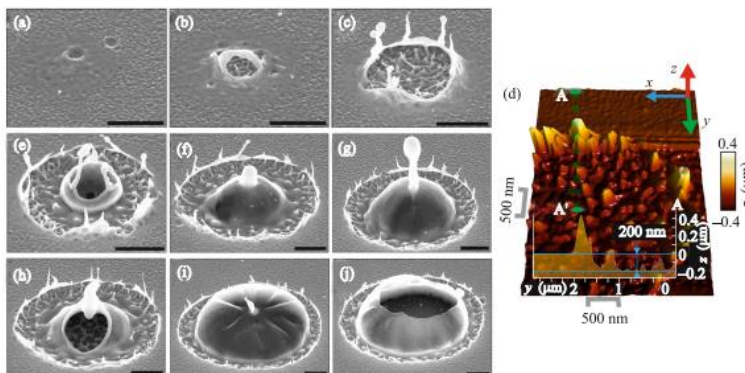
Hình 3.1. Ảnh SEM của bề mặt màng bạc Ag độ dày ≈ 100 nm được chiếu xạ bằng xung laser femto-giây với mật độ năng lượng khác nhau. Thước đo là $1 \mu\text{m}$

Các cấu trúc nano và micro hình thành trên màng bạc Ag có độ dày 100 nm, được quan sát dưới góc nhìn $\approx 45^\circ$ thông qua các

hình ảnh SEM ở hình 3.1, dưới tác dụng của xung laser femto-giây có mật độ năng lượng khác nhau $F \approx 0,2$ (a), $0,4$ (b), $0,47$ (c), $0,50$ (d), $0,53$ (e), $0,57$ (f), $0,61$ (g), $0,75$ (h) và $1,0$ (i) J/cm^2 có hình dạng và cấu trúc khác nhau.

Tác dụng của xung đơn laser lên bề mặt của màng mỏng bạc Ag có độ dày $h \approx 100$ nm ở mật độ năng lượng thấp tại trung tâm của điểm hội tụ $F \approx 0,4 J/cm^2$ dẫn đến sự xuất hiện của một hình nón micro (microcone) không lớn với một hạt nhân nhỏ trên đỉnh (xem Hình 3.1 b), trong khi ở mật độ năng lượng thấp hơn, xảy ra quá trình ủ và thậm chí kết tinh lại cấu trúc hạt nano của màng (xem Hình 3.1 a). Khi mật độ năng lượng tăng lên trong phạm vi đến $F \approx 1,0 J/cm^2$, kích thước của hình nón micro từ từ tăng lên (xem Hình 3.1 b - i). Khi mật độ năng lượng vượt quá $F \approx 0,43 J/cm^2$, một đầu nano nhanh chóng phát triển ở đỉnh hình nón micro với sự phóng ra định kỳ của các hạt nano nóng chảy (xem Hình 3.1 c - f). Sau đó, ở mật độ năng lượng lớn hơn $0,6 J/cm^2$, lỗ micro được tạo ra và tăng kích thước dần (xem Hình 3.1 g - i).

Quan sát dưới góc nhìn $\approx 45^\circ$ hình ảnh SEM các cấu trúc nano hình thành trên màng bạc Ag có độ dày 380 nm (hình 3.2), dưới tác dụng của xung laser femto-giây có mật độ năng lượng khác nhau $F \approx 0,76$ (a), $0,8$ (b), $0,9$ (c), $1,0$ (d), $1,3$ (e), $1,5$ (f), $1,8$ (g), $4,0$ (h, i) J/cm^2 và hình ảnh AFM mặt cắt ngang Tô pô của rìa miệng núi lửa trên bảng điều khiển với phần địa hình trên tấm lót cho biết sự chênh lệch độ cao trung bình giữa các mức của màng kim loại và miệng núi lửa là 200 nm.

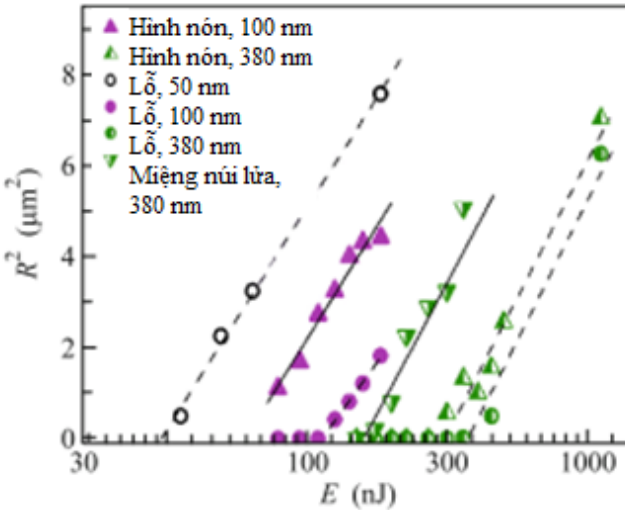


Hình 3.2. Ảnh SEM của bề mặt màng bạc Ag độ dày ≈ 380 nm được chiếu xạ bằng xung laser femto-giây với mật độ năng lượng khác nhau. Thước đo là 1 μm

Đối với màng dày hơn $h \approx 380$ nm, khi mật độ năng lượng F tăng cấu trúc nano và micro có sự tiến hóa hơi khác so với các cấu trúc trên màng mỏng 100 nm (xem Hình 3.2). Đầu tiên, ở mật độ năng lượng tối thiểu lớn hơn $0,7 \text{ J/cm}^2$, các lỗ micro (microholes) xuất hiện trên bề mặt màng trong vùng nóng chảy và kết tinh lại do sự sôi của bề mặt màng (xem Hình 3.2 a). Ở các giá trị mật độ năng lượng lớn hơn $F > 0,8 \text{ J/cm}^2$ hình thành một miệng núi lửa (microcrater) (xem Hình 3.2 b - i) với độ sâu khoảng 200 nm được đo bằng kính hiển vi lực nguyên tử (xem Hình 3.2 d). Tại $F > 0,9 \text{ J/cm}^2$, một hình nón (microcone) bắt đầu hình thành ở trung tâm của miệng núi lửa (xem Hình 3.2 e - i), trên đỉnh của nó dần dần xuất hiện một tia nano ở $F > 1,2 \text{ J/cm}^2$ (xem Hình 3.2 f - i). Khi hình nón micro bị hư hỏng (xem Hình 3.2 h), sẽ phát hiện thấy sự bong tróc không hoàn toàn của màng nóng chảy khỏi chất nền thủy tinh. Trong trường hợp này, màng

còn lại ở dạng nóng chảy mất tính ổn định và phân hủy thành các mảnh nhỏ (không có sự phân tách nhiệt đàn hồi của màng).

Sự phụ thuộc của bình phương bán kính lỗ micro R trên bề mặt của màng bạc Ag có độ dày khác nhau vào lôgarit tự nhiên của năng lượng xung laser E được thể hiện trong Hình 3.3. Dễ dàng thấy, bình phương bán kính phụ thuộc xấp xỉ tuyến tính vào lôgarit năng lượng trong tọa độ $R^2 - \ln E$ với độ dốc góc trong khoảng $(2,0 - 2,2 \mu\text{m})^2$ đối với các màng được sử dụng có độ dày khác nhau (xem Hình 3.3). Giá trị đó hoàn toàn phù hợp với giá trị tính toán của bán kính $1/e$ với tiêu điểm $R_{1/e} \approx 2,2 \mu\text{m}$.



Hình 3.3. Đồ thị phụ thuộc bình phương bán kính vào lôgarit năng lượng $R^2 - \ln E$ của hình nón, (hình tam giác nhọn lên), lỗ (hình tròn) và miệng núi lửa (hình tam giác nhọn xuống) trên bề mặt của các màng có độ dày khác nhau [71]

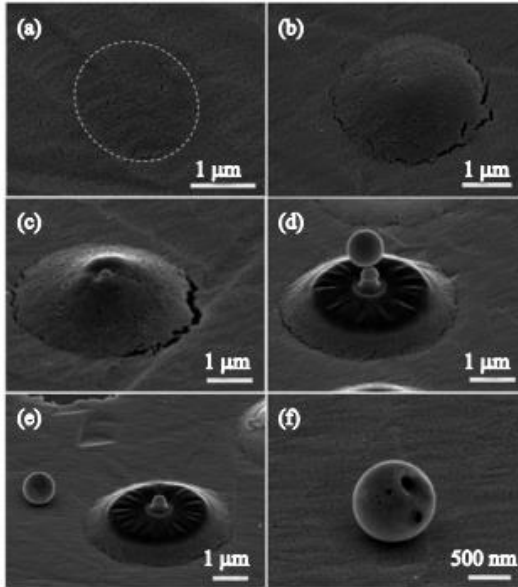
Bảng 3.1. Giá trị mật độ năng lượng ngưỡng thực nghiệm đối với sự hình thành các hình nón, lỗ và sự tan mòn trên bề mặt của màng bạc có độ dày khác nhau

Màng Ag phủ trên đế thủy tinh			
Độ dày màng (nm)	50	100	380
Ngưỡng $F_{th}(J/cm^2)$			
Hình nón micro, F_m	-	0,32	1,2
Lỗ, F_h	0,18	0,52	1,8
Tan mòn, F_{sp}	-	-	0,8

3.1.2. Các dạng cấu trúc nano, micro xuất hiện trên màng mỏng hợp kim Au/Pd khi sử dụng xung laser femto-giây

Mẫu là màng mỏng hợp kim Au/Pd (80%/20%) có độ dày $h \approx 60$ nm. Tác dụng lên bề mặt của màng hợp kim Au/Pd các xung siêu ngắn laser femto-giây có năng lượng khác nhau, trong quá trình đốt cháy màng, đã dẫn đến hình thành các dạng cấu trúc nano khác nhau (Hình 3.4). Trong hình 3.4 a, khi chiếu xạ bằng một xung laser duy nhất có mật độ năng lượng $F \approx 0,11 J/cm^2$ xuất hiện dấu vết của sự nóng chảy bề mặt và sự kết tinh lại các hạt tinh thể nano. Với mật độ năng lượng này chưa có hiện tượng bong tróc lớp màng khỏi lớp nền. Tuy nhiên, với xung siêu ngắn có mật độ năng lượng $F \approx 0,13 J/cm^2$ không chỉ dẫn đến sự nóng chảy của màng mà còn dẫn đến bong tróc ở dạng hình nón micro (Hình 3.4 b). Mật độ năng lượng tăng hơn nữa dẫn đến sự gia tăng kích thước của hình nón micro và xuất hiện một hạt nano ở chỗ lõm của đỉnh hình nón (Hình 3.4 c). Chiếu xạ xung laser ở

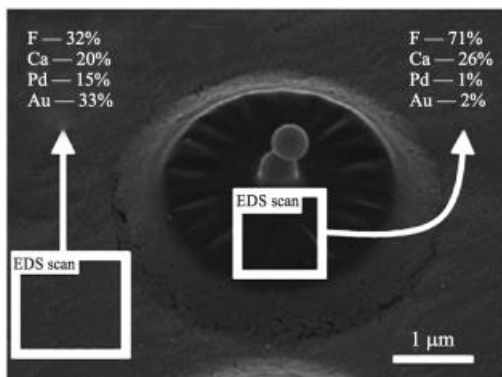
mật độ năng lượng $F > 0,18 \text{ J/cm}^2$, màng bị mỏng đi có thể nhìn thấy được ở phần trung tâm của hình nón xuất hiện vùng tối hơn kèm theo sự hình thành cột micro và một hạt nano ngay trên đỉnh của nó (Hình 3.4 d và e).



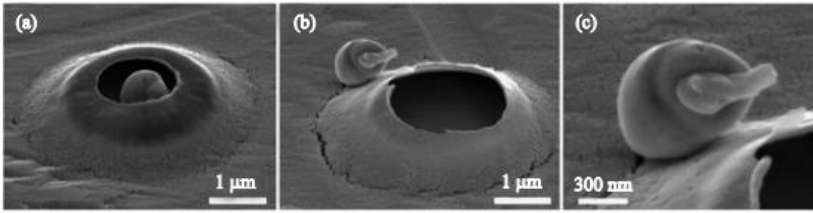
Hình 3.4. Ảnh SEM của bề mặt màng hợp kim Au/Pd được chiếu xạ bằng xung laser femto-giây với mật độ năng lượng $F \approx 0,11$ (a), $0,13$ (b), $0,15$ (c), $0,18$ (d và f) J/cm^2 [72]

Trong hình 3.4 a đường đứt nét phác thảo khu vực nóng chảy của màng. Trong hình 3.4 f cho thấy một hạt nano được phóng to từ hình 3.4 e, bắn từ phía bên kia. Góc nhìn so với bề mặt bình thường là 42° cho hình 3.4 a và b, 55° cho hình 3.4 c và d.

Khi sử dụng phương pháp EDX phân tích vùng tối ở trung tâm hình nón micro ta thấy thành phần hóa học của màng chiếm tỉ lệ rất nhỏ so với chất nền (Hình 3.5). Ngoài ra, ở điện áp catốt 15 kV, độ sâu của lỗ vàng khoảng 0,2 μm nhưng độ dày ban đầu của màng đang nghiên cứu lại khoảng 60 nm. Điều này cho thấy sự mỏng đi đáng kể của màng do sự thoát ra của vật liệu vào trong hạt nano được tạo thành, kích thước của chúng lớn hơn nhiều lần so với độ dày của màng. Thật vậy, bán kính trung bình của một hạt nano khoảng 0,43 μm và thể tích của nó $V \approx 0,33 \mu\text{m}^3$ (Hình 3.4 f), còn bán kính của vùng tối khoảng 1,3 μm và diện tích của nó $S \approx 5,31 \mu\text{m}^2$. Do đó, độ dày trung bình của vùng được làm mỏng có thể được ước tính là $d = h - V/S \approx (0-10) \text{ nm}$. Do đó, độ dày của màng giảm gần như một bậc, phù hợp với các phép đo EDX.



Hình 3.5. Hình ảnh SEM của bề mặt màng hợp kim Au/Pd được chiếu xạ bằng xung laser femto-giây có mật độ năng lượng $F \approx 0,18 \text{ J/cm}^2$ ở góc nhìn 42° . Hình vuông màu trắng cho biết diện tích bề mặt trong đó thành phần hóa học của màng (biểu thị bằng phần trăm nguyên tử) [72]

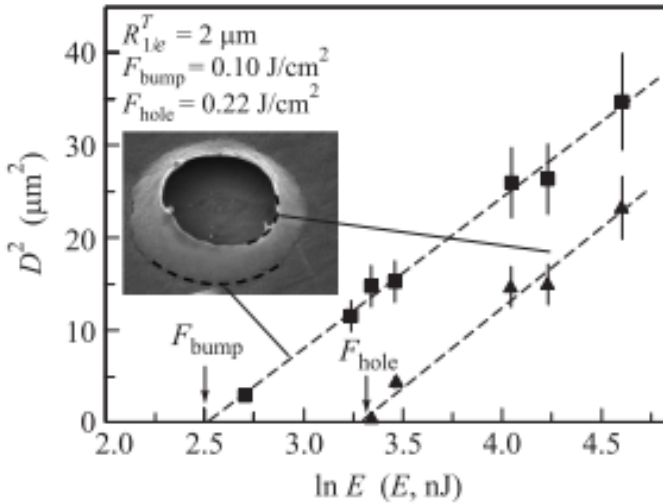


Hình 3.6. Ảnh SEM của bề mặt màng hợp kim Au/Pd được chiếu xạ bằng xung laser femto-giây có mật độ năng lượng $F \approx 0,23$ (a) và $0,25$ (b) J/cm^2 ở góc nhìn 55° . (c) Hình ảnh phóng to của một hạt nano bay ra cùng với tia nano [72]

Sau khi chiếu xạ xung laser femto-giây có mật độ năng lượng $F \approx 0,18 J/cm^2$, một đầu nano (tia nano hóa rắn của màng hợp kim nóng chảy) được quan sát dưới dạng hạt nano (Hình 3.4 d). Hạt nano được đẩy lên cao một khoảng cách nhất định so với độ lồi hình nón micro, sau đó bay ra khỏi giới hạn của hình nón (Hình 3.4 e). Sử dụng hiệu ứng này để tạo ra các mảng hạt nano đều đặn bằng cách lắng chúng trực tiếp lên một chất nền bổ sung. Tuy nhiên, sự hình thành các hạt nano có hình dạng phức tạp, ví dụ, với một vết lõm trên hạt (Hình 3.4 f). Sự xuất hiện các hạt nano có vết lõm này do cộng hưởng plasmon bổ sung và phản ứng từ trường mạnh khi tiếp xúc với bức xạ khả kiến.

Loại hạt nano thứ hai có thể được hình thành tại vị trí tách hạt nano khỏi tia nano. Tia nano đông đặc do dẫn nhiệt vào màng trước khi hạt nano liên kết với tia bằng tiếp xúc điểm (Hình 3.4 d). Sự đông đặc muộn hơn của hạt nano dẫn đến sự tiếp xúc cơ học của nó với đầu nano yếu, làm cho hạt nano cùng với tia nano bay ra và tạo thành lỗ micro (Hình 3.6 c) khi tác dụng

xung laser femto-giây ở mật độ năng lượng $F \approx 0,23 \text{ J/cm}^2$ (Hình 3.4 f). Ở mật độ năng lượng cao, đường kính của lỗ tăng lên, hạt nano cùng với tia nano rời khỏi khu vực lân cận của vùng chiếu xạ (Hình 3.6). Trong một trường hợp nhất định, hạt nano vẫn nằm ở trung tâm của lỗ micro (Hình 3.6 a). Trong các điều kiện khác, nó rời khỏi lỗ (Hình 3.6 b).



Hình 3.7. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc bình phương đường kính hình nón micro (hình vuông) và lỗ micro (hình tam giác) vào lôgarit năng lượng [72]

Mật độ năng lượng ngưỡng $F_b(h)$ phụ thuộc vào năng lượng ngưỡng $E_b(h)$ để hình thành các hình nón micro có biểu thức như sau [72]:

$$F_b(h) = \frac{E_b(h)}{\pi R_{b,1/e}^2} \tag{3.1}$$

Công thức tính mật độ năng lượng ngưỡng $F_h(h)$ phụ thuộc vào năng lượng ngưỡng $E_h(h)$ để hình thành các lỗ micro là [72]:

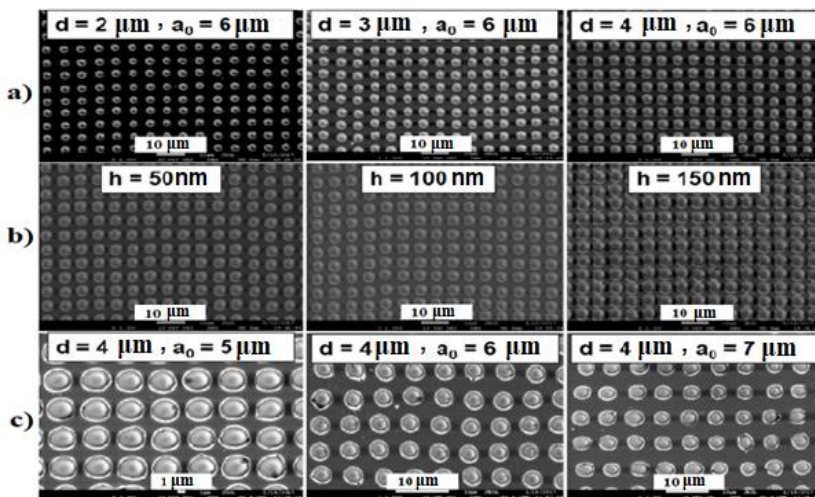
$$F_h(h) = \frac{E_h(h)}{\pi R_{h,1/e}^2} \quad (3.2)$$

Từ công thức (3.1) và (3.2), ta thấy bản chất của sự hình thành hình nón micro và lỗ micro trên bề mặt màng mỏng phụ thuộc lớn vào năng lượng xung laser chiếu xạ vào bề mặt màng đó. Dựa vào đường kính của hình nón lõi micro và lỗ micro trên màng mỏng hợp kim Au/Pd có độ dày màng 60 nm, ta tính được giá trị ngưỡng mật độ năng lượng để hình thành nên chúng tương ứng đó là $F_b \approx 0,10 \pm 0,02 \text{ J/cm}^2$ (Công thức 3.1) và $F_h \approx 0,22 \pm 0,02 \text{ J/cm}^2$ (Công thức 3.2) với bán kính phân bố đặc trưng của năng lượng lắng đọng laser $R_{1/e}^T \approx 2,0 \pm 0,1 \text{ } \mu\text{m}$ (Hình 3.7).

3.2. CẤU TRÚC CẢM BIẾN MICRO TRÊN MÀNG BẠC Ag

Màng được lắp đặt trên đế cơ giới ba chiều điều khiển bằng máy tính, thực hiện các bước tịnh tiến với tốc độ $750 \text{ } \mu\text{m/s}$, tần số 156 Hz và chuyển động với bước $6 \text{ } \mu\text{m}$ trên bề mặt chính diện $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$. Sử dụng xung laser femto giây có năng lượng $E = 50 - 85 \text{ nJ}$, mật độ năng lượng $F \approx 0,16 - 0,27 \text{ J/cm}^2$ và năng lượng ngưỡng để hình thành các lỗ siêu nhỏ $F_h \approx 0,14 \text{ J/cm}^2$ tạo ra cách tử nhiễu xạ (Diffraction grating – DG) trên màng bạc dày 30 nm phủ trên đế chất nền plasmon CaF_2 với các đường kính khác nhau $2 - 4 \text{ } \mu\text{m}$ và chu kỳ $6 \text{ } \mu\text{m}$ (xem Hình 3.8 a). Để chế tạo cách tử nhiễu xạ DG có đường kính $4 \text{ } \mu\text{m}$ chiếu tia laser

femto-giây vào các màng bạc dày 50, 100, 150 nm với các năng lượng tương ứng $E = 160, 260, 550$ nJ và mật độ năng lượng $F \approx 0,51, 0,83, 1,75$ J/cm² (Hình 3.8 b, Bảng 3.2).



Hình 3.8. Ảnh SEM cách tử nhiễu xạ DG trên màng mỏng bạc Ag

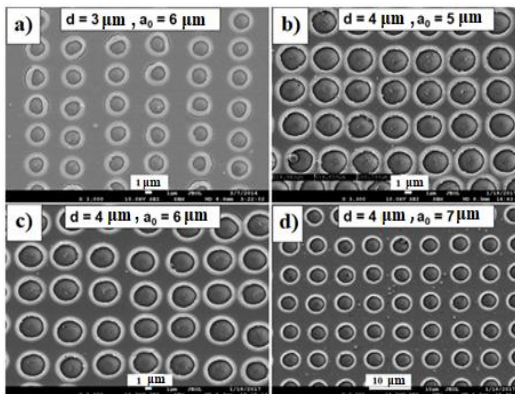
Các lỗ nhỏ có đường kính 4 μm trên màng bạc dày 50 nm được hình thành dưới tác dụng của các xung laser đơn lẻ với năng lượng không đổi $E = 160$ nJ (mật độ năng lượng $F = 0,51$ J/cm²). Các cách tử nhiễu xạ DG với các chu kỳ khác nhau 5, 6 và 7 μm được đặt trên đế cơ giới ba chiều điều khiển bằng máy tính di chuyển với tốc độ $v = 750$ $\mu\text{m/s}$ và tần số $\nu = 150$ Hz, $v = 1500$ $\mu\text{m/s}$ và $\nu = 250$ Hz, $v = 700$ $\mu\text{m/s}$ và $\nu = 100$ Hz, tương ứng (Hình 3.8 c, Bảng 3.6).

Bảng 3.2. Thông số cấu trúc nano trên màng mỏng bạc Ag

Thông số	Độ dày màng, $h = 30 \text{ nm}$			Độ dày màng, $h = 50 \text{ nm}$	Độ dày màng, $h = 100 \text{ nm}$	Độ dày màng, $h = 150 \text{ nm}$
	2	3	4	4	4	4
Đường kính, $d (\mu\text{m})$	2	3	4	4	4	4
Năng lượng, $E (\text{nJ})$	50	66	85	160	260	550
Mật độ năng lượng, $F_h(h) (\text{J}/\text{cm}^2)$	0,16	0,21	0,27	0,51	0,83	1,75

3.3. CẤU TRÚC CẢM BIẾN MICRO TRÊN MÀNG AU/PD

Các lỗ có đường kính $d \approx 3 \mu\text{m}$ (Hình 3.9 a) trên màng Au/Pd (80/20 %) có độ dày 60 nm được đặt trên đế cơ giới ba chiều điều khiển bằng máy tính được hình thành với chu kỳ $a_0 \approx 6 \mu\text{m}$ dưới tác dụng của các xung laser đơn lẻ có năng lượng $E = 35 \text{ nJ}$ (mật độ năng lượng $F = 0,2 \text{ J}/\text{cm}^2$) (Bảng 3.3).



Hình 3.9. Ảnh SEM cách tử nhiễu xạ DG trên màng mỏng hợp kim Au/Pd (80/20%)

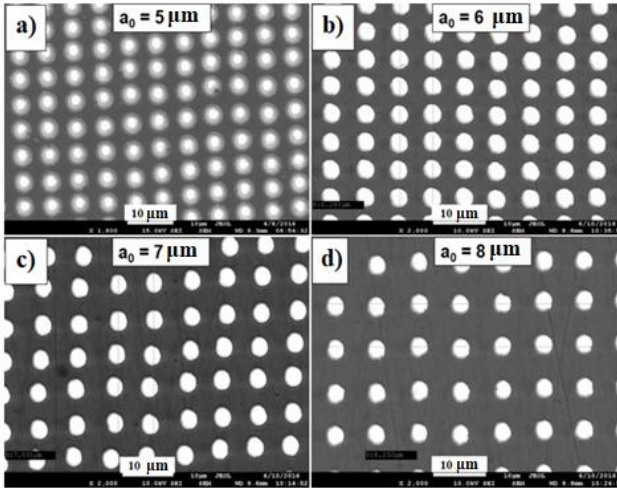
Bảng 3.3. Thông số cấu trúc nano trên màng mỏng hợp kim Au/Pd (80/20%)

Thông số	Độ dày màng, h = 50 nm	Độ dày màng, h = 60 nm
Đường kính, d (µm)	4	3
Năng lượng, E (nJ)	110	35
Mật độ năng lượng, $F_h(h)$ (J/cm ²)	0,35	0,2

Các mảng lỗ có đường kính 4 µm và chu kỳ khác nhau được hình thành dưới tác dụng của xung laser femto giây với năng lượng như nhau E = 110 nJ (mật độ năng lượng F = 0,35 J/cm²) (Bảng 3.3) trên màng hợp kim Au/Pd (80/20%) dày 50 nm. Các DG với các chu kỳ khác nhau 5, 6 và 7 µm trên màng hợp kim Au/Pd (80/20%) được đặt trên đế cơ giới ba chiều được điều khiển bằng máy tính với tốc độ v = 1250 µm/s (Hình 3.9 b), v = 1500 µm/s (Hình 3.9 c), v = 1750 µm/s (Hình 3.9 d) và với tần số bức xạ laser v = 250 Hz (Bảng 3.6).

3.4. CẤU TRÚC CẢM BIẾN MICRO TRÊN MÀNG NHÔM Al

Các mảng lỗ có đường kính 4 µm và chu kỳ khác nhau trên màng nhôm Al có độ dày 50 nm được hình thành dưới tác dụng của xung laser femto giây với năng lượng như nhau E = 250 nJ (mật độ năng lượng F = 1,99 J/cm²) (Hình 3.10, Bảng 3.4).



Hình 3.10. Ảnh SEM cách tử nhiễu xạ DG trên màng nhôm Al

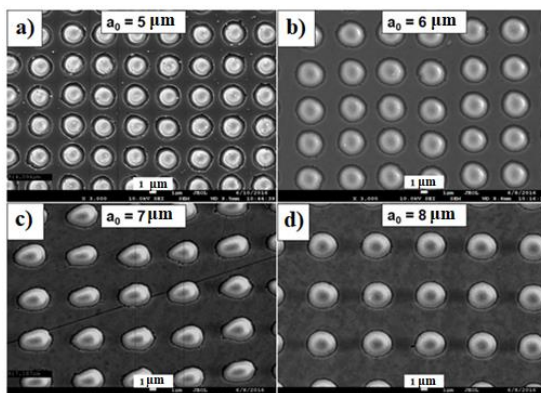
Các DG với các chu kỳ khác nhau 5, 6, 7 và 8 μm trên màng nhôm Al được đặt trên đế cơ giới ba chiều được điều khiển bằng máy tính với tốc độ $v = 250 \mu\text{m/s}$ và tần số bức xạ laser $\nu = 50 \text{ Hz}$ (Hình 3.10 a), $v = 300 \mu\text{m/s}$ và tần số bức xạ laser $\nu = 50 \text{ Hz}$ (Hình 3.10 b), $v = 280 \mu\text{m/s}$ và tần số bức xạ laser $\nu = 40 \text{ Hz}$ (Hình 3.10 c), $v = 360 \mu\text{m/s}$ và tần số bức xạ laser $\nu = 45 \text{ Hz}$ (Hình 3.10 d), tương ứng (Bảng 3.4).

Bảng 3.4. Thông số cấu trúc nano trên màng mỏng nhôm Al

Thông số	Độ dày màng, $h = 50 \text{ nm}$
Đường kính, $d (\mu\text{m})$	4
Năng lượng, $E (\text{nJ})$	250
Mật độ năng lượng, $F_h (h) (\text{J/cm}^2)$	1,99

3.5. CẤU TRÚC CẢM BIẾN MICRO TRÊN MÀNG ĐỒNG Cu

Các mảng lỗ có đường kính 4 μm và chu kỳ khác nhau trên màng đồng Cu có độ dày 50 nm được hình thành dưới tác dụng của xung laser femto giây với năng lượng như nhau $E = 160 \text{ nJ}$ (mật độ năng lượng $F = 0,51 \text{ J/cm}^2$) (Hình 3.11, Bảng 3.5).



Hình 3.11. Ảnh SEM cách tử nhiễu xạ DG trên màng đồng Cu

Các DG với các chu kỳ khác nhau 5, 6, 7 và 8 μm trên màng đồng được đặt trên đế cơ giới ba chiều được điều khiển bằng máy tính với tốc độ và tần số bức xạ laser giống như trong trường hợp được sử dụng trên màng nhôm Al có độ dày 50 nm (Bảng 3.6).

Bảng 3.5. Thông số cấu trúc nano trên màng mỏng đồng Cu

Thông số	Độ dày màng, $h = 50 \text{ nm}$
Đường kính, $d (\mu\text{m})$	4
Năng lượng, $E (\text{nJ})$	160
Mật độ năng lượng, $F_h (h) (\text{J/cm}^2)$	0,51

Nghiên cứu thực nghiệm về việc lựa chọn chế độ hình thành các lỗ nhỏ trên màng mỏng kim loại sử dụng xung laser femto-giây cho thấy năng lượng ngưỡng và mật độ năng lượng phụ thuộc vào độ dày và chất liệu của màng, đường kính của các lỗ nhỏ phụ thuộc vào năng lượng của bức xạ laser. Trong chương này, sau rất nhiều khảo nghiệm chỉ đưa ra các chế độ tối ưu nhất để có thể chế tạo mảng lỗ nhỏ với đường kính và chu kỳ khác nhau trên các màng mỏng kim loại với độ dày khác nhau phục vụ nghiên cứu một số tính chất đặc trưng của cảm biến trong dải hồng ngoại được nghiên cứu ở chương 4 và ứng dụng của chúng ở chương 5. Ngoài ra, trong chế độ in nhanh các mảng lớn, chu kỳ của các mảng lỗ siêu nhỏ phụ thuộc vào tốc độ của đế cơ giới ba chiều và tần số của bức xạ laser.

Bảng 3.6. Chế độ in cấu trúc nano với các chu kỳ khác nhau trên màng kim loại mỏng

Vật liệu (h = 50 nm)	Ag			Au/Pd			Al				Cu			
Năng lượng (nJ)	160			110			250				160			
Mật độ năng lượng (J/cm ²)	0,51			0,35			0,8				0,51			
Đường kính (μ m)	4			4			4				4			
Chu kỳ (μ m)	5	6	7	5	6	7	5	6	7	8	5	6	7	8
Tốc độ (μ m/s)	750	1500	700	1250	1500	1750	250	300	280	360	250	300	280	360
Tần số (Hz)	150	250	100	250	250	250	50	50	40	45	50	50	40	45

Chương 4

TÍNH CHẤT QUANG HỌC CỦA CẢM BIẾN MICRO TRÊN MÀNG MỎNG KIM LOẠI

Hiện nay, nhiều nhà khoa học đang quan tâm đến sự lan truyền kích thước micro, biến đổi tần số, khuếch đại cục bộ trường điện từ trong dải quang học [77]. Nếu có một mạng lưới các lỗ micro trên màng mỏng kim loại, thì trong một số trường hợp, xuất hiện hiệu ứng truyền ánh sáng bất thường (EOT) xảy ra qua các lỗ này [77-80]. Kể từ khi phát hiện ra hiệu ứng của sự truyền ánh sáng bất thường qua một loạt các lỗ có bước sóng xếp thứ tự trên màng mỏng kim loại [82] so với sự truyền qua các lỗ đơn (hoặc không tương tác) [75-76], các nghiên cứu đã không ngừng ứng dụng hiệu ứng này trong nhiều lĩnh vực [74]. Thật vậy, nguyên nhân chính của sự truyền bất thường này là sự kích thích của sóng điện từ bề mặt (Surface electro-magnetic wave - SEW) [35-37], dẫn đến sự gia tăng trường điện từ cục bộ gần bề mặt. Việc tạo ra các cảm biến có độ nhạy cao cho các hợp chất phân tử hoặc thậm chí các đối tượng sinh học trên các mảng lỗ micro được thực hiện do các hiệu ứng như tăng cường tán xạ Raman bề mặt (Surface-enhanced Raman scattering - SERS) [17, 83], tăng cường quang phổ hồng ngoại bề mặt (surface-enhanced IR-spectroscopy – SEIR), tăng cường hấp thụ

ánh sáng hồng ngoại bề mặt (Surface-enhanced infrared absorption - SEIRS) [19-28, 34], cũng như do sự phụ thuộc vị trí cực đại truyền ánh sáng vào vật liệu của màng [17]. Ưu điểm chính của việc sử dụng một mảng các lỗ theo bước sóng có thứ tự là khả năng khuếch đại chọn lọc phổ của tín hiệu từ các phân tử được kiểm soát bởi chu kỳ của mảng lỗ [83]. Điều thú vị là trong một số trường hợp, khả năng khuếch đại không đồng nhất của một tập hợp các vạch hấp thụ trong vùng khuếch đại quang phổ đã được ghi nhận, cơ chế của nó vẫn là một chủ đề đang được thảo luận [22]. Phương pháp nghiên cứu hiệu ứng tăng cường hấp thụ ánh sáng hồng ngoại SEIRA có thể phát hiện một lớp đơn chất của chất kết tủa và sử dụng không chỉ các kim loại quý (cần thiết cho SERS), mà còn cả chất chuyển tiếp hoặc thậm chí một số hợp kim, vì trong phạm vi IR chúng có tính chất quang học tương tự nhau [22].

4.1. PLASMON BỀ MẶT

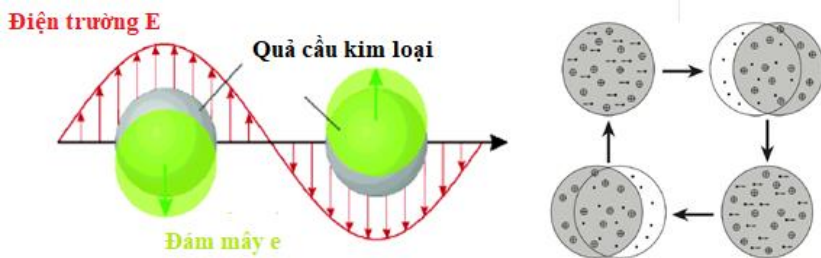
Nói chung, các tính chất quang của các bề mặt kim loại là rất phức tạp và khó có thể mô tả một cách đầy đủ. Chúng ta sẽ xem xét tính chất quang của bề mặt kim loại qua hiểu biết trực quan về plasmon bề mặt.

Định nghĩa plasmon: là dao động tập thể của các điện tử tự do.

Plasmon bề mặt (Surface plasmon): là dao động của điện tử tự do ở bề mặt của kim loại với sự kích thích của ánh sáng tới.

Cộng hưởng plasmon bề mặt (Surface plasmon resonance, SPR): là sự kích thích tập thể đồng thời của tất cả các điện tử tạo thành một dao động đồng pha.

Hình 4.1 minh họa sự tạo thành của dao động plasmon bề mặt. Điện trường của sóng ánh sáng tới tạo nên phân cực của các điện tử dẫn (điện tử tự do) đối với lõi ion nặng của một hạt nano cầu. Sự chênh lệch điện tích thực tế ở các biên của hạt nano về phần mình hoạt động như lực hồi phục (restoring force). Bằng cách đó, một dao động lưỡng cực của các điện tử với chu kỳ T đã được tạo nên.



Hình 4.1. Sự tạo thành dao động plasmon bề mặt trên các hạt nano kim loại

Như vậy, thuật ngữ plasmon hoặc plasmon bề mặt được sử dụng để mô tả các dao động tập thể của một nhóm các điện tử trong kim loại. Plasmon có ý nghĩa rằng các điện tử được tự do di chuyển trong kim loại theo cách thức tương tự như của các ion trong một plasmon khí. Plasmon bề mặt (SP) là các sóng điện từ lan truyền dọc theo biên phân cách của hai vật liệu với các hàm điện môi trái dấu, ví dụ như một kim loại và một điện

môi. Thuật ngữ plasmon polariton bề mặt (surface plasmon polariton – SPP) hiện nay cũng được sử dụng với ý nghĩa tương tự như plasmon bề mặt. SPP là sự kết hợp của các SP với photon ánh sáng tới, có thể lan truyền dọc theo bề mặt kim loại cho đến khi năng lượng của nó bị mất hết do sự hấp thụ trong kim loại hoặc do sự bức xạ năng lượng vào không gian tự do. Như vậy có thể thấy SP là các mode liên kết của trường điện từ của ánh sáng tới và các điện tử tự do trong kim loại. Chúng có thể được xem như ánh sáng hai chiều bị ràng buộc bởi một mặt phân cách kim loại - điện môi và có thể bị giam giữ theo các kích thước nhỏ hơn nhiều so với bước sóng của ánh sáng trong không gian tự do. Sự lan truyền và tán xạ cũng như sự truyền năng lượng với các phân tử xung quanh được điều chỉnh bởi sự giam giữ bước sóng thứ cấp của các trường quang học này. Trường SP có cường độ lớn nhất ở mặt phân cách và suy giảm theo hàm mũ ở các hướng vuông góc với bề mặt.

4.1.1. Plasmon ở mặt phân cách phẳng kim loại – điện môi

Đơn giản nhất là trường hợp có một giao diện kim loại - điện môi (Hình 4.2). Trong trường hợp này, hệ phương trình Maxwell thừa nhận một nghiệm ở dạng [5]:

- trong môi trường kim loại

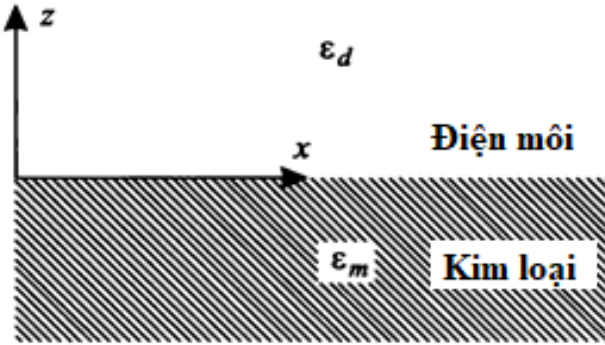
$$\mathbf{E}_m = E_0 \left\{ 1, 0, \frac{k_{sp}}{k_{zm}} \right\} \exp\{i(k_{sp}x - k_{zm}z - \omega t)\},$$

$$\mathbf{H}_m = -E_0 \frac{\varepsilon_m}{k_{zm}} \left(\frac{\omega}{c} \right) \{0, 1, 0\} \exp\{i(k_{sp}x - k_{zm}z - \omega t)\} \quad (4.1)$$

- trong môi trường điện môi

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_d &= E_0 \left\{ 1, 0, -\frac{k_{sp}}{k_{zd}} \right\} \exp\{i(k_{sp}x + k_{zd}z - \omega t)\}, \\ \mathbf{H}_d &= E_0 \frac{\varepsilon_d}{k_{zd}} \left(\frac{\omega}{c}\right) \{0, 1, 0\} \exp\{i(k_{sp}x + k_{zd}z - \omega t)\} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Điều rất quan trọng là các plasmon bề mặt trong một hệ thống như vậy chỉ có thể có một phân cực (TM).



Hình 4.2. Plasmon bề mặt tại mặt phân cách "kim loại - điện môi" dọc theo trục x của hệ tọa độ Đề-các

Từ công thức (4.1) và (4.2) ta có vectơ sóng theo hướng ngang với mặt phân cách:

$$\begin{aligned} k_{zm} &= \sqrt{\varepsilon_m(\omega) \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_{sp}^2}, \\ k_{zd} &= \sqrt{\varepsilon_d(\omega) \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_{sp}^2} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Từ điều kiện liên tục của các thành phần tiếp tuyến của cường độ điện trường và từ trường, ta dễ dàng tìm được điều kiện (phương trình phân tán)

$$\frac{\varepsilon_m}{k_{zm}} + \frac{\varepsilon_d}{k_{zd}} = 0 \quad (4.4)$$

trong đó có sóng lan truyền không có nguồn.

Kết hợp (4.4) và (4.3), chúng ta có thể biểu diễn phương trình phân tán ở dạng tường minh:

$$k_x = k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m(\omega)\varepsilon_d(\omega)}{\varepsilon_m(\omega)+\varepsilon_d(\omega)}} \quad (4.5)$$

trong đó vector sóng dọc của plasmon bề mặt là hàm của tần số. Khi thỏa mãn phương trình phân tán (4.5), các thành phần của vector sóng theo phương vuông góc với biên có thể được viết dưới dạng:

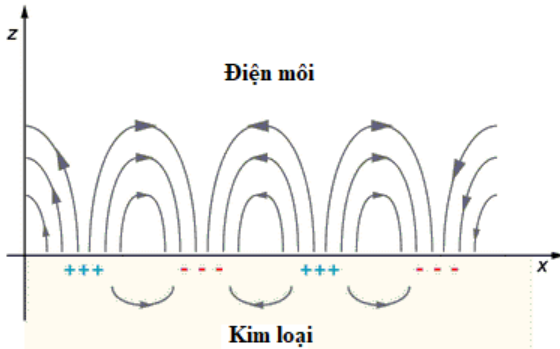
$$k_{j,z}^2 = \frac{\varepsilon_j^2}{\varepsilon_m + \varepsilon_d} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2, \quad j = m, d \quad (4.6)$$

Sau khi thu được các phương trình (4.5) và (4.6), chúng ta có thể xem xét các điều kiện cần phải thỏa mãn để sóng bề mặt cục bộ tồn tại. Để đơn giản, chúng ta sẽ giả định rằng chúng ta có thể bỏ qua các phần ảo của các hàm điện môi. Điều này có nghĩa là thành phần của vector sóng dọc theo giao diện phải là thực, nghĩa là, biểu thức dưới dấu căn bậc 2 trong (4.5) phải là số dương.

Mặt khác, chúng ta muốn tìm các sóng cục bộ gần bề mặt phân cách thì các thành phần của vector sóng pháp tuyến đối với bề mặt phải là phần ảo. Trong trường hợp này, có sự phân rã

theo cấp số nhân của các trường có khoảng cách từ mặt phân cách. Điều này chỉ có thể đạt được khi mẫu số trong (4.6) là số âm. Kết hợp các điều kiện này, chúng ta đi đến kết luận rằng các plasmon bề mặt cục bộ chỉ có thể tồn tại khi đồng thời thỏa mãn các điều kiện sau:

$$\begin{aligned} \epsilon_m(\omega)\epsilon_d(\omega) &< 0, \\ \epsilon_m(\omega) + \epsilon_d(\omega) &< 0. \end{aligned} \tag{4.7}$$



Hình 4.3. Plasmon bề mặt tại mặt phân cách "kim loại - điện môi" có các điện tích kết hợp

Định luật phân tán (4.5) tại mặt phân cách "kim loại - không khí" được trình bày trong hình 4.3. Từ hình này có thể thấy rằng trong trường hợp một kim loại có định luật phân tán Drude:

$$\epsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} \tag{4.8}$$

trong đó ω_{pl} là tần số plasma của kim loại khối, có biểu thức trong đơn vị SI là:

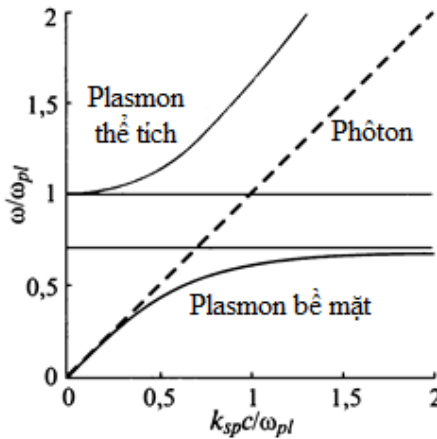
$$\omega_{pl} = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*}} \quad (4.9)$$

Với n là mật độ điện tích, e là điện tích của điện tử, m^* là khối lượng hiệu dụng của điện tử và ϵ là hằng số điện môi trong chân không. Đường cong của hệ số tán sắc Drude được biểu diễn trên hình 4.4. Ở giá trị các vectơ sóng nhỏ, các SPP thể hiện giống như các photon, nhưng khi k tăng, đường cong tán sắc bị uốn cong và đạt tới một giới hạn tiệm cận tới tần số plasma. Tần số plasmon bề mặt được cho bởi:

$$\omega_{sp} = \omega_{pl} / \sqrt{1 + \epsilon_d} \quad (4.10)$$

Trong trường hợp môi trường điện môi là không khí trên bề mặt kim loại, ta có:

$$\omega_{sp} = \omega_{pl} / \sqrt{2} \quad (4.11)$$



Hình 4.4. Đường cong tán sắc Drude

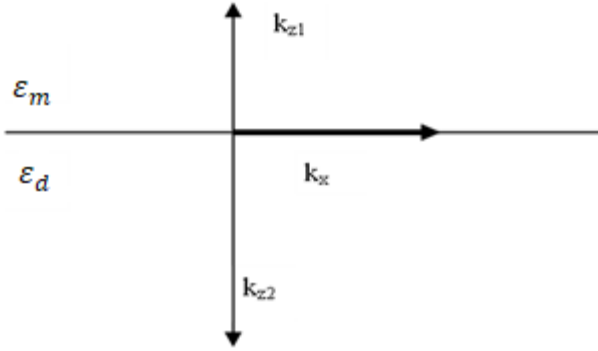
Từ công thức 4.5 và hình 4.4 ta thấy với cùng một tần số, giá trị vectơ sóng của plasmon k_{sp} lớn hơn so với giá trị vectơ sóng của photon. Do sự chênh lệch vectơ sóng này, sóng plasmon chỉ lan truyền trên bề mặt.

Tồn tại hai dạng dao động tự nhiên trong hệ. Một trong số đó là dao động với tần số $\omega > \omega_{pl}$ ($\epsilon(\omega) > 0$), trong đó giá trị vectơ sóng của plasmon $k_{sp} \rightarrow \infty$

$$\omega = ck_{sp} \sqrt{\frac{\epsilon_d + 1}{\epsilon_d}} \quad (4.12)$$

Thứ vị hơn là nhánh có $\omega < \omega_{sp} = \frac{\omega_{pl}}{\sqrt{\epsilon_d + 1}}$. Trên thực tế, nhánh này tương ứng với các plasmon bề mặt. Plasmon bề mặt có một số đặc tính quan trọng.

Đầu tiên, ở cùng một tần số, vectơ sóng của plasmon bề mặt lớn hơn vectơ sóng của một photon trong không gian tự do và do đó sự kích thích của plasmon bề mặt bởi các photon thông thường là không thể. Thứ hai, một plasmon bề mặt chỉ có thể tồn tại trong dải tần số mà hằng số điện môi của một trong các môi trường là âm, nghĩa là tại mặt phân cách "kim loại - điện môi". Và, cuối cùng, thuộc tính quan trọng nhất của plasmon bề mặt là khả năng cục bộ hóa mạnh mẽ của chúng gần bề mặt phân cách. Sự cục bộ hóa này phát sinh do thực tế trong vùng của các plasmon bề mặt $k_{sp} > \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_d}$ và các thành phần z của vectơ sóng (4.3) là các đại lượng ảo, do đó các trường giảm theo cấp số nhân với khoảng cách từ bề mặt phân cách. Chính sự cục bộ hóa này là cơ sở cho nhiều ứng dụng của plasmon bề mặt.



Hình 4.5. Minh họa các hình chiếu vectơ sóng của một sóng tại mặt phân cách giữa hai môi trường

Xét mặt phân cách giữa kim loại (ϵ_m) và điện môi (ϵ_d) ta có ϵ_d là phần thực và $\epsilon_d > 0$ và $\epsilon_m < 0$ (là điều kiện kim loại thỏa mãn). Sóng điện từ đi qua kim loại sẽ bị suy hao do các mất mát Ohmic và các tương tác giữa điện tử và lõi ion. Các hiệu ứng này cho thấy có một thành phần ảo của hàm điện môi. Hàm điện môi của kim loại được biểu diễn:

$$\epsilon_m = \epsilon_r + i\epsilon_i \quad (4.13)$$

trong đó ϵ_r là phần thực và ϵ_i là phần ảo.

Nói chung $|\epsilon_i| \gg |\epsilon_r|$, biểu thức của số sóng tại mặt phân cách của các plasmon được biểu diễn như sau:

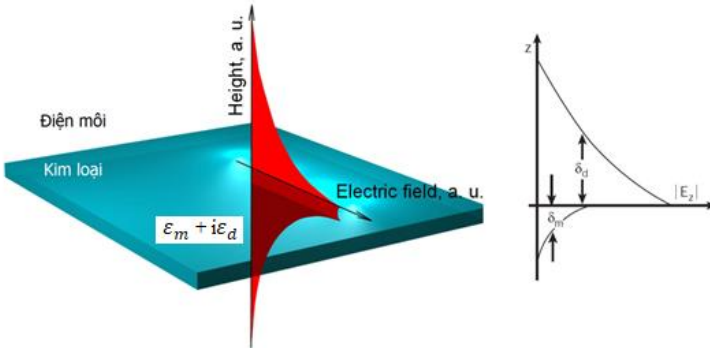
$$k_x = k'_x + ik''_x = \left[\frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_d}{\epsilon_r + \epsilon_d} \right)^{1/2} + i \left[\frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_d}{\epsilon_r + \epsilon_d} \right)^{3/2} \frac{\epsilon_i}{2\epsilon_r^2} \right] \right] \quad (4.14)$$

Biểu thức vectơ sóng sẽ cho chúng ta cái nhìn sâu sắc về các ý nghĩa vật lý của sóng điện từ trong kim loại như độ lớn

không gian của các plasmon và điều kiện để có sự kết hợp vectơ sóng tại mặt phân cách.

Đối với một sóng SPP lan truyền dọc theo một bề mặt kim loại, năng lượng của nó sẽ bị mất do sự hấp thụ của kim loại hoặc bị bức xạ vào không gian tự do. Tại một khoảng cách x , cường độ sóng plasmon giảm theo hệ số $\exp[-2k_x''x]$. Độ dài lan truyền plasmon được định nghĩa là khoảng cách mà sóng plasmon có cường độ giảm đi e lần, được cho bởi công thức:

$$L = \frac{1}{2k_x''} \tag{4.15}$$



Hình 4.6. Độ xuyên sâu của trường plasmon vào kim loại và điện môi [61]

Tương tự như vậy, điện trường giảm một cách nhanh chóng theo chiều vuông góc với bề mặt kim loại. Ở các tần số thấp, sự thâm nhập của SPP vào kim loại gần đúng với công thức độ xuyên sâu của một trường vào kim loại. Trong môi trường điện môi, trường sẽ giảm chậm hơn nhiều. Độ xuyên sâu của trường plasmon vào kim loại và điện môi có thể biểu diễn như sau (Hình 4.6):

$$z_i = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{|\varepsilon_r| + \varepsilon_d}{\varepsilon_i^2} \right) \quad (4.16)$$

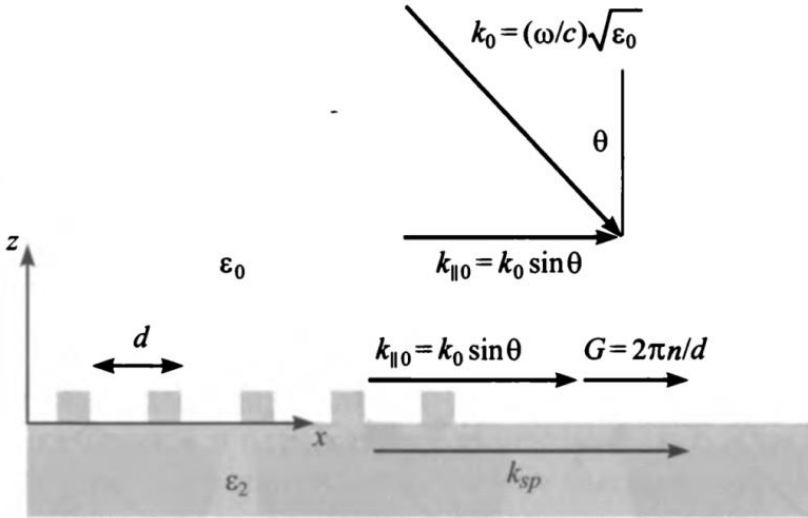
4.1.2. Kích thích plasmon bề mặt bằng cách tử nhiễu xạ

Plasmon bề mặt ở mặt phân cách kim loại - điện môi là sóng không bức xạ và do đó không thể bị kích thích trực tiếp bởi sóng ánh sáng truyền tự do trong môi trường trong suốt. Ở cùng tần số hoặc năng lượng, vectơ sóng (hoặc động lượng) của photon trong mặt phẳng của mặt phân cách không thể bằng vectơ sóng của plasmon bề mặt và do đó định luật bảo toàn động lượng - năng lượng không cho phép photon để truyền vào plasmon và ngược lại. Tuy nhiên, nếu tăng thành phần của xung lượng photon song song với bề mặt, thì có thể kích thích bề mặt plasmon.

Nếu sự giảm bớt bề mặt được điều biến theo hình sin với chu kỳ d (cách tử nhiễu xạ có rãnh song song với trục y) và biên độ biến thiên nhỏ so với bước sóng ánh sáng, thì do tương tác, vectơ sóng trong không gian với ε_2 tại hướng song song với bề mặt, $k_{\parallel 0} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_0} \sin\theta$ (θ - góc tới), được chuyển đổi thành một tập hợp các vectơ (hình 4.7):

$$k_{\parallel} = k_{\parallel 0} \pm G = k_{\parallel 0} \pm \frac{2\pi n}{d}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (4.17)$$

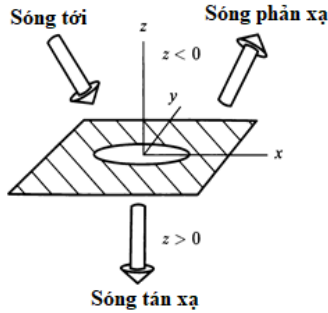
Sau đó, người ta có thể tìm thấy một giá trị của n sao cho điều kiện $k_{\parallel} = k_{sp}$ được hoàn thành, sự kích thích của plasmon bề mặt trở nên khả thi.



Hình 4.7. Sự kích thích của plasmon bề mặt bằng cách sử dụng cách tử trên bề mặt kim loại

4.2. TÍNH CHẤT QUANG HỌC CỦA LỖ TRÒN TRÊN MÀNG MỎNG LÝ TƯỞNG VÔ HẠN

Một số tác giả Meixner (1950), Andrejewski (1953), Nomura (1955) đã tìm được một giải pháp chính xác cho vấn đề nhiễu xạ sóng phẳng bởi một lỗ tròn trong một màn dẫn lý tưởng mỏng vô hạn. Các biểu thức phân tích đơn giản cho các trường gần một lỗ nhỏ trong hệ tọa độ Đề-các đã thu được trong nghiên cứu [73] của V.V. Klimov. Dạng hình học của bài toán được thể hiện trong hình 4.8.



Hình 4.8. Nhiễu xạ sóng phẳng bởi một lỗ tròn trên màng dẫn lý tưởng.

Trong trường hợp bình thường của sóng điện từ phẳng trên lỗ

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (4.18)$$

biểu thức của điện trường tán xạ phía sau màn hình gần đúng đầu tiên của lý thuyết nhiễu loạn bước sóng dài có thể được biểu diễn dưới dạng ($z > 0$):

$$\vec{E}_{tan} = \frac{ika}{3\pi} \left[[\vec{n}_z \vec{H}_0] \vec{A} + \frac{(\vec{H}_0 \vec{r}) [\vec{n}_z \vec{r}]}{r^2} \vec{B} \right], \quad (4.19)$$

$$\vec{E}_z = -\frac{ika}{3\pi r} [\vec{H}_0 \vec{r}]_z \vec{C}. \quad (4.20)$$

Trong đó \vec{H}_0 là từ trường trong mặt phẳng của màn không có lỗ trống, \vec{n}_z là vectơ đơn vị dọc theo trục z , \vec{E}_z và \vec{E}_{tan} lần lượt là thành phần của điện trường dọc theo trục z và trong mặt phẳng vuông góc.

Trong (4.19), (4.20) ta có:

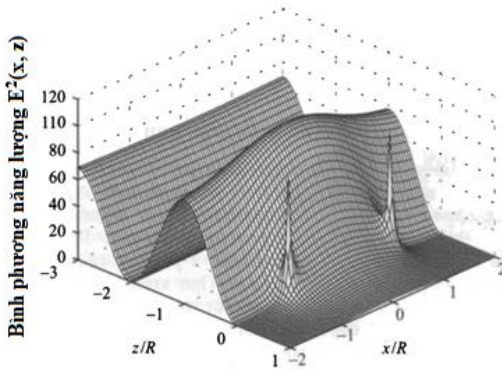
$$A = R^- \left(\frac{2a^2}{R^*} + 2 - \frac{z^2}{r^2} \right) + za \left(\frac{R^+}{r^2} - \frac{3}{a^2} \arctg \frac{1}{R^+} \right), \quad (4.21)$$

$$B = R^{-} \left(\frac{2z^2}{r^2} - \frac{2r^2 - z^2}{R^*} \right) + zR^+ a \left(\frac{1}{R^*} - \frac{2}{r^2} \right) + \frac{3zr^2R^+}{aR^*(1+R^+2)}, \quad (4.22)$$

$$C = \frac{2arR^+}{R^*(1+R^+2)} \quad (4.23)$$

$$R^* = [(R^2 - a^2)^2 + 4a^2z^2]^{1/2}; R^{\pm} = \left[\frac{R^* \pm (R^2 - a^2)}{2a^2} \right]^{1/2}$$

$$r^2 = x^2 + y^2; R^2 = r^2 + z^2. \quad (4.24)$$



Hình 4.9. Phân bố cường độ điện trường

Trong hình 4.9 cho thấy sự phân bố cường độ của điện từ trường gần lỗ trống trong trường hợp phân cực tròn của sóng tới thông thường. Sóng đi về bên trái, nơi có sóng dừng với cực đại ở phía trước lỗ. Cực đại nhọn xảy ra trên các cạnh sắc của lỗ. Từ hình này có thể thấy rằng cấu trúc của trường khá phức tạp: gần các cạnh của khẩu độ có các cực đại trường, các điểm này biến mất khi màn hình di chuyển ra xa. Điều quan tâm đặc biệt là trường cực đại, xuất hiện tại cực âm của sóng dừng (phía trước lỗ) [5]. Cấu trúc trường như vậy sẽ có ảnh hưởng đáng kể đến cả

sự phát huỳnh quang của phân tử nằm gần lỗ trống và sự chuyển động của các nguyên tử và phân tử (bẫy nguyên tử và thiết bị quét nano).

Ở những khoảng cách lớn từ màn hình ($a \ll R \ll \lambda$) điện trường (4.19) và (4.20) được biểu diễn bằng công thức

$$\vec{E} = \frac{2a^3 ik}{3\pi R^3} [\vec{RH}_0] \quad (4.25)$$

và tương tự như trường của một lưỡng cực từ với thời điểm

$$\vec{M} = -\frac{2a^3}{3\pi} \vec{H}_0 \quad (4.26)$$

Trong vùng xa (vùng bức xạ, $R \gg \lambda$) điện trường và từ trường cũng bằng trường của lưỡng cực từ (4.26).

Biết các trường trong vùng xa, có thể tính được tổng công suất của bức xạ đi qua lỗ. Tỷ số giữa công suất này với công suất sự cố trên lỗ xác định phương truyền T của lỗ

$$T = \frac{R^2 \int I_{sca}(\Omega) d\Omega}{SI_0}, \quad (4.27)$$

Trong đó $I_{sca}(\Omega)$ – dòng năng lượng tiêu tán về phía Ω , I_0 – dòng năng lượng tới lỗ, $S = \pi a^2$ – diện tích lỗ.

Trong trường hợp tới bình thường của sóng phẳng trên một lỗ, hệ số truyền qua được biểu diễn bằng công thức [102]:

$$T = \frac{64}{27\pi^2} (ka)^4 \propto \left(\frac{a}{\lambda}\right)^4 \quad (4.28)$$

Hệ số $(a/\lambda_0)^4$ dẫn đến sự suy yếu rất mạnh của sự truyền ánh sáng qua các lỗ nhỏ. Tính chất tương tự xảy ra trong lý thuyết Rayleigh về sự tán xạ ánh sáng bởi các hạt nhỏ. Công

thức (4.28) có giá trị đối với tần suất bức xạ bình thường của bất kỳ phân cực nào. Ở góc tới xiên, trường truyền trong vùng xa là sự chồng chất của trường các lưỡng cực điện và từ. Trong trường hợp này, hệ số truyền sóng phụ thuộc vào sự phân cực của bức xạ tới.

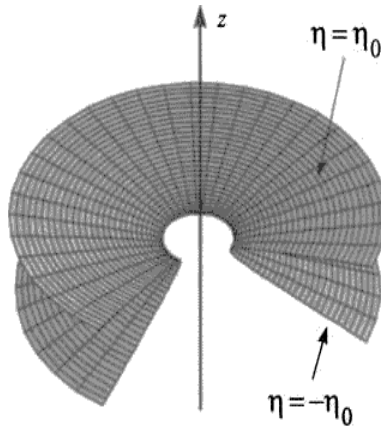
4.3. TÍNH CHẤT QUANG HỌC CỦA LỖ TRÒN TRÊN MÀNG MỎNG HỮU HẠN

Lý thuyết Bethe-Bowkamp về nhiễu xạ khẩu độ dựa trên hai giả thiết. Độ dày của màn hình dẫn điện được coi là mỏng vô hạn và độ dẫn điện của nó lớn vô cùng, điều này làm cho màn hình mờ đục. Có thể xem xét các tấm chắn có độ dày hữu hạn trong khuôn khổ của cả phương pháp bán phân tích và phương pháp số. Trong trường hợp này, cần xem xét hai chế độ, tùy thuộc vào sóng lan truyền có thể tồn tại trong lỗ hay không. Lý thuyết Bethe-Bowkamp ít nhiều có thể áp dụng trong trường hợp không có sóng lan truyền bên trong lỗ [74-76]. Trong trường hợp lỗ tròn có đường kính d trong màn chắn dẫn điện lý tưởng, điều kiện này được đáp ứng tại $d \leq 0,3\lambda_0$. Trong trường hợp này, hệ số truyền qua giảm theo cấp số nhân khi tăng độ dày của màng h . Tính chất này là trường hợp điển hình trong quá trình nghiên cứu hàm năng lượng. Đối với các lỗ trống có thể tồn tại các sóng lan truyền (với nhiều bản chất khác nhau), những kết luận này không thể áp dụng được và độ truyền qua có thể cao hơn nhiều. Các ví dụ đã biết về loại lỗ ống dẫn sóng này là các lỗ có bán kính lớn hơn bán kính ngưỡng, một khe một chiều trong đó các chế độ TEM tồn tại ở bất kỳ bước sóng nào như: lỗ

hình vòng và lỗ hình chữ C, lỗ hình chữ nhật có kích thước 75 nm x 225 nm [1], lỗ hình nón, lỗ vuông [30], lỗ tròn kép...

Khi xem xét các đặc tính quang học của lỗ, ngoài độ dày hữu hạn của màng chắn, độ dẫn điện cuối cùng của nó cũng cần được tính đến. Đối với màng mỏng, màn hình không mờ hoàn toàn và do đó lý thuyết Bethe-Bowkamp lại không được áp dụng. Mặt khác, màng dày về mặt quang học trở nên mờ đục nếu độ dày h của chúng lớn hơn độ dày lớp màng vài lần. Mặt khác, trong các lỗ như vậy có thể tồn tại các plasmon cục bộ, dẫn đến hệ số truyền dẫn tăng lên đáng kể [30, 77-80].

Plasmon định vị trong lỗ nano



Hình 4.10. Màng hình hypebol. Mặt trên và mặt dưới được mô tả bởi điều kiện $\eta = \pm\eta_0$ trong hệ tọa độ của một hình cầu phẳng.

Khi các tính chất quang học của một lỗ trên màng kim loại được trình bày, thật thú vị khi có được mô tả về các chế độ plasmon trong dạng hình học này, vì plasmon có thể làm tăng

đáng kể sự truyền ánh sáng qua các lỗ micro. Trong trường hợp có một lỗ nhỏ trên màng kim loại đủ mỏng, người ta có thể sử dụng phép tính gần đúng để tìm tất cả các chế độ plasmon. Vì vậy, một màng hình hyperbol được coi là một mô hình của màng có lỗ tròn (Hình 4.10).

Để tìm các chế độ plasmon trong hình học này, chúng ta sử dụng hệ tọa độ $0 < \xi < \infty, -1 < \eta < 1, 0 < \varphi < 2\pi$ của một ellip. Tọa độ của hệ này được biểu thị dưới dạng tọa độ Đề các như sau:

$$\begin{aligned} z &= f\xi\eta; x = f\cos\varphi\sqrt{(\xi^2 + 1)(1 - \eta^2)}; \\ y &= f\sin\varphi\sqrt{(\xi^2 + 1)(1 - \eta^2)} \end{aligned} \quad (4.29)$$

trong đó f là tiêu cự của ellip. Bán kính lỗ a được xác định bởi công thức:

$$a = f\sqrt{1 - \eta_0^2} \quad (4.30)$$

trong đó tham số $\eta = \pm \eta_0$ đặc trưng cho bề mặt hyperbol của màn hình có lỗ. η_0 nhỏ tương ứng với màng mỏng, $\eta_0 \sim 1$ - tương ứng với màng dày.

Trong hệ tọa độ này, một nghiệm tùy ý của phương trình Laplace thỏa mãn các điều kiện biên trên bề mặt của hyperbol có thể được viết dưới dạng chồng chất

$$\begin{aligned} \Phi(\xi, \eta, \varphi) &= \sum_m \Phi^m(\xi, \eta) \exp(im\varphi) \\ \Phi^m(\xi, \eta) &= \oint dv A^m(v) \Phi_{\pm}^m(\eta, v) [P_v^m(i\xi) \mp P_v^m(-i\xi)] \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$\Phi_{\pm}^m(\eta, \nu) = \begin{cases} [P_{\nu}^m(\eta_0) \pm P_{\nu}^m(-\eta_0)]P_{\nu}^m(\eta), & 1 > \eta > \eta_0, \\ P_{\nu}^m(\eta_0)[P_{\nu}^m(\eta) \pm P_{\nu}^m(-\eta)], & \eta_0 > \eta > -\eta_0, \\ \pm [P_{\nu}^m(\eta_0) \pm P_{\nu}^m(-\eta_0)]P_{\nu}^m(-\eta), & -\eta_0 > \eta > -1, \end{cases}$$

Trong đó $A^m(\nu)$ - biên độ của chế độ plasmon, $P_{\nu}^m(x)$ - là hàm Legendre được kết hợp (chỉ số siêu m sẽ được bỏ qua bên dưới để đơn giản hóa) và việc tích hợp được thực hiện dọc theo một đường bao trong phức mặt phẳng ν , cung cấp các thuộc tính cần thiết của bài toán. Để thỏa mãn điều kiện ta lấy đường bao này ở dạng $\nu = -1,2 + it, 0 < t < \infty$, trong đó tham số không thứ nguyên t tương tự như số bán kính. Dấu \pm tương ứng với tính chẵn lẻ của điện thế plasmon so với phản xạ trong mặt phẳng xy .

Yêu cầu về tính liên tục của điện thế và thành phần pháp tuyến của cảm ứng điện dẫn đến thực tế là đối với mỗi ν có một giá trị của hằng số điện môi tại đó cộng hưởng plasmon xảy ra trong hệ

$$\varepsilon_{plasmon}(\omega) = \frac{P'_{-1/2+it}(\eta_0)[P_{-1/2+it}(\eta_0) \pm P_{-1/2+it}(-\eta_0)]}{P_{-1/2+it}(\eta_0)[P'_{-1/2+it}(\eta_0) \mp P'_{-1/2+it}(-\eta_0)]} \quad (4.32)$$

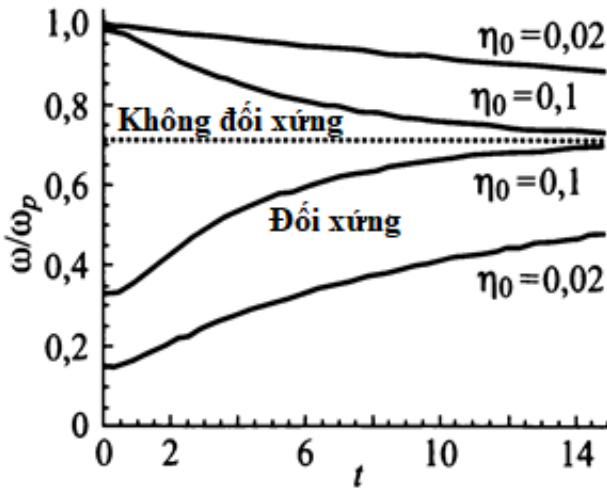
Các chế độ (4.21) tương ứng với các giá trị này của hằng số điện môi.

Trong hình 4.11 cho thấy các đường cong phân tán của các chế độ đối xứng và không đối xứng đối với mặt phẳng của màng có độ dày khác nhau. Khi xây dựng các đồ thị này, người ta giả

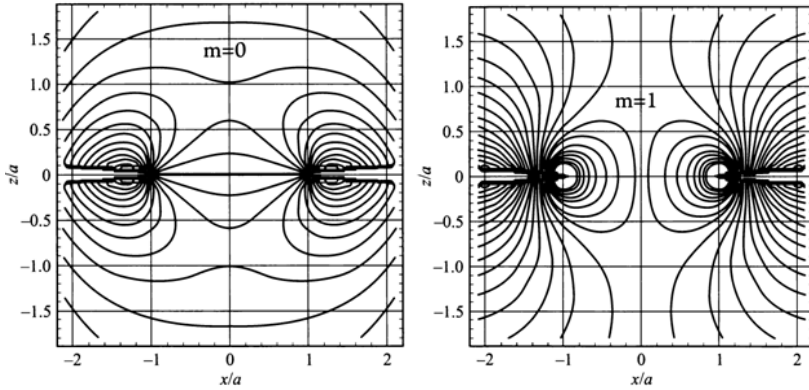
định rằng vật liệu tạo ra màng tuân theo định luật phân tán Drude:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2}. \tag{4.33}$$

Từ các số liệu này có thể thấy rằng ở các giá trị nhỏ của t có một khoảng trống, trong khi ở t lớn, các giá trị của tất cả các tần số plasmon có xu hướng bằng tần số của plasmon bề mặt ($\epsilon = -1, \omega/\omega_{pl} = \sqrt{2}/2$).



Hình 4.11. Đường cong tán sắc $\omega(t)$ của chế độ plasmon đối xứng và phân đối xứng với $t = 0$ tại $\eta_0 = 0,1$ và $0,02$



Hình 4.12. Các đường mức của thế năng của chế độ đối xứng ($m = 0$) (a) và chế độ không đối xứng ($m = 1$) (b) đối với $t = 2$

Trong hình 4.12 cho thấy cấu trúc của điện thế ở chế độ đối xứng ($m = 0$) (a) và chế độ không đối xứng ($m = 1$) (b) đối với $t = 2$. Từ những hình này có thể thấy rằng điện trường (vuông góc với các đường mức điện thế) của plasmon đối xứng (a) hướng chủ yếu vuông góc với bề mặt, trong khi cường độ điện trường của plasmon không đối xứng (b) hướng chủ yếu dọc theo màng. Rõ ràng, các plasmon phản đối xứng sẽ đóng vai trò chính trong việc truyền ánh sáng tới thông thường, trong đó cường độ điện trường song song với màng.

Để nghiên cứu quá trình truyền ánh sáng qua một lỗ như vậy, cần phải biết giá trị của mômen lưỡng cực hiệu dụng của chế độ plasmon lỗ. Trong trường hợp của lý thuyết Bethe-Boukamp, lỗ trống có thể được đặc trưng bởi mômen lưỡng cực từ hiệu dụng (4.26), tỷ lệ với số sóng $k = \omega/c$. Trong giới hạn phép gần đúng ($ka \rightarrow 0$) mômen từ Bethe-Bowkamp (4.26)

bằng 0, nhưng đối với màng có độ dày hữu hạn, mômen lưỡng cực điện phát sinh khác 0, giá trị của mômen này được mô tả bằng công thức:

$$\mathbf{d} = \int d^2S \sigma(\mathbf{r}(S)) \mathbf{r}(S), \quad (4.34)$$

Trong đó $\sigma_n(\mathbf{r}(S)) = \frac{\epsilon_n - 1}{4\pi} \frac{\partial \Phi_n}{\partial \eta} \Big|_{\eta = \eta_0}$ - mật độ điện tích bề mặt và sự tích hợp được thực hiện trên bề mặt của màng.

Thay biểu thức (4.31) cho thế của chế độ plasmon trong vùng $-\eta_0 > \eta > \eta_0$ vào (4.34), người ta có thể tìm thấy giá trị của mômen lưỡng cực của các chế độ khác nhau. Đặc biệt, đối với chế độ đối xứng ($m = 0$), chúng ta thu được

$$|\mathbf{d}| \sim \eta_0 \frac{(t^2 + 1/4)}{|\Gamma(5/4 + it)|^2} (\rho^*)^{3/2} \quad (4.35)$$

Ước tính mômen lưỡng cực của chế độ không đối xứng đầu tiên ($m = 1$) cho một biểu thức tương tự

$$|\mathbf{d}| \sim \eta_0 \frac{(t^2 + 1/4)}{|\Gamma(5/4 + it)|^2} (\rho^*)^{3/2} \quad (4.36)$$

Trong công thức (4.35), (4.36) $\rho^* = \lambda/a$ - tham số ngưỡng trong bài toán gần như tĩnh điện, phát sinh do sự suy giảm điện thế plasmon khi tích phân trên diện tích lỗ.

Trong trường hợp này, mômen lưỡng cực của chế độ đối xứng ($m = 0$) hướng vuông góc với mặt phẳng của màng và lưỡng cực của chế độ với $m = 1$ song song với mặt phẳng của màng.

Tất nhiên, bài toán gần như tĩnh (4.32) có phạm vi áp dụng khá hạn chế, vì ở một số khoảng cách từ trực, cần phải tính đến

các ảnh hưởng liên quan đến sự chậm phát triển và với các chế độ plasmon lan truyền. Tuy nhiên, mô tả về sự phân bố trường gần lỗ bằng cách sử dụng (4.31) có vẻ khá đúng. Hơn nữa, các kết quả (4.35), (4.36) phân kỳ trong xấp xỉ gần như tĩnh $\rho^* = \lambda/a \rightarrow \infty$ chỉ ra rằng mômen lưỡng cực lớn và có thể cung cấp sự truyền ánh sáng hiệu quả từ mặt này sang mặt kia .

Các mô phỏng số được thực hiện trong các nghiên cứu cũng xác nhận khả năng kích thích loại cộng hưởng plasmon này trong một hình học tương tự như trong Hình 4.9.

Plasmon bề mặt định vị và sự truyền ánh sáng qua lỗ

Như đã lưu ý trước đó, khi thảo luận về các điều kiện để áp dụng lý thuyết Bethe-Boukamp, ngay cả đối với một màng kim loại dày (và không trong suốt) về mặt quang học, người ta nên tính đến độ dẫn điện hữu hạn của một kim loại thực, dẫn đến sự xuất hiện của cả hai plasmon cư trú gần lỗ và lan truyền dọc theo bề mặt. Theo lý thuyết được trình bày trong phần trước, không có ranh giới rõ ràng giữa các plasmon này (cực bộ hóa mạnh hơn tương ứng với $t \rightarrow 0$, cực bộ hóa yếu hơn, tức là plasmon bề mặt với $\omega = \omega_{pl}/\sqrt{2}$, tương ứng với $t \rightarrow \infty$). Đặc biệt, từ hình 4.12 có thể thấy rằng plasmon bề mặt tập trung trong vùng có bán kính $r > 1,5a$, trong đó a – bán kính hình học của lỗ.

Sự kích thích của các plasmon cực bộ trong lỗ nano trên màng kim loại có thể ảnh hưởng đến hệ số truyền qua $T(\lambda)$. Nguyên nhân là do sự thâm nhập của các trường vào kim loại

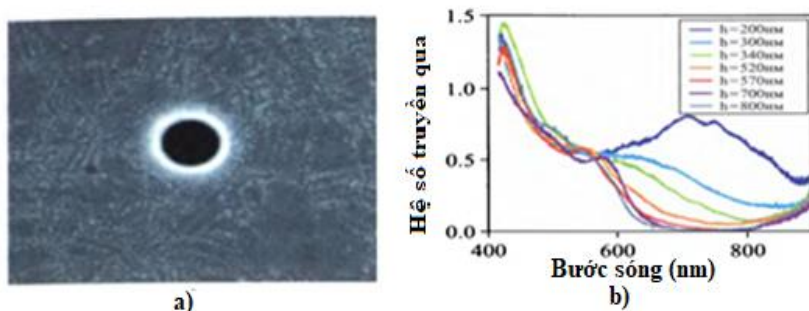
dẫn đến sự gia tăng hiệu quả bán kính của lỗ (Hình 4.13). Điều này dẫn đến sự gia tăng đáng kể bước sóng ngưỡng, tại đó không có chế độ dẫn sóng nào trong lỗ, so với bước sóng được tính toán từ các thông số hình học của lỗ.

Các nghiên cứu phân tích và số học đã chỉ ra (Hình 4.13) rằng sự tồn tại của plasmon dẫn đến sự gia tăng bước sóng giới hạn λ_{max} lên 40% [35], điều này rất quan trọng khi xem xét các lỗ có đường kính chỉ nhỏ hơn một chút so với bước sóng giới hạn được tính từ hình học. Hơn nữa, một nghiên cứu lý thuyết về vấn đề truyền ánh sáng qua một lỗ tròn trên màng kim loại được mô tả bởi định luật Drude (4.33) cho thấy rằng các chế độ lan truyền tồn tại ở tần số dưới tần số plasmon đối với bất kỳ kích thước lỗ nào [81]. Ảnh hưởng của các chế độ này đến sự truyền động của lỗ vẫn chưa được xác nhận bằng thực nghiệm.

Hệ quả quan trọng thứ hai của bản chất plasmonic của sự truyền ánh sáng qua các lỗ nano là sự phụ thuộc cộng hưởng của đường truyền vào kích thước, dạng hình học của lỗ và vào bước sóng của bức xạ tới. Sự tăng cường hệ số truyền qua của ánh sáng có liên quan đến sự tăng cường cộng hưởng đáng kể của điện trường trong vùng cộng hưởng plasmon.

Chỉ gần đây, nhờ những tiến bộ trong công nghệ nano, người ta mới có thể tạo ra một lỗ trên màng kim loại lơ lửng tự do, tức là màng không có bất kỳ chất nền điện môi nào để khảo sát các đặc tính của plasmonic (Hình 4.13) [77-78]. Đối với một màng tương đối mỏng, nhưng chưa trong suốt, trong trường hợp truyền ánh sáng đáng chú ý bởi lỗ trống, cực đại được tìm thấy

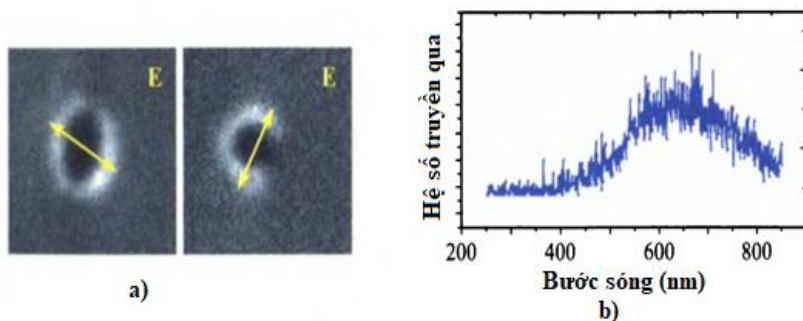
trong quang phổ ở độ dày 200 nm của nó (Hình 4.13 b), điều này được giải thích bằng cách sử dụng một plasmon cục bộ. Hệ số truyền cực đại ở bước sóng khoảng 700 nm với độ dày màng 200 nm là do các plasmon bề mặt cục bộ hóa. Hơn nữa, trong các thí nghiệm tương tự, cấu trúc không gian và các đặc điểm quang phổ của một plasmon như vậy đã được khảo sát bằng cách sử dụng sự kích thích của plasmon này bởi một chùm điện tử năng lượng cao.



Hình 4.13. Sự truyền ánh sáng qua một lỗ nano hình tròn trên màng bạc Ag dày về mặt quang học lơ lửng tự do: a - Hình ảnh SEM của một lỗ đơn trên màng bạc Ag; b - quang phổ truyền qua của lỗ có đường kính 270 nm ở các độ dày màng khác nhau [77]

Trong hình 4.13 a cho thấy sự phân bố không gian của bức xạ quang trong vùng lỗ trống, được kích thích bởi chùm điện tử khi đo các thành phần của bức xạ có phân cực khác nhau. Từ hình này có thể thấy rằng bức xạ cực đại luôn ở những điểm của lỗ mà bề mặt của nó vuông góc với vectơ điện trường. Thực tế này hoàn toàn phù hợp với cấu trúc của chế độ plasmon với $m = 1$. Trong hình 4.14 b cho thấy phổ của bức xạ được hiển thị trong

hình 4.13 a, phù hợp với sự phụ thuộc của hệ số truyền qua $T(\lambda)$ vào bước sóng. Trường hợp này khẳng định bản chất plasmonic có tác động mạnh mẽ lên hiệu ứng truyền ánh sáng qua các lỗ đặc biệt.



Hình 4.14. Bức xạ của lỗ trống khi nó được chiếu bằng chùm điện từ: a - hình ảnh cực quang khi quan sát các thành phần bức xạ phân cực khác nhau; b - phổ bức xạ tương ứng [77]

4.4. HIỆU ỨNG TRUYỀN ÁNH SÁNG BẤT THƯỜNG QUA CẢM BIẾN MICRO

4.4.1. Hiệu ứng truyền ánh sáng bất thường qua cảm biến micro

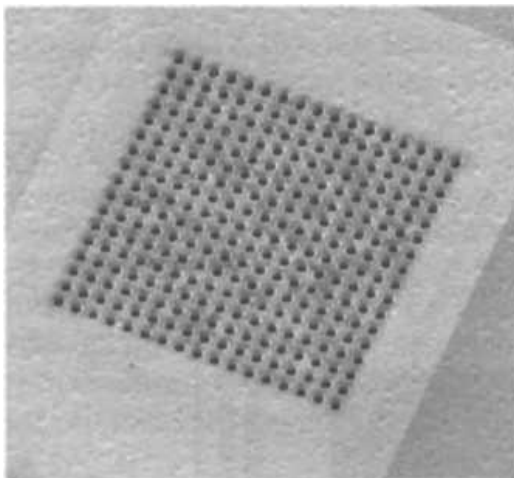
Sự truyền ánh sáng qua cấu trúc micro/nano có thể tăng đáng kể nếu ánh sáng truyền qua toàn bộ cấu trúc micro/nano có tính chu kỳ so với chỉ truyền qua một lỗ đơn trong cấu trúc micro/nano đó (Hình 4.15). Cấu trúc micro/nano có tính chu kỳ trên bề mặt làm tăng sự tương tác giữa các plasmon ánh sáng và bề mặt. Các plasmon bề mặt có thể bị kích thích trong mạng tinh thể của cấu trúc micro/nano, dẫn đến sự gia tăng trường trên bề

mặt màng kim loại. Sau khi đường hầm của trường được khuếch đại này xuyên qua các lỗ micro/nano, plasmon bề mặt được chuyển đổi ngược lại thành các trường bức xạ. Cũng như trong trường hợp ánh sáng truyền qua một lỗ đơn trên một bề mặt nhẵn, sự truyền ánh sáng qua một mạng lỗ được định vị thường xuyên xảy ra qua đường hầm, dẫn đến sự giảm theo cấp số nhân của hệ số truyền qua đối với độ dày của màng. Tuy nhiên, nếu độ dày màng xếp theo từng lớp, thì các plasmon bề mặt sẽ tương tác ở mặt trước và mặt sau của màng kim loại. Tương tác này sẽ dẫn đến sự cộng hưởng plasmon bề mặt nếu các lớp tiếp xúc với màng kim loại là chất điện môi.

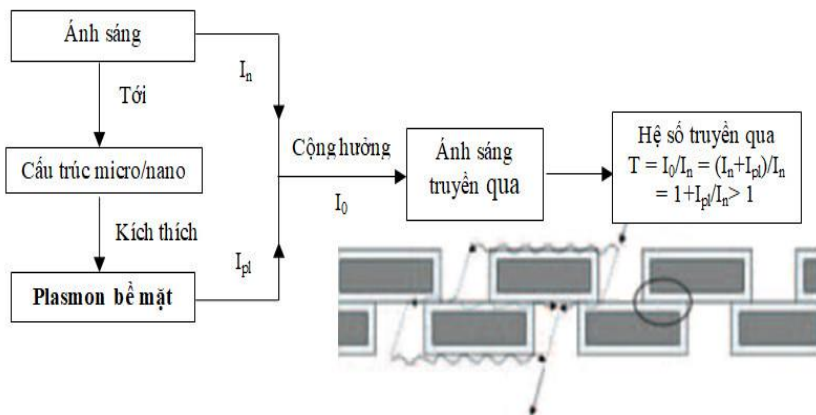
Đối với mỗi cấu trúc micro/nano xác định, việc kích thích sóng plasmon bề mặt chỉ có thể xảy ra ở một số bước sóng nhất định của chùm tia tới, do kết quả của phổ truyền qua $T(\lambda_0)$ có cấu trúc được xác định rõ trong đó các cực đại tương ứng với trường hợp kích thích plasmon bề mặt [5]. Điều quan trọng cần lưu ý là tại các bước sóng cộng hưởng này, hệ số truyền qua (được định nghĩa là tỷ lệ của năng lượng ánh sáng tới lỗ so với năng lượng ánh sáng truyền qua nó) có thể lớn hơn 1 (Hình 4.16)

$$T = \frac{I_0}{I_n} = \frac{I_n + I_{pl}}{I_n} = 1 + \frac{I_{pl}}{I_n} > 1 \quad (4.37)$$

trong đó I_n - là thông lượng ánh sáng tới, I_0 - là thông lượng ánh sáng truyền qua, I_{pl} - là thông lượng kích thích của các plasmon bề mặt.

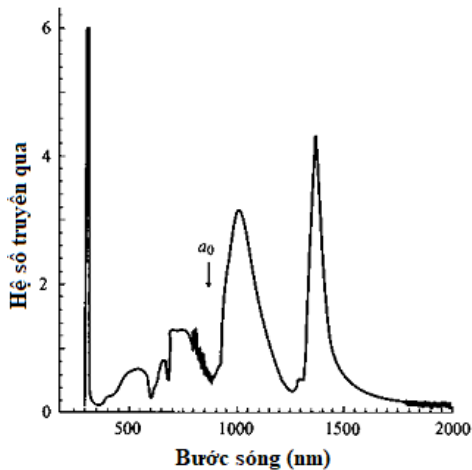


Hình 4.15. Ảnh SEM của các lỗ nano trên màng vàng được phủ trên đế thạch anh. Độ dày màng 300 nm, đường kính của các lỗ là 200 nm, chu kỳ của mạng vuông là 600 nm [82]



Hình 4.16. Sơ đồ biểu diễn hiệu ứng truyền ánh sáng bất thường qua cấu trúc micro/nano

Điều này có nghĩa ánh sáng truyền qua mạng lỗ micro/nano nhiều hơn ánh sáng tới. Trong điều kiện vật lý bình thường hiện tượng này là một nghịch lý, nhưng ánh sáng xuyên qua lỗ dưới sự tương tác của các plasmon bề mặt, được định vị trên toàn bộ bề mặt của màng đã làm tăng hiệu quả cường độ ánh sáng xuyên qua lỗ. Nếu chúng ta xem xét tỷ lệ năng lượng đi qua tất cả các lỗ đối với năng lượng trên toàn bộ màng, thì dĩ nhiên tỷ lệ này sẽ luôn nhỏ hơn 1. Do đó, hiệu ứng này được gọi là hiệu ứng truyền ánh sáng bất thường (Extraordinary optical transmission - EOT) qua mạng lưới micro/nano. Như một ví dụ trong hình 4.17 cho thấy phổ truyền qua của ánh sáng xảy ra trên một màng bạc dày 200 nm với các lỗ nano đường kính 150 nm nằm trên một mạng vuông chu kỳ $a_0 = 900$ nm có hệ số truyền qua lớn hơn 1.

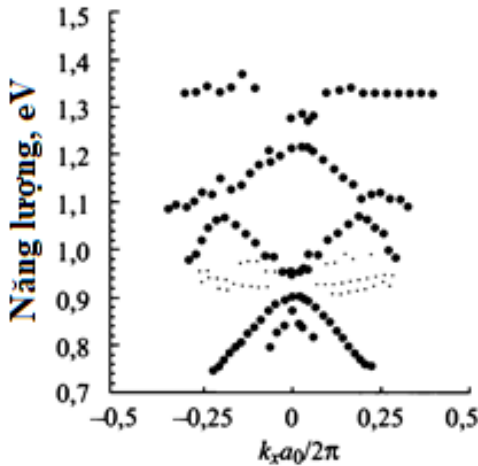


Hình 4.17. Phổ truyền qua của ánh sáng qua mạng lưới nano có đường kính lỗ 150 nm; chu kỳ mạng $a_0 = 900$ nm trên màng bạc Ag có độ dày 200 nm [82]

Dựa trên quang phổ truyền qua của ánh sáng qua mạng lưới nano ở hình 4.17 ta chỉ quan sát được đỉnh nhọn trong vùng tử ngoại đối với màng rất mỏng, ngoài ra quang phổ còn chứa một số đỉnh khá rộng, hai trong số đó nằm ở bước sóng dài hơn chu kỳ của mạng tinh thể vuông a_0 . Rõ ràng, chúng ta không thể giải thích được nguồn gốc của các cực đại này và hệ số truyền qua lỗ có thể lớn hơn 1, nếu không có sự tham gia của các plasmon bề mặt trong quá trình truyền ánh sáng [82]. Mặt khác, việc sử dụng khái niệm plasmon bề mặt giúp dễ dàng giải thích sự truyền qua bất thường của ánh sáng: ánh sáng rơi trên vùng mờ của màng được truyền tới lỗ bằng sóng bề mặt, sau đó nó có thể đi xuyên qua lỗ.

Để chứng minh bằng thực nghiệm một cách chính xác hệ số truyền qua bất thường của ánh sáng là rất khó khăn do các vấn đề về chuẩn hóa, vì hệ số truyền qua theo lý thuyết Bethe-Boukamp tỉ lệ với bán kính lỗ ($\sim a^4$).

Việc nghiên cứu sự phụ thuộc của vị trí cực đại quang phổ vào góc tới của bức xạ giúp tìm ra quy luật tán sắc của các plasmon bề mặt tham gia vào quá trình truyền ánh sáng. Ví dụ về quy luật tán sắc đó được xác định bằng thực nghiệm, miêu tả trên hình 4.18. Hình này cho thấy rõ ràng các vùng giảm, tức là, các phần của đường cong tán sắc dịch chuyển bởi vectơ mạng tinh thể biến thiên $G = 2\pi/a_0$.



Hình 4.18. Đường cong tán sắc của các plasmon bề mặt dọc theo phương (0,1) (dọc theo trục x) thu được từ quang phổ truyền qua ở các góc tới khác nhau của ánh sáng (điểm đậm) [82]

Giao điểm của các đường cong tán sắc trong hình 4.18 với trục $k_x = 0$ xác định năng lượng và bước sóng mà tại đó xảy ra quá trình kích thích các plasmon bề mặt ở góc tới bình thường và đó là vị trí của các đỉnh trong hình 4.17.

Như thế, cấu trúc phổ truyền qua $T(\lambda)$ có thể được giải thích, nếu giả sử rằng điều kiện phù hợp pha có dạng:

$$\vec{k}_{sp} = \vec{k} \pm \frac{2\pi i}{a_0} \vec{i}_x \pm \frac{2\pi j}{a_0} \vec{j}_y \quad (4.38)$$

trong đó: \vec{k}_{sp} – vectơ sóng dọc của plasmon bề mặt, \vec{k} – thành phần tiếp tuyến của vectơ sóng ánh sáng tới, \vec{i}_x, \vec{j}_y – vectơ đơn vị theo hướng x và y, i, j – số nguyên.

Vectơ sóng dọc của plasmon bề mặt có dạng:

$$\vec{k}_{sp} = \vec{k}_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (4.39)$$

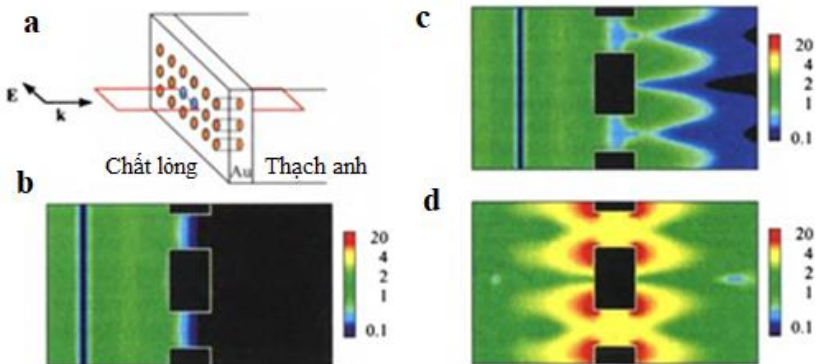
và theo công thức (4.38), dễ dàng chứng minh được rằng cực đại của phổ truyền qua đạt được tại bước sóng [81]:

$$\lambda_{sp}(i, j) = \frac{n_{sp} a_0}{\sqrt{i^2 + j^2}} = a_0 \frac{1}{\sqrt{i^2 + j^2}} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (4.40)$$

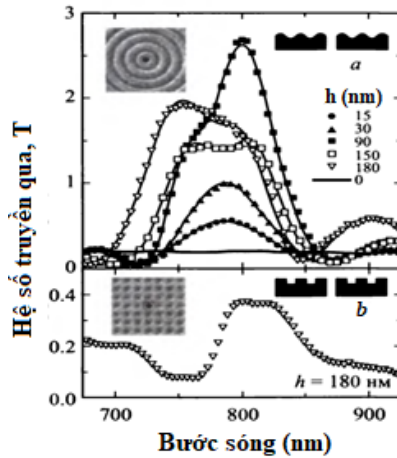
trong đó: $n_{sp} = \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}$ – hệ số khúc xạ hiệu ứng của plasmon bề mặt ở công thức (4.39). Biểu thức đơn giản (4.40) thường đóng vai trò phép tính gần đúng đầu tiên khi đánh giá các điều kiện cộng hưởng.

Mô tả chính xác hơn về sự truyền ánh sáng bất thường qua một loạt các lỗ micro/nano có thể được thực hiện bằng phương pháp mô phỏng số. Trong hình 4.19 cho thấy sự phân bố của biên độ điện trường trong mặt cắt ngang của một mạng các lỗ tròn, trên đó có sóng phẳng tới từ bên trái. Hình này cho thấy ba trường hợp khác nhau. Trong trường hợp (b) ($\epsilon_s = 2,31$, $\epsilon_L = 1,0$, $\lambda = 1100$ nm) không có sự cộng hưởng đối xứng giữa ánh sáng và plasmon và do đó hệ số truyền qua nhỏ (hệ số truyền qua $T = 0,005\%$), trong trường hợp (c) ($\epsilon_s = 2,31$, $\epsilon_L = 1,0$, $\lambda = 957$ nm) ánh sáng tương tác cộng hưởng plasmon tại mặt phân cách giữa màng vàng và đế thạch anh trong môi trường không đối xứng thì hệ số truyền qua $T = 0,5\%$ và cuối cùng, trong trường hợp (d) ($\epsilon_s = 2,31$, $\epsilon_L = 2,31$, $\lambda = 966$ nm) ánh sáng tương tác cộng hưởng plasmon trên cả hai mặt của màng trong môi trường đối

xúng, với các plasmon bề mặt ở cả hai mặt của màng hệ số truyền qua lớn hơn nhiều $T = 20\%$. So sánh hình 4.19 c với hình 4.19 b cho thấy sự tương tác của ánh sáng với một plasmon bề mặt dẫn đến sự gia tăng điện trường ở mặt sau (bên phải) của màng. Khi tính chất điện môi của môi trường ở cả hai mặt tiếp giáp với màng như nhau (Hình 4.19 d), các plasmon bề mặt ở cả hai mặt cộng hưởng và cường độ trường tăng lên đáng kể so với trường hợp không đối xứng (c). Đỗi lại, sự tăng cường trường này dẫn đến sự gia tăng đáng kể hệ số truyền qua (lên đến 20%). Cần lưu ý rằng năng lượng dự trữ của trường chủ yếu nằm ở bề mặt ngoài của màng, tức là ở các plasmon bề mặt. Do đó, lỗ có thể được coi là một máy cộng hưởng Fabry-Perot ngược, trong đó năng lượng nằm trên các bề mặt bên ngoài của thể tích lỗ, và tương tác giữa các bề mặt này xảy ra do trường gần phân rã theo cấp số nhân.



Hình 4.19. Phân bố của biên độ điện trường trong mặt cắt ngang ($1,75 \times 1,0 \mu\text{m}$) của mạng lỗ nano thu được do mô phỏng số [83]

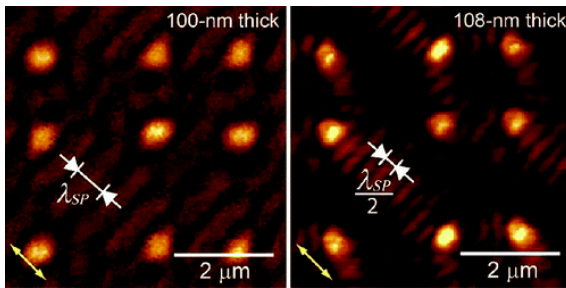


Hình 4.20. Hệ số truyền qua một lỗ tròn có đường kính 440 nm được bao quanh bởi các vòng đồng tâm có mặt cắt hình sin (a) và mạng tinh thể hình vuông gồm các lỗ nano có chiều cao h trên màng Ag/NiAg dày 430 nm (b) [85]

Vì sự đồng pha giữa ánh sáng tới và plasmon rất quan trọng đối với hiệu ứng truyền ánh sáng bất thường, nên hiệu ứng tương tự cũng sẽ xảy ra trong các trường hợp khác đồng pha giữa ánh sáng và plasmon. Đặc biệt, sự truyền ánh sáng bất thường qua một lỗ có thể xảy ra nếu lỗ đó được bao quanh bởi các điểm không đồng nhất nhưng đồng pha. Hiệu ứng này thực sự được tìm thấy trong trường hợp một khẩu độ duy nhất được bao quanh bởi một mảng lỗ vuông trên bề mặt của màng kim loại mờ [84]. Một lỗ riêng biệt được bao quanh bởi các rãnh đồng tâm cũng có thể được sử dụng để hòa hợp các vectơ sóng của ánh sáng và plasmon bề mặt. Trong hình 4.20 cho thấy quang phổ truyền qua của một lỗ được bao quanh bởi các rãnh

đồng tâm (a) hoặc một mạng tinh thể vuông của các lỗ (b). Trong cả hai trường hợp, hệ số truyền qua lớn hơn hệ số truyền qua theo lý thuyết Bethe, và trong điều kiện cộng hưởng, hệ số truyền qua lớn hơn 1. Từ hình 4.20 người ta cũng thấy rằng độ sâu của các hố hoặc rãnh ảnh hưởng đáng kể đến hệ số truyền qua, vì hiệu quả của sự tương tác giữa ánh sáng và plasmon phụ thuộc vào giá trị này.

Một số lượng lớn các công trình thực nghiệm hoặc lý thuyết nghiên cứu về ảnh hưởng của độ dày màng, kích thước lỗ hoặc tính đối xứng của mạng lỗ micro/nano lên phổ truyền qua. Bằng chứng cuối cùng về vai trò của plasmon bề mặt trong hiệu ứng truyền ánh sáng bất thường bằng cách từ lỗ micro/nano đã được chứng minh bằng các phép đo chi tiết về các đặc điểm góc và phân cực của ánh sáng truyền qua, phản xạ và hấp thụ.



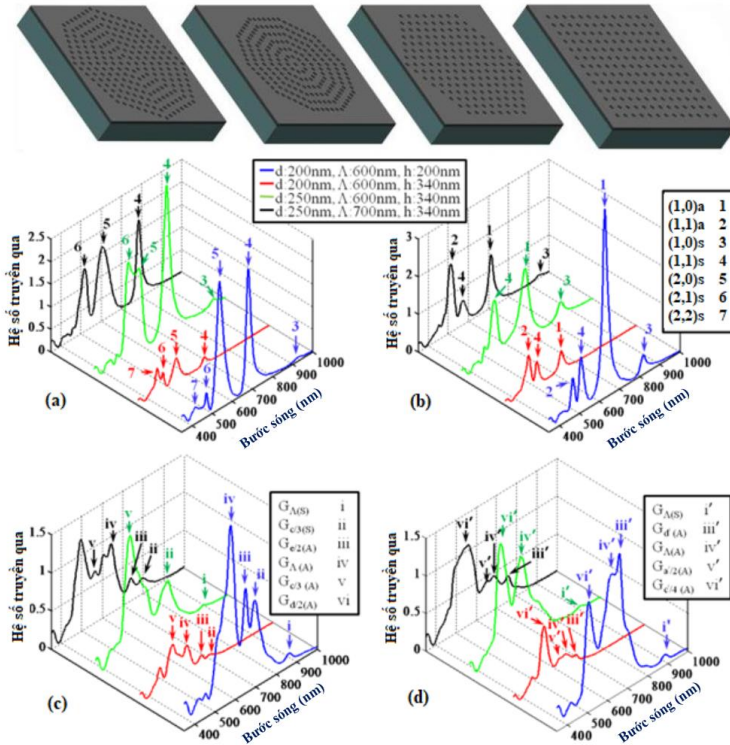
Hình ảnh 4.21. Hình ảnh thực nghiệm trường gần của các màng lỗ nano trong màng vàng có độ dày 100 nm và 108 nm [12]

Một bức tranh vật lý thậm chí còn phức tạp hơn xuất hiện khi sóng truyền trong lỗ. Chẳng hạn như trường hợp, đối với chế độ TEM cơ bản trong khe một chiều mà ở đó bước sóng bằng vô cực.

Trong trường hợp này, hệ số truyền qua có thể được thay đổi nhờ vào sự cộng hưởng của chế độ cơ bản này bằng cách thay đổi độ dày của màng kim loại. Những cộng hưởng như vậy đã được phát hiện bằng thực nghiệm bởi Eberle vào năm 2002 đối với một tập hợp các khe nano song song [86]. Ngoài ra, hoàn toàn tương tự với trường hợp được thảo luận ở trên về việc tăng hệ số truyền qua của các lỗ micro/nano bằng cách điều chỉnh chiều cao của bề mặt xung quanh, các rãnh tuần hoàn nằm xung quanh khe và song song với nó dẫn đến sự gia tăng đáng kể độ truyền sáng của một khe, và độ truyền ở đây cũng có thể lớn hơn 1.

Hệ số truyền qua của ánh sáng qua các mảng lỗ micro/nano kim loại có thể được tăng lên đáng kể nhờ vào plasmon bề mặt. Vùng gần của ảnh quang học được xác nhận trực tiếp bởi sự hiện diện của plasmon bề mặt trên các mảng lỗ micro/nano kim loại với khoảng cách giữa các hố sâu lớn hơn bước sóng của plasmon bề mặt. Mô hình giao thoa đơn giản giải thích trực quan cho hai loại dải bước sóng được quan sát trong trường ảnh quang học gần. Quang phổ trường xa cho thấy các dải plasmon bề mặt làm tăng hệ số truyền qua lên 8 lần (Hình 4.21). Điều này chỉ ra rằng vật liệu kim loại cần thiết để tăng khả năng truyền ánh sáng qua các mảng lỗ micro/nano.

Ánh sáng quang học khuếch đại được khảo sát thông qua các mảng lỗ đa giác trung tâm (CPHA - centered-polygonal hole arrays) trong một màng mỏng Ag lắng đọng trên chất nền silica (Hình 4.22). Sự khuếch đại ánh sáng của các vùng gần nhất từ lỗ đến lỗ được phân tích để định lượng plasmon bề mặt trên bề mặt phân cách giữa không khí (Air)/Ag và silica/Ag.



Hình 4.22. Sự truyền ánh sáng qua: a) CPHA hình vuông, b) CPHA lục giác, c) CPHA bát giác, d) CPHA thập giác [80]

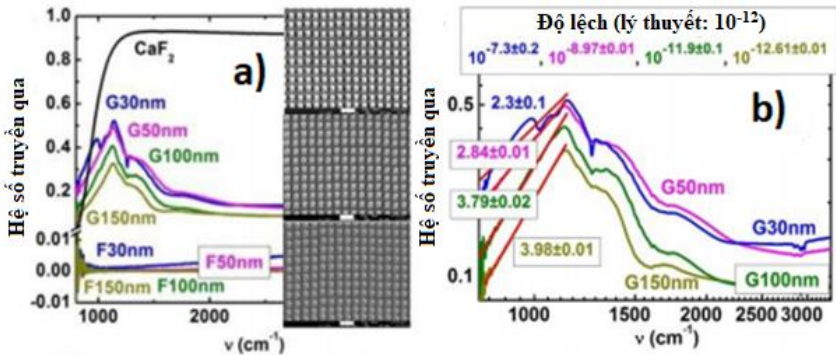
4.4.2. Hiệu ứng độ dày

Màng Ag có độ mờ đục cao ($F, T < 1\%$ trong khoảng $800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, Hình 3.5 a) có độ dày thay đổi ($h = 30, 50, 100$ và 150 nm) được sử dụng để chế tạo các mảng vi lỗ bằng cách sử dụng phương pháp ăn mòn laser (cách tử $G, D \approx 4\text{ }\mu\text{m}$ và $P \approx 6\text{ }\mu\text{m}$) được thể hiện trong hình 4.23 a. Phổ truyền qua

FT-IR của những cách tử này phụ thuộc số sóng ν , được chuẩn hóa thành phổ truyền qua IR của chất nền CaF_2 của chúng với cạnh cắt của nó dưới 1000 cm^{-1} (Hình 4.23 a), cho thấy sự tăng nhanh của T ở các số sóng thấp hơn, đạt đến cực đại đa đỉnh của đường truyền tại $\approx 1140 \text{ cm}^{-1}$ với các giá trị cực đại phụ thuộc độ dày và các giá trị bình nguyên phụ thuộc độ dày ở các số sóng cao hơn $> 1500 \text{ cm}^{-1}$.

Những sự phụ thuộc tuyến tính này vào tọa độ logarit kép $\log T - \log \nu$ trong dải tần số thấp (Hình 4.23 b) thể hiện qua độ dốc của chúng, có xu hướng ≈ 4 đối với các màng dày hơn ($3,98 \pm 0,01$ tại $h = 150 \text{ nm}$, $3,79 \pm 0,02$ tại $h = 100 \text{ nm}$) và đến ≈ 2 đối với các màng mỏng hơn ($2,29 \pm 0,05$ tại $h = 30 \text{ nm}$), với độ dốc trung bình là $2,84 \pm 0,01$ tại $h = 50 \text{ nm}$. Theo lý thuyết Bethe-Bouwkamp, tất cả các màng này có $D < 0,3 \lambda$ hệ số truyền qua phải thể hiện tỷ lệ $T \propto \nu^4$, thực tế chỉ có giá trị đối với các màng dày hơn, trong khi màng mỏng hơn cho thấy gần giống như ống dẫn sóng (hình học) hệ số truyền qua $T \propto (\nu D)^2$ của sóng điện từ khối hoặc bề mặt (SPP) cho đường kính lỗ có định $D \approx 4 \mu\text{m}$ và màng có độ dày trung bình miêu tả đặc tính truyền qua. Xu hướng quan sát được đối với sự chuyển đổi này từ đường hàm sóng IR sang lan truyền ống dẫn sóng có thể liên quan đến sự truyền tăng cường SPP của các mảng lỗ micro, như được chỉ ra bởi độ lệch của các đường cong, đại diện cho giá trị logarit thập phân của hệ số hiệu chuẩn trong phương trình (4.41). Đối với màng dày nhất ($h = 150 \text{ nm}$), độ lệch này tương đương với $-12,61 \pm 0,01$ (nhỏ hơn một chút so với giá trị lý thuyết $\approx -12,2$ từ phương trình (4.41) – thấp hơn khoảng 2,5 lần

về tốc độ tăng truyền tuyệt đối), trong khi đối với màng dày 100 nm giá trị của nó $-11,93 \pm 0,06$ vượt quá màng thứ hai, chứng tỏ EOT cao hơn gần 2 lần trong tốc độ tăng cường độ tuyệt đối của nó. Đối với các màng mỏng hơn ($h = 30$ và 50 nm), xu hướng truyền dẫn tăng cường SPP này trở nên rõ rệt hơn và thậm chí chiếm ưu thế cả về độ dốc và độ lệch của chúng (tương ứng là ≈ -7 và ≈ -9). Chúng tôi tin rằng đây là minh chứng vật lý thực nghiệm đầu tiên về sự chuyển đổi dần dần từ đường hàm ánh sáng sang ống dẫn sóng tăng cường SPP của nó thông qua các lỗ nhỏ trên màng kim loại trong phạm vi IR.



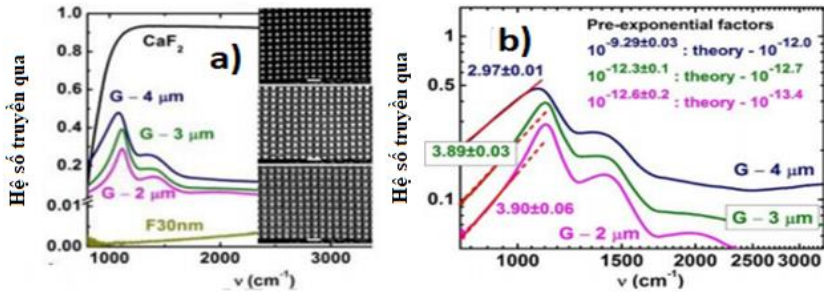
Hình 4.23. Phổ truyền qua chuẩn hóa của màng (F) và màng lỗ (cách từ G, đường kính lỗ và chu kỳ – tương ứng là 4 và 6 μm) trên màng Ag có độ dày 30, 50, 100 và 150 nm (hàng trên cùng) trên đế CaF_2 ở trạng thái bình thường (a) và tọa độ log-log (b) (trong trường hợp sau – với các đường cong phù hợp tuyến tính của chúng ở số sóng thấp). Phổ tham chiếu của chất nền CaF_2 được đưa ra để so sánh. Đính kèm: (a) Ảnh SEM nhìn từ trên xuống của màng lỗ trên màng Ag độ dày 30-, 50-, 100- và 150 nm trên đế CaF_2 (trên xuống dưới, thanh chia độ – 10 μm) [28]

4.4.3. Hiệu ứng đường kính

Gần đây, mô hình cấu trúc micro đơn giản, sử dụng hội tụ xung laser femto-giây tần số MHz cho phép chế tạo dãy cảm biến lỗ micro trên màng mỏng plasmon ở quy mô phòng thí nghiệm đã được chứng minh là công nghệ cho hiệu ứng mạnh mẽ và có độ nhạy cao. Các hiệu ứng phóng xạ và tăng cường sự hấp thụ ánh sáng hồng ngoại bề mặt (surface-enhanced IR-spectroscopy – SEIRS) đã được ứng dụng trong cảm biến sinh học và cảm biến hoá học, dựa trên sự truyền qua bất thường (EOT) của bức xạ điện từ. Trong phạm vi nhìn thấy và IR, sự truyền qua bất thường EOT qua các lỗ nhỏ (đường kính $D < 0,3 \lambda$, với sự truyền dẫn sóng cho các lỗ rộng hơn) được phát hiện như một hiệu ứng plasmon vào năm 1990, theo lý thuyết dựa trên nhiễu xạ của Bethe và Bouwkamp để truyền qua các lỗ nhỏ như vậy. Lý thuyết này dự đoán cho một màng mỏng vô hạn với độ dẫn điện vô hạn (kim loại hoàn hảo không bị tiêu tán) truyền qua tuyệt đối [75-76]:

$$T(\nu, D) = \frac{64}{27\pi^2} \left(2\pi\nu \frac{D}{2} \right)^4 \quad (4.41)$$

cho thấy sự gia tăng nhanh chóng của độ truyền qua T so với đường kính lỗ D và số sóng quang phổ $\nu = 1/\lambda$ như một hiệu ứng đường hầm.



Hình 4.24. Phổ truyền qua chuẩn hóa của màng (F) và màng lỗ (đường kính lỗ $D \approx 2, 3$ và $4 \mu\text{m}$ và $P \approx 6 \mu\text{m}$) trên màng Ag 30 nm (hàng dưới cùng) trên đế CaF_2 ở trạng thái bình thường (a) và tọa độ log-log (b) (trong trường hợp sau – với các đường cong phù hợp tuyến tính của chúng ở số sóng thấp). Phổ tham chiếu của chất nền CaF_2 được đưa ra để so sánh. Đính kèm: (a) Ảnh SEM nhìn từ trên xuống của cách tử trên màng Ag 30 nm, trên chất nền CaF_2 . Thanh chia độ – $10 \mu\text{m}$ [28]

Tương tự, màng Ag 30 nm mờ đục (F, $T < 1\%$ trong khoảng $800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, Hình 4.24 a) với sự truyền dẫn giống như ống dẫn sóng được tăng cường SPP đã nói ở trên trong cách tử vi lỗ với đường kính $D \approx 4 \mu\text{m}$ và chu kỳ $P \approx 6 \mu\text{m}$ được khám phá so với biến $D = 2, 3$ và $4 \mu\text{m}$, là một tham số quan trọng khác của lý thuyết Bethe-Bouwkamp được biểu diễn ở phương trình (4.41). Trong phạm vi đề tài nghiên cứu, sự biến đổi như vậy của D không chỉ dẫn đến sự gia tăng nổi bật của hệ số truyền qua IR cực đại chuẩn hóa và đỉnh chính hơi dịch chuyển sang màu đỏ của nó khoảng $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ (Hình 4.24), mà còn theo các xu hướng khác nhau trên vạch phổ đỏ của những phụ thuộc này.

Đặc biệt, sự phụ thuộc tuyến tính của các đường cong này vào tọa độ logarit kép $\log T - \log v$ trong dải tần số thấp (Hình 4.24 b) cho thấy độ dốc của chúng khoảng ≈ 4 đối với các lỗ nhỏ hơn ($3,90 \pm 0,06$ tại $D = 2 \mu\text{m}$, $3,89 \pm 0,03$ tại $D = 3 \mu\text{m}$) phù hợp hoàn hảo với lý thuyết Bethe-Bouwkamp và độ lớn chuyển tiếp $2,97 \pm 0,01$ đối với các lỗ lớn hơn với $D = 4 \mu\text{m}$. Một lần nữa, cường độ của các đường cong phù hợp so với lý thuyết tương ứng từ phương trình (4.41), đại diện cho giá trị logarit thập phân của hệ số hiệu chuẩn trong phương trình (4.41) cho các đường kính lỗ khác nhau $D = 2, 3$ và $4 \mu\text{m}$ (xem Hình 4.23 b, 4.24 b). Điều này cho biết giá trị thực nghiệm của chúng lớn hơn đáng kể so với lý thuyết. Kết quả là, tốc độ tăng cường ánh sáng truyền qua tuyệt đối trở nên cao hơn gần 5 lần đối với các lỗ nhỏ nhất, cao hơn khoảng 2 lần đối với các lỗ kích thước trung bình và cao hơn gần 3 bậc đối với các lỗ lớn nhất (trong chế độ chuyển tiếp). Rõ ràng rằng, sự tăng cường ánh sáng truyền qua mảng lỗ micro liên quan đến hiệu ứng tăng cường SPP nói trên. So với một số nghiên cứu trước đây, tỷ lệ dự đoán về mặt lý thuyết $T \propto v^4$ được chứng minh rõ ràng trong dải số sóng thấp (giới hạn bước sóng dài) trong hình 4.24 b cho hai đường kính lỗ $D = 2$ và $3 \mu\text{m}$, đáp ứng nghiêm ngặt yêu cầu $D < 0,3 \lambda$, trong khi các lỗ lớn hơn thể hiện chế độ chuyển tiếp sang hiệu ứng truyền qua giống ống dẫn sóng.

4.4.4. Hiệu ứng chu kỳ và vật liệu

So với lý thuyết Bethe-Bouwkamp cổ điển, EOT được điều hòa bởi hiệu ứng plasmon-phân cực bề mặt và plasmon cục bộ trên bề mặt kim loại (trong các màng mỏng - cả ở mặt trước và

mặt sau) và trên các cạnh lỗ, tương ứng, làm tăng hiệu quả kích thước lỗ thực tế có sẵn đối với ánh sáng truyền qua. Ví dụ, một vài dải truyền cộng hưởng cho các hướng khác nhau $\{1,0\}$ và $\{1,1\}$ trong các mảng lỗ vuông dưới dạng tinh thể quang tử 2D được biểu diễn theo công thức sau [75-76]:

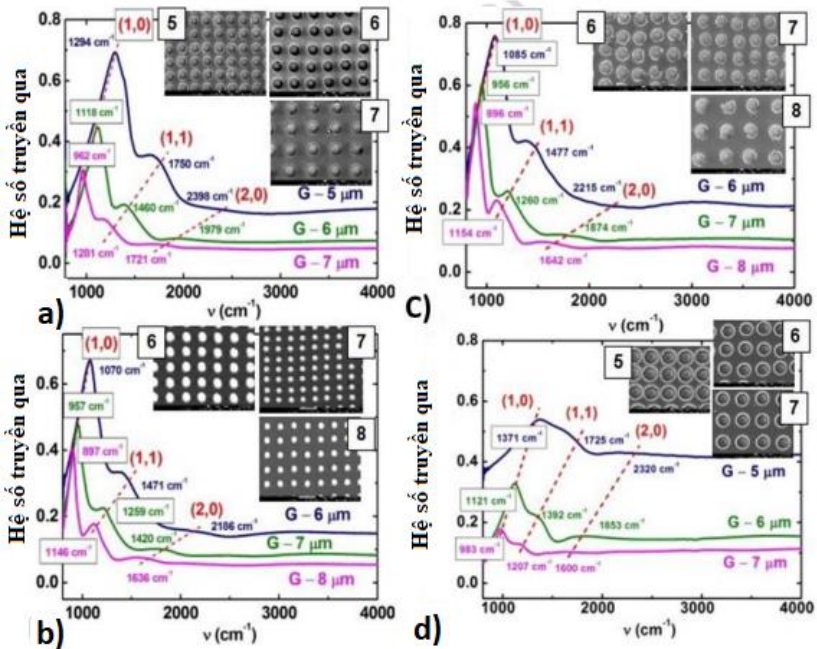
$$v_{sp}(i, j) = \frac{\sqrt{i^2+j^2}}{n_{sp}P} = \frac{\sqrt{i^2+j^2}}{P} \sqrt{\frac{\varepsilon_M + \varepsilon_D}{\varepsilon_M \varepsilon_D}} \quad (4.42)$$

trong đó i, j là các chỉ số nguyên cho các hướng khác nhau $\{i, j\}$ trong mảng (cách tử), n_{sp} là chỉ số khúc xạ hiệu dụng đối với plasmon-phân cực bề mặt, ε_M và ε_D là hàm điện môi của kim loại và môi trường điện môi. Các hình dạng khác nhau của lỗ, độ dày màng, v.v. đã được nghiên cứu để khám phá cơ hội khai thác EOT trong ứng dụng lọc màu, nguồn photon đơn, v.v. Trong khi đó, các nghiên cứu có hệ thống về EOT về đường kính và chu kỳ lỗ, độ dày màng và vật liệu đã không được thực hiện kể từ đó cho đến nay, dẫn đến một số minh chứng EOT bất thường (ví dụ, $T \propto v^9$, chứ không phải $T \propto v^4$ trong phương trình 4.41). Thực tế cho thấy, do chi phí chế tạo thạch bản của các mảng lỗ quy mô phòng thí nghiệm cao (thường là $< 10^3$ lỗ trên mỗi mảng) đã dẫn đến những kết quả thí nghiệm chưa được chính xác. Rõ ràng, mảng lỗ có kích thước lớn dễ dàng lắng đọng các chất phân tích hóa học hoặc sinh học hơn nên có thể cung cấp dữ liệu chính xác hơn, phổ nhận được có thông số thống kê tốt hơn, có thể tái tạo mà không có các hiệu ứng định vị với sự cộng hưởng truyền qua phổ khác biệt hơn và các thao tác tạo mẫu cũng đỡ phức tạp hơn.

Phương trình (4.42) dựa trên mô hình truyền qua trung gian SPP cho các mảng lỗ micro trên màng kim loại cho phép gán các đỉnh chính cực đại truyền qua được biểu diễn trong hình 4.23, 4.24 cho các hướng khác nhau trong cách tử dưới dạng tinh thể quang tử 2D. Trong hình 4.25, các phổ truyền qua chuẩn hóa như vậy được trình bày cho các vật liệu khác nhau (Ag, Al, Cu, hợp kim Au/Pd) và các chu kỳ P cách tử khác nhau. Theo phương trình này, tương ứng (1,0), (1,1) và (2,0) - chỉ ra sự chuyển dịch màu xanh lam đơn điệu so với sự giảm P với các vị trí phổ thực nghiệm cụ thể của chúng trong thỏa thuận định lượng với các điểm được dự đoán trong các trường hợp mặt phân cách của cách tử là kim loại - CaF_2 (CaF_2 , hằng số điện môi IR $\epsilon_{\text{CaF}_2} \approx 2$), kim loại - không khí (hằng số điện môi IR $\epsilon_{\text{air}} \approx 1$).

Trước đây, mặt phân cách kim loại - không khí của các mảng lỗ micro đã được chứng minh là chiếm ưu thế trong quá trình truyền của chúng. Nhưng thực nghiệm đã chứng minh được rằng, plasmon bề mặt cục bộ trên các cạnh/thành lỗ micro và SPP lan truyền trên cả mặt phân cách kim loại - không khí và màng kim loại - CaF_2 . Để đánh giá tính tương đối của hiệu ứng này được coi là có liên quan đến hiện tượng EOT, trong chương này đề cập đến các thử nghiệm cho các màng kim loại mỏng có độ dày 30 nm và 50 nm, để chứng minh có sự hỗ trợ truyền dẫn giống như ống dẫn sóng. Trong nghiên cứu này, phân tích so sánh của chúng tôi chỉ ra một cách định tính rằng D tăng lên làm cho các đỉnh (1,1) - và (2,0) trong hình 4.24 ít tương phản hơn và dường như ít rõ rệt hơn, mặc dù chu vi lỗ và kích thước mảng lỗ dạng hình vuông đồng thời tăng lên ở mức không đổi về mặt

độ số lỗ (bề mặt), điều này có lợi cho các plasmon bề mặt cục bộ. Thay vào đó, người ta có thể gợi ý rằng màng Ag gấp nếp mạnh hơn cho D lớn hơn, cung cấp tán xạ SPP mạnh hơn để giảm hệ số tăng cường của nó trong quá trình truyền (Hình 4.24). Tương tự, trong hình 4.25, đường kính lỗ cố định 4 μm (chu vi, hình vuông) thuận lợi cho việc tăng biên độ (độ tương phản) của đỉnh (1,1) - và (2,0) khi P tăng, vì mật độ bề mặt tương ứng của lỗ giảm so với P, giảm độ uốn nếp bề mặt.



Hình 4.25. Phổ truyền qua chuẩn hóa của cách tử vi lỗ (G, D \approx 4 μm) trên màng Ag (a), Al (b), Cu (c) và Au-Pd (d) dày 50 nm trên chất nền plasmon CaF_2 với các chu kỳ thay đổi [28, 78]

Hình 4.25 miêu tả phổ truyền qua hồng ngoại IR của mảng lỗ micro có đường kính $4\ \mu\text{m}$ và chu kỳ mảng từ $5 - 8\ \mu\text{m}$ (được hiển thị bằng các màu tương tự như các phổ tương ứng) trên màng mỏng kim loại có độ dày $50\ \text{nm}$. Vị trí phổ được hiển thị thông qua các số màu của các đỉnh (1,0), (1,1) và (2,0) của chúng và màu đỏ đường đứt nét thể hiện sự tăng của chúng so với chu kỳ của mảng lỗ.

Cuối cùng, sự tăng cường SPP nói trên của hệ số truyền qua IR xuất hiện khác nhau đối với các mảng lỗ micro có đường kính lỗ $4\ \mu\text{m}$ cố định và các chu kỳ tương tự khác nhau trên màng của các kim loại đa dạng được sử dụng trong nghiên cứu này. Cụ thể, các dãy lỗ micro trên màng hợp kim Au/Pd thể hiện đáng kể - độ truyền qua thấp hơn gần 50% tại đỉnh (1,0), ví dụ, với các cách tử tương tự trên màng Ag (Hình 4.25 a). Tương tự như vậy, trong toàn bộ chuỗi cách tử có đường kính lỗ $4\ \mu\text{m}$ với chu kỳ tương tự là 6 và $7\ \mu\text{m}$ trong hình 4.25, biên độ dao động hệ số truyền qua đối với từng kim loại tại đỉnh (1,0) là: 1) Cu (0,75/0,6), 2) Al (0,7/0,5), 3) Ag (0,45/0,3) và 4) Au/Pd (0,3/0,2). Dựa vào kết quả trên chỉ ra rằng phản ứng plasmon tốt nhất đối với đồng và nhôm, phản ứng trung bình đối với Ag và phản ứng kém nhất đối với hợp kim Au/Pd (80%/20%) do nồng độ tạp chất Pd cao. Trong trường hợp màng bạc, cấu trúc dạng hạt (đảo) của chúng và quá trình oxy hóa bề mặt nhỏ trong quá trình phun xạ magnetron chân không thấp ($10^{-2}\ \text{bar}$) có thể cản trở các đặc tính plasmon nổi bật thông thường của kim loại này.

4.5. TĂNG CƯỜNG HẤP THỤ HỒNG NGOẠI BỀ MẶT VÀ TÁN XẠ ÁNH SÁNG RAMAN CỦA CẢM BIẾN MICRO

Sự phát triển của cảm biến sinh học siêu nhạy dựa trên sự tương tác của cấu trúc micro nhân tạo với các phân tử sinh học là một trong những hướng ưu tiên trong sự phát triển của công nghệ micro/nano hiện đại. Những nỗ lực đáng kể hướng vào việc nghiên cứu ảnh hưởng của tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS – surface enhanced Raman scattering) được cụ thể trong các kết quả của Brolo (2004), Hulteen (2006), Yu (2008), Yu (2010), Chursanova (2010), XiKe (2012), Yukhymchuk (2012)... và tăng cường sự hấp thụ ánh sáng hồng ngoại bề mặt (SEIRA – surface enhanced infrared absorption) của Chang (1982), Aroca (2006), Kneipp (2006), Schlucker (2014), Zayarny (2014)...

Việc tăng cường sự hấp thụ hồng ngoại IR của các phân tử sinh học bị hấp phụ bởi bề mặt kim loại có cấu trúc micro/nano là một trong những hướng chính để tăng độ nhạy của các cảm biến sinh học quang học hiện đại. Hiệu ứng SEIRA được phát hiện vào năm 1980 bởi Harstein và các đồng nghiệp của ông. Họ nhận thấy rằng sự hấp thụ IR của các phân tử có thể được tăng cường lên đến $10^2 - 10^3$ lần nếu các phân tử được hấp phụ trên màng mỏng nhám Au hoặc Ag [87]. Osawa cùng với Ikeda vào năm 1991 gọi sự tăng cường hấp thụ IR của các phân tử bị hấp phụ bởi bề mặt kim loại là hiệu ứng SEIRA, tương tự với hiệu ứng SERS [88]. Do yếu tố tăng cường trong hiệu ứng SEIRA ít hơn so với SERS, nên hiệu ứng này trước đây chưa được quan tâm đúng mức. Việc tìm kiếm và tạo ra các bề mặt gia cố SEIRA mới vẫn đang tiếp tục nghiên cứu. Một mặt, cần phải tạo ra các bề mặt chỉ cung cấp

sự khuếch đại của một số nhóm phân tử nhất định, điều này sẽ cho phép nghiên cứu các đặc điểm cấu trúc của các đại phân tử. Đối với điều này, các bề mặt hoạt động SEIRA với liên kết mạnh giữa chất hấp phụ - chất bị hấp thụ được gọi là cơ chế tăng cường “phân tử”. Mặt khác, cần phải tạo ra các bề mặt hoạt động SEIRA phổ quát mà hiệu ứng tăng cường không phụ thuộc vào các đặc tính của các phân tử bị hấp phụ, mà chỉ liên quan đến các đặc tính quang học của bề mặt kim loại. Việc tăng cường sự hấp thụ IR của các phân tử nằm gần các bề mặt như vậy là do cơ chế khuếch đại “điện từ” và không phụ thuộc vào bản chất hóa học của chất hấp thụ. Những bề mặt như vậy có thể được sử dụng tạo ra các hệ thống phổ quát để phát hiện và nghiên cứu một lượng siêu nhỏ các phân tử sinh học.

Những hiệu ứng này có thể được giải thích bằng cách sử dụng cơ chế khuếch đại điện từ và phân tử. Cơ chế khuếch đại điện từ là do sự khuếch đại cục bộ của trường điện từ gần các cấu trúc không đồng nhất của kim loại do tương tác với các plasmon bề mặt. Cơ chế tăng cường phân tử hoặc hóa học có liên quan đến sự thay đổi mômen lưỡng cực của các chuyển đổi dao động riêng lẻ trong quá trình hình thành các liên kết bố trí trong lớp đầu tiên của các phân tử bị hấp thụ. Giống như SERS, hiệu ứng SEIRA lần đầu tiên thu được trên các bề mặt có cấu trúc ngẫu nhiên không đồng nhất [87]. Trên các bề mặt khác nhau, sự tăng cường cường độ của các dải phổ bằng phương pháp SEIRA thay đổi từ 20 – 500 lần [87-88]. Sự phát triển của phương pháp in thạch bản chùm điện tử đã làm cho nó có thể thu được các bề mặt tăng cường với cấu trúc nano có kích thước cho trước [89]. Các tính

chất phổ và khuếch đại của các bề mặt có cấu trúc nano ở dạng bộ rung ăngten nano đã được tính toán bởi Neubrech năm 2008 [90]. Các thí nghiệm đã chỉ ra rằng, một ăngten nano hoặc các dãy ăngten nano có thứ tự có thể đạt được mức tăng $10^4 - 10^5$ đối với các dải phổ của dải hồng ngoại có tần số gần với tần số cộng hưởng plasmon của ăngten nano [90-93]. Sự tăng cường này cung cấp dải tín hiệu huỳnh quang với độ nhạy (attomole) ($10 - 18$ mol) trong vùng hồng ngoại của quang phổ [90]. Tuy nhiên, việc hình thành một loạt các ăngten nano chỉ có thể thực hiện được với sự trợ giúp của phương pháp in thạch bản chùm điện tử hiện đại và các tính chất cơ lý, nhiệt lý của các chất nền đặc biệt có thể làm phức tạp việc sử dụng chúng ở nhiệt độ thấp. Chưa có dữ liệu nào trong các tài liệu nghiên cứu về các phân tử sinh học bằng phương pháp SEIRA ở nhiệt độ thấp.

Phổ hấp thụ FTIR của màng mỏng phân tử gốc nitor uracil RNA lắng đọng trên chất nền nhiệt độ thấp ($T = 6K$) với cấu trúc nano bạc đã được khảo sát trong dải phổ $2700 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Người ta đã chỉ ra rằng cường độ các dải hấp thụ của dao động hóa trị νCO (khoảng $1800 - 1600 \text{ cm}^{-1}$) của lớp màng mỏng uracil tăng lên 3 – 4 lần [94-95].

Những nghiên cứu này rất quan trọng để kiểm tra các lý thuyết hiện có về hiệu ứng SEIRA, cũng như ứng dụng thực tế của nó trong quang phổ IR, sinh học và y học.

4.6. TÍNH CHẤT CỘNG HƯỞNG CẢM BIẾN MICRO

Các phương pháp phát hiện đơn phân tử siêu nhạy dựa trên tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS) và sử dụng các bazo

có cấu trúc bề mặt đã được chiếu sáng nhiều lần liên quan đến các hợp chất hóa học đơn giản [17, 29, 50, 96-98]. Đối với các tác nhân sinh học siêu phân tử như vi khuẩn gây bệnh, những tiến bộ hiện tại trong phương pháp quang phổ này vẫn chưa dẫn đến kết quả đáng kể. Nhược điểm chính của phương pháp quang học phi tuyến này nằm ở sự khuếch đại kích thước micro/nano của trường cường độ cao gần EM của các plasmon cục bộ trong dải UV gần IR trên nhiều loại chất nền có cấu trúc nano (cơ sở nhạy cảm). Nó chỉ cho phép nhận được đặc trưng phổ ngoại bào của vi sinh vật thông qua hoạt động chế độ dao động Raman, trong khi các phân tử nội bào nằm sâu trong tế bào vẫn không thể tiếp cận được. Nguyên nhân hạn chế khác của việc sử dụng SERS là sự nhiễm bẩn khá nhanh của các bề mặt nhạy cảm, sự hiện diện của phát quang nền và sự suy giảm nhanh chóng của các thành phần micro/nano nhạy cảm do tải nhiệt cao trong quá trình hoạt động liên tục của laser.

Kết quả là, các nguyên tắc thăm dò thay thế đã được phát triển, chẳng hạn như tăng cường sự hấp thụ/phản xạ ánh sáng IR bề mặt (SEIRA/R) [19-28, 46, 59, 68, 87-93, 99], sử dụng khuếch đại trường hồng ngoại ở cấp độ micro bằng các plasmon bề mặt cục bộ trên bề mặt kim loại của đảo micro và vỏ micro, hoặc khuếch đại ở cấp độ micro bởi phân cực plasmon bề mặt được phân vùng (SPP) trên các cấu trúc thông thường khác nhau. Điều quan trọng cần lưu ý là, so với các quy trình sản xuất cấu trúc micro nhiều bước phức tạp, các cấu trúc bề mặt có kích thước micro khác nhau, chẳng hạn như các mảng lỗ micro hoặc hình nón micro trên màng mỏng của kim loại plasmonic, có thể

đễ dàng in với năng suất cao bởi xung đơn laser nano-giây hoặc femto-giây ở tần số MHz.

Các nền tảng cấu trúc micro này có thể được sử dụng để quét không phát quang ở cả phạm vi hồng ngoại rộng và hẹp để tìm kiếm dấu vết của chất nổ, ma túy và các chất độc hại. Ngoài ra, những cấu trúc như vậy đang trở nên cực kỳ quan trọng đối với việc nghiên cứu các mầm bệnh siêu phân tử hoặc kích thước micro với các nhóm chức năng khó tiếp cận của chúng. Ví dụ, khi nghiên cứu hiệu ứng SERS cho thấy các mảng lỗ micro hay hạt nano vàng với các mẫu *Staphylococcus aureus* (SA) thể hiện sự tăng cường hấp thụ ánh sáng IR plasmon đối với các dao động phân tử của các nhóm chức ngoại cơ thể liên kết với các amit, protein và DNA [28]. Trong khi các đặc tính của dao động nội cơ thể của các đoạn carotenoid phần lớn không bị ảnh hưởng bởi trường gần EM plasmonic kích thước nano do khoảng cách giữa chúng có kích thước micro. Mặt khác, trường EM của cảm biến quang sinh học micro phân rã nhanh chóng có thể tạo ra kích thích liên quan đến tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS) hoặc tăng cường sự phản xạ/hấp thụ ánh sáng hồng ngoại bề mặt (SEIRA/R) đối với hiệu ứng cột thu lôi hoặc cộng hưởng nhiễu xạ ở các dạng cột micro tương ứng hoặc cách tử nhiễu xạ.

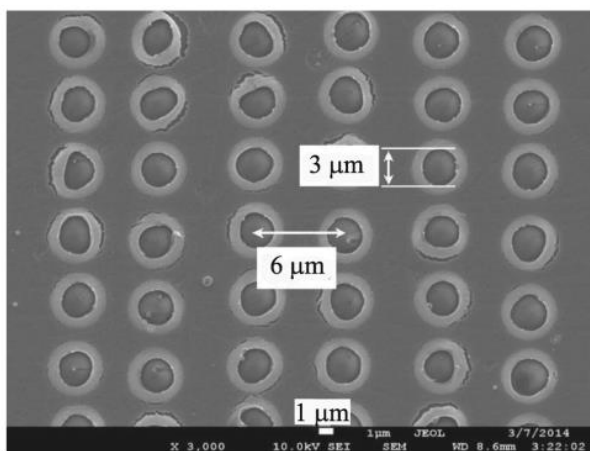
4.6.1. Tính chất cộng hưởng cảm biến micro hóa học

Tăng cường hấp thụ hồng ngoại bởi cảm biến micro hóa học trên màng mỏng hợp kim vàng palladium Au/Pd

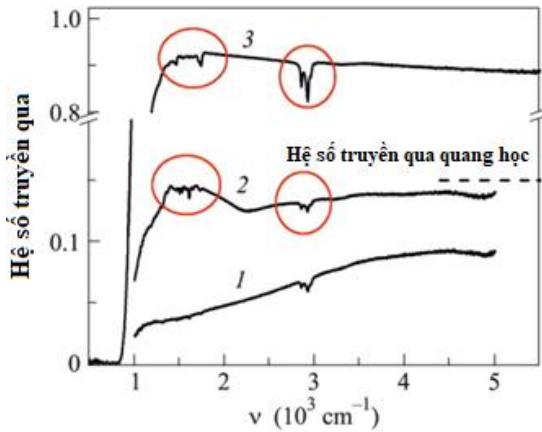
Sự truyền ánh sáng qua lỗ micro trên màng kim loại mỏng có thể tăng lên đáng kể khi có sự tương tác giữa ánh sáng và

plasmon bề mặt. Hiệu ứng truyền ánh sáng đặc biệt này có thể được áp dụng để giải các bài toán về cảm biến có độ nhạy cao.

Tác dụng laser siêu ngắn femto-giây trong vùng ánh sáng nhìn thấy ở chế độ tác động xung đơn có năng lượng không đổi $E = 32 \text{ nJ}$ (mật độ năng lượng $F = 0,5 \text{ J/cm}^2$) lên bề mặt màng mỏng hợp kim vàng palladium Au/Pd (80/20%) với độ dày $h \approx 60 \text{ nm}$ được phủ trên chất nền plasmon CaF_2 . Bằng phương pháp tan mòn laser này cách tử nhiễu xạ (cảm biến) truyền qua dạng hình vuông kích thước $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ hai chiều được chế tạo chứa các lỗ tròn micrômet có chu kỳ $p \approx 6 \mu\text{m}$ và đường kính $d \approx 3 \mu\text{m}$ (Hình 4.26). Nghiên cứu quang phổ truyền qua hồng ngoại của cảm biến này khi chưa phủ một lớp mỏng thuốc nhuộm rhodamine R6G và khi được phủ để khảo sát tính chất tăng cường hấp thụ hồng ngoại của nó.



Hình 4.26. Ảnh SEM màng lỗ micro với đường kính lỗ $D \approx 3 \mu\text{m}$ và chu kỳ $P \approx 6 \mu\text{m}$ trên màng mỏng hợp kim Au/Pd độ dày 60 nm [59]



Hình 4.27. Phổ truyền qua hồng ngoại IR màng Au/Pd (1), cảm biến micro trên màng Au/Pd (2), cảm biến micro trên màng Au/Pd phủ thuốc nhuộm rhodamine R6G (3) [59]

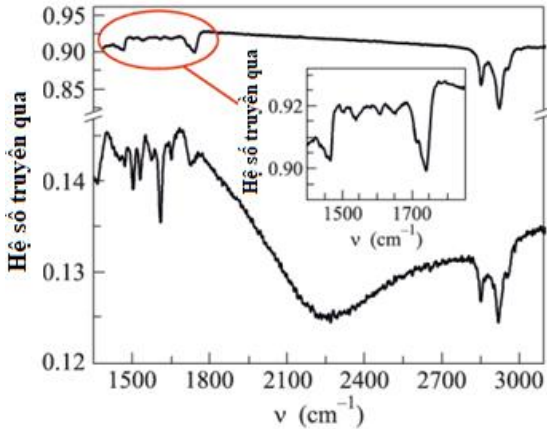
Hình 4.27 biểu diễn phổ truyền qua T hồng ngoại IR của màng hợp kim Au/Pd (đường cong 1), mảng lỗ micro (cảm biến) trên màng này (đường cong 2) và cảm biến trên màng được phủ lớp thuốc nhuộm rhodamine R6G (đường cong 3). Đường nét đứt thể hiện giá trị tiệm cận khả năng truyền qua của cảm biến trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Các vòng tròn đỏ chỉ ra các đặc điểm quang phổ đặc trưng của lớp phủ thuốc nhuộm rhodamine R6G.

Sau khi chuẩn hóa phổ hồng ngoại IR truyền qua cảm biến micro có phủ R6G với chất nền plasmon CaF_2 trong suốt (đường cong 3 trong Hình 4.27), phổ hồng ngoại IR truyền qua T của cảm biến (đường cong 2) thể hiện một số tính chất đặc trưng khi so sánh với màng ban đầu (đường cong 1). Đó là sự tăng phi tuyến đặc trưng trong vùng phổ các số sóng nhỏ ν và đạt cực đại

tại $v_{\max} \approx 1500 \text{ cm}^{-1}$ (đường cong 2 trong Hình 4.27). Vị trí cực đại phụ thuộc vào kích thước của mạng lỗ micro như $1/(2D)$ và hiệu ứng phân cực plasmon (plasmon-polariton). Trong trường hợp này, biên độ cực đại tương đối nhỏ so với đường cong quang phổ do chùm bức xạ hồng ngoại IR không chuẩn trực từ nguồn của máy quang phổ Fourier và tính chất plasmonic kém của vật liệu hợp kim Au/Pd. Bức xạ chiếu xiên góc làm giảm nhanh biên độ cực đại và độ bão hòa tiếp theo của T ở mức 0,14 trong dải bước sóng ngắn hơn ($2000 - 5000 \text{ cm}^{-1}$) phù hợp định tính với các tính toán lý thuyết trước đó và định lượng giá trị của T được đo trực tiếp trong dải quang học ($\approx 0,15$).

Ngoài các đặc điểm quang phổ đặc trưng của cảm biến được chỉ ra, khi phủ một lớp thuốc nhuộm rhodamine R6G lên cảm biến, trong phổ hồng ngoại IR xuất hiện các vạch phổ trong dải số sóng $\nu = 1400 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ và $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ (Hình 4.28) của lớp thuốc nhuộm rhodamine R6G do dao động các phân tử của nó. Trong dải số sóng “đỏ” ($1400 - 1800 \text{ cm}^{-1}$), phổ hồng ngoại IR của thuốc nhuộm rhodamine R6G khác nhau đáng kể đối với các lớp của nó trên bề mặt chất nền và trên cảm biến. Đối với chất nền plasmon CaF_2 , hệ số truyền qua T của ánh sáng giảm nhanh chóng khi số sóng tăng dần (Hình 4.27 và 4.28). Ngược lại, đối với cảm biến có xu hướng nghịch đảo so với chất nền plasmon CaF_2 , hệ số truyền qua T tăng đơn điệu với hệ số khuếch đại đạt đến ~ 10 lần. Tuy nhiên, đỉnh hấp thụ tại số sóng gần 1750 cm^{-1} trong trường hợp còn lại đối với cảm biến không phủ lớp thuốc nhuộm bị triệt tiêu hoặc giảm đi một phần. Trong dải số sóng “xanh lam” ($2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$), hệ số truyền qua T của các vạch

ở 2850 cm^{-1} và 2920 cm^{-1} đối với chất nền và cảm biến không thay đổi (Hình 4.27 và 4.28), trong khi cường độ tuyệt đối của chúng (biên độ của cực tiểu trong Hình 4.27) đối với chất nền và cảm biến tỷ lệ với khả năng truyền dẫn ánh sáng.



Hình 4.28. Phổ truyền qua hồng ngoại IR của CaF_2 và cảm biến màng Au/Pd được phủ thuốc nhuộm rhodamine R6G [59]

Hình 4.28 biểu diễn phổ truyền qua T hồng ngoại IR của lớp thuốc nhuộm R6G trên cảm biến (đường cong dưới) và trên chất nền CaF_2 (đường cong trên) và hình ảnh phóng to của phổ tại số sóng thấp của thuốc nhuộm trên chất nền. Các đỉnh phổ đặc trưng quan sát được có thể do sự tương tác của các nhóm chức khác nhau của thuốc nhuộm với bề mặt kim loại, cụ thể với các trạng thái d của nó có thể được xem là chất cho hoặc chất nhận. Sự tương tác này ảnh hưởng đến điện từ trường bề mặt hay là hiệu ứng khuếch đại “hóa học”. Ngược lại, tại dải quang phổ $\nu = (2800 - 3000)\text{ cm}^{-1}$ không có hiệu ứng này, có thể được

xem tương ứng với phương thức truyền ống dẫn sóng của ánh sáng có bước sóng ngắn hơn so với kích thước các lỗ cảm biến.

Sự tăng cường hấp thụ ánh sáng hồng ngoại của các phân tử thuốc nhuộm được quan sát thông qua phổ truyền qua hồng ngoại IR của cách tử nhiễu xạ truyền qua, rất được quan tâm khi nghiên cứu về cảm biến micro. Hiệu ứng này cho thấy độ nhạy của cảm biến hồng ngoại IR liên quan đến các nhóm chức năng nhất định hoặc thậm chí cặp đôi các nhóm chức năng của các phân tử hữu cơ hoặc vô cơ kết hợp với nhau. Hiệu ứng tăng cường sự hấp thụ ánh sáng hồng ngoại IR phụ thuộc vào chu kỳ (khoảng cách giữa hai lỗ liền kề) của cách tử nhiễu xạ truyền qua hai chiều (cảm biến) và sự không phân cực của bức xạ hồng ngoại IR.

Vì vậy, trong nghiên cứu này, kết quả thực nghiệm đã thu được là sự tăng cường sự hấp thụ ánh sáng hồng ngoại IR của lớp rhodamine 6G phủ trên bề mặt màng mỏng Au/Pd cách tử nhiễu xạ truyền qua hình vuông hai chiều trong khoảng 1400 – 1600 cm^{-1} với hệ số khuếch đại khoảng 10.

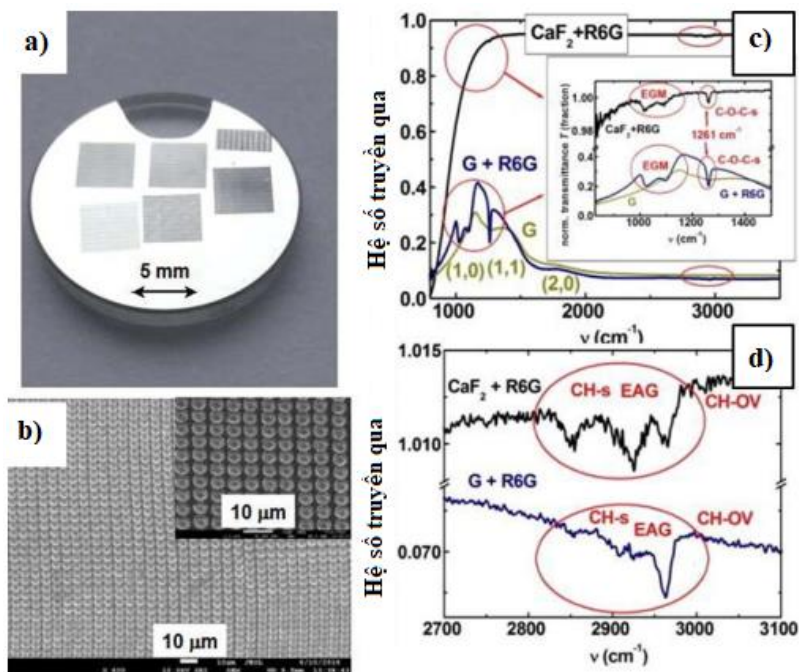
Tăng cường hấp thụ hồng ngoại bởi cảm biến micro hóa học trên màng mỏng hợp kim vàng bạc Ag

Một mảng lỗ micro hình vuông hai chiều có kích thước 4 mm \times 4 mm chứa khoảng nửa triệu lỗ trên màng mỏng Ag có độ dày 30 nm được phủ trên chất nền plasmon CaF_2 trong suốt IR (Hình 4.29 a, b). Mảng lỗ được dùng để nghiên cứu các hiệu ứng quang học đặc trưng như: tăng cường ánh sáng truyền qua bất thường (EOT), tăng cường sự hấp thụ ánh sáng hồng ngoại

IR bề mặt (SEIRA), tăng cường cộng hưởng plasmon bề mặt kim loại (EPS) thông qua chất màu - rhodamine 6G (R6G - công thức hóa học $C_{28}H_{31}N_2O_3$, khối lượng mol – 479,01 g/mol). Phổ truyền qua hồng ngoại FTIR của chất nền CaF_2 , màng bạc Ag và mảng lỗ micro ($d \approx 4 \mu\text{m}$ và $a_0 \approx 6 \mu\text{m}$) được phủ một lớp siêu mỏng chất màu phân tử rhodamine 6G dưới dạng giọt 0,05 ml từ dung dịch etanol 100pM có 5×10^{12} phân tử (với độ pha loãng $\approx 1:10^9$). Các phổ truyền qua của chất nền CaF_2 được chuẩn hóa thể hiện trong hình 4.29 c, d. Chúng được sử dụng để đánh giá các điểm lõm đặc trưng quang phổ của các tín hiệu phân tích từ R6G trong khoảng $\nu = 900 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ và $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$. Một mảng lớn các lỗ micro với tăng cường cộng hưởng plasmon bề mặt kim loại (EPS) cung cấp tín hiệu truyền mạnh mẽ và đáng tin cậy. Nó cho phép nghiên cứu sự phân bố R6G (tức là các tác động tiềm ẩn của sự tập trung hoặc giảm tập trung) và các đặc điểm quang phổ trên bề mặt của mảng lỗ do sự tinh chỉnh của tương tác hấp thụ hóa lý với bề mặt cấu trúc màng Ag và chất nền CaF_2 .

Hình 4.29 a là hình ảnh quang học để CaF_2 dày 11 mm phủ một lớp màng mỏng bạc Ag 30 nm và một số mảng lỗ micro hình vuông kích thước 4 mm x 4 mm được chế tạo trên đó. Hình 4.29 b miêu tả ảnh SEM phóng to của một mảng lỗ có đường kính lỗ $d \approx 4 \mu\text{m}$ và chu kỳ $a_0 \approx 6 \mu\text{m}$. Phổ truyền qua IR chuẩn hóa của chất nền CaF_2 phủ đơn lớp R6G được hiển thị để so sánh với phổ truyền qua IR chuẩn hóa của cách tử có $d \approx 4 \mu\text{m}$ và $a_0 \approx 6 \mu\text{m}$ khi chưa phủ chất màu và khi phủ đơn lớp R6G (Hình 4.29 c, d). Phổ đặc trưng có các đỉnh cộng hưởng tại (1,0),

(1,1) và (2,0) (Hình 4.29 c). Hình ảnh phóng to của quá trình truyền chuẩn hóa cho các sóng thấp với việc chỉ định các dải hấp thụ R6G trên chất nền CaF_2 và trên cách tử được biểu diễn ở hình 4.29 c. Hình 4.29 d miêu tả hình ảnh phóng to của quá trình truyền chuẩn hóa đối với các sóng cao trong vùng âm bội (rung động kéo dài của CH-OV-CH trong vùng âm bội) với ký hiệu của các dải hấp thụ R6G trên chất nền CaF_2 và trên cách tử. Quá trình này được nghiên cứu chi tiết như sau.



Hình 4.29. Cấu trúc mảng lỗ micro trên màng mỏng bạc Ag (a, b); phổ truyền qua chất nền CaF_2 và mảng lỗ Ag phủ đơn lớp R6G (c, d) [100]

Đầu tiên, rõ ràng ta nhận thấy sự phân bố không đồng nhất của lớp phủ R6G trên bề mặt cách tử và chất nền CaF_2 do tính chất ưa nước khác nhau của chúng. Hiệu chuẩn nội bộ này được thực hiện có tính đến sự truyền dẫn của ống dẫn sóng qua mảng lỗ micro trong dải IR trung bình $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ có hệ số truyền qua $\approx 0,08$ (8%) của cách tử ban đầu chưa phủ chất màu và $\approx 0,069$ (6,9%) của cách tử với một lớp đơn R6G. Hệ số truyền qua tương ứng tại các điểm lõm của dải R6G là 0,11% ($\approx 2850 \text{ cm}^{-1}$), 0,35% ($\approx 2920 \text{ cm}^{-1}$) và 0,2% ($\approx 2960 \text{ cm}^{-1}$) trên chất nền CaF_2 , thể hiện sự kết hợp của chế độ kéo dài C-H của vòng xanthene chính (CC), nhóm phenyl, ethyl và metyl với chế độ nhóm bên ngoài (EGM - chế độ nhóm bên ngoài) đối với số sóng thấp hơn. Trong khi, đối với các số sóng còn lại, các chế độ tương ứng nằm dưới giá trị âm bội kéo dài C-H (Hình 4.29 d). Trên bề mặt cách tử, các dải hấp thụ này của R6G tại dải IR trung bình tín hiệu thấp hơn gần 7 lần 0,04% ($\approx 2850 \text{ cm}^{-1}$), 0,03% ($\approx 2920 \text{ cm}^{-1}$) và sự hấp thụ của R6G tại 2960 cm^{-1} chỉ ra sự bất ngờ thậm chí còn mạnh hơn gấp đôi (0,4%) so với chất nền CaF_2 . So với mức truyền IR qua chất nền CaF_2 cao gấp 13 lần - 92% so với 7% đối với cách tử này, mức độ hấp thụ R6G trên cách tử giảm 7 lần như vậy có nghĩa là mức độ hấp thụ R6G tăng lên 2 lần, với mức tăng cường 26 lần tương ứng của dải hấp thụ ở 2960 cm^{-1} . Trong trường hợp chung, sự tăng cường như vậy có thể xảy ra do plasmon (đồng nhất về phổ trong phạm vi hẹp $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) hoặc các yếu tố hóa học (liên kết R6G-Ag, chọn lọc phổ đối với các liên kết R6G khác nhau), sẽ được thảo luận bên dưới khi phân tích các dải hấp thụ đặc trưng. Đồng thời, có tính đến các điều kiện khuếch đại tối thiểu ở 2920 cm^{-1} , sự chênh lệch 13 lần về độ

hấp thụ của R6G trên CaF_2 và trên cách tử có thể được mong đợi trên toàn bộ phổ IR khi không có plasmon tương ứng và các yếu tố khuếch đại hóa học.

Trong một số dải hấp thụ đặc trưng chính của R6G trong khoảng $900\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ (mạnh nhất ở 1261 cm^{-1}), hấp thụ hồng ngoại tăng cường 20 - 40 lần so với dải không tăng cường hấp thụ IR trên chất nền CaF_2 (Hình 4.29 c, Bảng 4.1). Cụ thể, trong phổ IR ban đầu (Hình 4.29 c, Bảng 4.1) và trong phổ chuẩn hóa của đơn lớp R6G trên chất nền CaF_2 có các dải khá rộng tương ứng $\approx 1020\text{ cm}^{-1}$ (EGM, 0,6%) và $\approx 1090\text{ cm}^{-1}$ (nhóm phenyl, 0,4%), trong khi chúng khá hẹp ở số sóng $\approx 1262\text{ cm}^{-1}$ (độ giãn dài XR C-O-C, 0,3%). Những dải này của các nhóm EGM ethyl/metyl amino và XR C-O-C phân cực, cũng như nhóm phenyl xuất hiện trong trường hợp không có dải hồng ngoại IR mạnh: nhóm EGM, biến dạng C-H tại 1305 cm^{-1} , dao động không xác định của nhóm EGM tại 1500 cm^{-1} và 1528 cm^{-1} và dao động của nhóm phenyl bên ngoài tại 1606 cm^{-1} . Rõ ràng, sự hấp thụ hồng ngoại IR trên chất nền CaF_2 chủ yếu tồn tại ở các nhóm phân cực tương ứng amino, C-O-C, CO và C = O và ở mức độ thấp hơn đối với các nhóm vòng xanthene liên hợp, phenyl. Điều đó gây ra sự dịch chuyển quang phổ "đỏ" không đáng kể do sự suy yếu của các liên kết. Trong nghiên cứu này, dải XR C-O-C mở rộng được quan sát ở $\approx 1262\text{ cm}^{-1}$ so với sự xuất hiện bình thường của nó ở $\approx 1269\text{ cm}^{-1}$. Trong khi sự thay đổi quang phổ đối với tán xạ Raman không được quan sát thấy trong quá trình hấp thụ EGM ở 1020 cm^{-1} , còn dải IR/Raman của nhóm phenyl được quan sát tại bước sóng $\approx 1090\text{ cm}^{-1}$.

Để so sánh, sự dịch chuyển của các dải mở rộng mạnh hơn nhiều ở cách tử so với chất nền, xuất hiện ở $\approx 1025 \text{ cm}^{-1}$ (EGM, 12%) và $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ (nhóm phenyl, 13%), nhưng dải phổ hẹp vẫn giữ nguyên vị trí của nó ở $\approx 1262 \text{ cm}^{-1}$ (độ giãn dài XR C-O-C, 13,5%). Rõ ràng rằng, dải phổ cuối cùng tham gia vào quá trình tạo phức của Ag-R6G, ngăn chặn hiệu ứng lượng tử hiệu dụng của sự phát quang R6G thông thường, rõ ràng là do sự chuyển điện tích của các electron quang điện tử. Do sự liên kết định hướng của nhóm phenyl, thường được xoắn gần như vuông góc với mặt phẳng XR và EGM (nhóm C-O) tới hệ π -electron của vòng xanthene phẳng (có thể xuyên qua bề mặt kim loại) nên các nhóm khác có liên kết mạnh hơn. Các dải rộng dịch chuyển quang phổ "màu xanh lam" ở $\approx 1025 \text{ cm}^{-1}$ và $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$, được biểu diễn trong hình 4.29 c và hình ảnh chèn của nó. Điều này chỉ ra rằng, các dải hấp thụ này được tăng cường gấp khoảng 5 lần so với các dải hấp thụ hồng ngoại IR cơ bản khác trong R6G không chỉ bởi hiệu ứng truyền ánh sáng bất thường (EOT) thông qua plasmon phân cực bề mặt (SPP) (Hình 4.29 c), mà còn bởi các cặp điện tích d-electron dịch chuyển tựa hóa học trên bề mặt Ag. Những tương tác hóa học mạnh mẽ như vậy trong quá trình tạo phức của Ag-R6G có thể giải thích sự xuất hiện của dải hấp thụ IR kết hợp chiếm ưu thế ở 2960 cm^{-1} biểu diễn trong Hình 4.29 d.

Do đó, sự tăng cường hấp thụ R6G của sóng cao gấp 13 lần trong vùng $900 - 1300 \text{ cm}^{-1}$, tăng gấp 4 - 6 lần thông qua hiệu ứng tăng cường hiệu ứng truyền ánh sáng bất thường (EOT). Khi so sánh với chất nền sự tăng cường hấp thụ tăng cường 60 - 100 lần

do tác động hóa học trên bề mặt bạc, dẫn đến tăng cường phân tích 20 – 40 lần đối với XR và EGM ở $\approx 1024 \text{ cm}^{-1}$, $\approx 1097 \text{ cm}^{-1}$ và $\approx 1261 \text{ cm}^{-1}$ (Hình 4.29 c). Trong cùng một dải, những vật liệu plasmonic khác như Cu, Al và hợp kim Au/Pd thể hiện hiệu ứng SEIRA không tương tự nhau trong mạng tinh thể của chúng với các thông số cấu trúc giống nhau. Điều này cho thấy, liên kết hóa học trong các phân tử chất phân tích, ngay cả trong trường hợp của chất phân tích mẫu R6G thường được sử dụng, không chỉ ảnh hưởng quan trọng và chưa được hiểu đầy đủ, mà còn cho thấy sự đóng góp hóa học quan trọng trong việc tạo phức kim loại - chất phân tích.

Bảng 4.1. Hệ số hấp thụ của chất nền CaF_2 và mạng tinh thể gồm các lỗ micro có đường kính 4 μm trên màng bạc dày 30 nm không có và có đơn lớp R6G trong dải phổ đặc trưng.

Vật liệu nền/ Dải phổ (cm^{-1})	1024	1097	1261	2857	2927	2962
Chất nền CaF_2	0,0011	0,0008	0,0003	0,0019	0,0035	0,0014
Màng Ag	n/a	n/a	n/a	0,0004	0,0009	0,0006
Cảm biến	0,0432	0,0375	0,1364	0,0011	0,0019	0,0038

Vì sự hấp thụ IR của R6G trên chất nền CaF_2 không được tăng cường, chất nền này cho thấy các đường hấp thụ đặc trưng của thuốc nhuộm R6G trong toàn bộ quang phổ thu được (xem Bảng 4.1) và nó có thể được coi là một mẫu đối chứng tự nhiên. Mặt khác, một cảm biến có các lỗ với đường kính 4 μm và chu kỳ 6 μm xuất hiện hiệu ứng SEIRA ở khoảng $\nu < 1600 \text{ cm}^{-1}$. Trong khi ở dải bước sóng ngắn hơn 2800 – 3000 cm^{-1} , bức xạ

IR ($\lambda \leq 3,5 \mu\text{m}$) đi qua các lỗ có đường kính $4 \mu\text{m}$ ở chế độ ống dẫn sóng, tức là không xảy ra quá trình tăng cường sự hấp thụ ánh sáng hồng ngoại (SEIRA) bởi thuốc nhuộm phân tích R6G (xem Bảng 4.1). Tính đến sự phân bố không đồng nhất có thể xảy ra trước ngưng tụ hoặc sau ngưng tụ của chất phân tích trên màng kim loại và trong các lỗ micro do các phương pháp khác nhau để làm ướt màng và chất nền điện môi. Một kỹ thuật đã được phát triển để hiệu chuẩn bên trong các đường hấp thụ IR trong phổ truyền qua theo họa âm trong khoảng $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ (Hình 4.29) (ở đây bức xạ hồng ngoại đi qua cách tử ở chế độ ống dẫn sóng do kích thước lỗ và chu kỳ cách tử lớn hơn nhiều so với bước sóng ánh sáng). Do đó, để so sánh chi tiết hơn sự hấp thụ của một lớp R6G trên màng bạc được xem xét đối với hai dải đặc trưng $1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ và $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ (Bảng 4.1). Cần lưu ý rằng, sự phân bố cục bộ của chất phân tích (ví dụ, tính đồng nhất của nó) trong các thí nghiệm nghiên cứu về tăng cường sự hấp thụ ánh sáng hồng ngoại (SEIRA) và tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS), như một quy luật, không được kiểm soát. Ngoại trừ một số trường hợp hiếm hoi khi chất phân tích được áp dụng bằng cách phủ spin trong một lớp polyme hóa. Tuy nhiên, trong công trình này, lần đầu tiên, việc hiệu chuẩn bên trong hàm lượng R6G được thực hiện trong vùng nhảy của mảng lỗ micro bằng cách so sánh dải hấp thụ R6G đối với cảm biến và chất nền CaF_2 .

Tỷ lệ giữa hệ số hấp thụ của cảm biến và chất nền CaF_2 được phủ một lớp mỏng rhodamine 6G trong dải IR trung bình (ba cột đầu tiên trong Bảng 4.1) chứng tỏ sự tăng cường của SEIRA có giá trị 40 ± 11 , 47 ± 19 và 455 ± 230 lần tương ứng

tại các dải 1024, 1097 và 1261 cm^{-1} . Những hệ số tăng cường hấp thụ này có thể so sánh với các giá trị đã thu được trước đó là $\sim 10^2 - 10^3$ và có thể tiệm cận đến giá trị được ước tính về mặt lý thuyết là $\sim 10^4$. Tuy nhiên, khi chuẩn hóa hệ số hấp thụ trong dải hồng ngoại gần được khuếch đại tăng gấp sáu lần (xem ở trên), cụ thể là sự tăng cường vật lý nhạy cảm quang phổ của SEIRA cho thấy các giá trị vừa phải 7 ± 2 , 8 ± 3 và 76 ± 38 lần trong dải 1024 cm^{-1} , 1097 cm^{-1} và 1261 cm^{-1} tương ứng. Ngoài ra, chúng ta cũng nhận thấy rằng sự tăng cường hấp thụ hồng ngoại SEIRA của R6G đối với cảm biến có giá trị lớn nhất tại dải phổ 1261 cm^{-1} , là $\text{LOD} = \Delta/A_{1261} \approx 10^{-2}$ đơn lớp thuốc nhuộm ở mức 3σ .

So với các nghiên cứu trước, khảo sát sự tăng cường hấp thụ hồng ngoại thực hiện trên màng của hợp kim vàng paladi Au/Pd (80%/20%) cho kết quả không được tốt, hệ số tăng cường hấp thụ ánh sáng IR thấp, so với màng bạc nguyên chất có độ tinh khiết 99,99% cho giá trị tăng cường hấp thụ ánh sáng IR cao hơn nhiều. Điều này, như mong đợi, hệ số tăng cường phân tích có giá trị cao hơn đáng kể là 455 lần so với 5 lần và hệ số tăng cường vật lý là 76 lần so với 20 lần đối với màng kim loại nguyên chất. Trong khi đó, có những cách bổ sung để tăng độ nhạy SEIRA/(R) cho các nguồn IR không phân cực bằng cách sử dụng các mẫu có cấu trúc đều đặn như chế tạo các mảng hình vuông với các lỗ micro đều đặn hơn là sử dụng các vỏ nano (nanoshells) hoặc đảo nano (nanoislands) không đều. Ngoài ra, sau khi kiểm tra độ nhạy của cảm biến với các lỗ micro trên màng bạc trong vài tháng, vấn đề quan trọng nhất là bảo vệ nó chống lại sự lão hóa và nhiễm bẩn, ví dụ, bằng cách lắng đọng

lớp mỏng phân cách điện môi có độ dày nanomet, để đảm bảo khả năng tái sử dụng trong khảo sát SEIRA/(R).

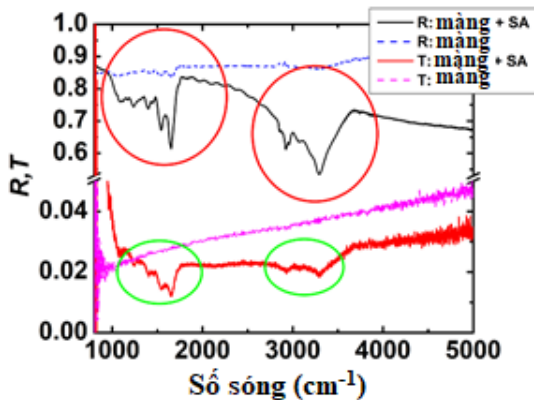
Các nghiên cứu được thực hiện không chỉ cho thấy khả năng tiềm tàng của phương pháp SEIRA trong việc phân tích các lượng nano của chất phân tích - độ nhạy phân tích cao (khuếch đại), mà còn cả bản chất vật liệu màng của các phép đo (không giống như SERS, sự phát quang của chất phân tích không ảnh hưởng đến các phép đo trong vùng IR) và khả năng hiệu chuẩn bên trong nồng độ chất phân tích (so với chất nền điện môi).

4.6.2. Tính chất cộng hưởng cảm biến micro sinh học

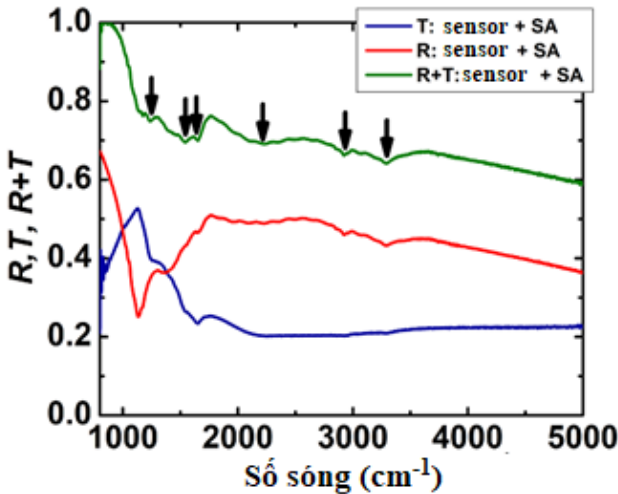
Việc nuôi cấy vi khuẩn tụ cầu SA (SA - Staphylococcus aureus) được thực hiện bởi phòng thí nghiệm vi khuẩn học của bệnh viện bệnh truyền nhiễm số 2 ở Moscow. Vi khuẩn được nuôi trong môi trường dinh dưỡng và sau đó được đặt trong dung dịch đệm natri photphat. Khoảng 1 ml huyền phù được đặt trên cảm biến và trên màng bạc không có cấu trúc, sau đó được làm khô ở nhiệt độ phòng và bất hoạt bằng dung dịch etanol 70%. Như đã biết, các mẫu như vậy cho phép chứng minh được tất cả các đặc điểm chính dao động phân tử của các vết vi khuẩn trong phổ Raman.

Cách tử nhiễu xạ có đường kính 4 μm và chu kỳ 6 μm trên màng bạc dày 30 nm trên chất nền CaF_2 chứng tỏ (Hình 4.30) sự hấp thụ của vi khuẩn tụ cầu SA trong chế độ truyền qua do hệ số truyền qua của màng vốn rất thấp $T_{\text{film}} \approx 0,02$. Vùng hấp thụ chính của SA nằm trong khoảng 1100 - 1700 cm^{-1} và tất nhiên,

lớn hơn nhiều so với trong khoảng $2800 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ ($A_{t,max} \approx 0,002$). Tuy nhiên, ở chế độ phản xạ, sự hấp thụ tối đa của vi khuẩn SA là đáng kể, nhưng không cao ($A_{r,max} \approx 0,25$), ngay cả khi cường độ của ánh sáng tới hoặc ánh sáng phản xạ cao hơn gần 50 lần ($R_{film}/T_{film} \approx 0,9/0,02 \approx 45$), mang lại hệ số hấp thụ hai lần hiệu quả bổ sung trong lớp SA so với hệ số truyền một lần trong chế độ truyền qua. Hơn nữa, tỷ lệ của các giá trị hấp thụ cho các dải cơ bản và âm bội trong chế độ phản xạ gần như bằng 1, cho thấy một số hiệu ứng plasmonic có thể có trong sự hấp thụ âm bội của Raman IR phi tuyến. Trong cả hai chế độ, các vùng hấp thụ đặc trưng được đặt chồng lên thành phần hấp thụ nền, với tần số tăng lên không đổi (xem so sánh giữa các mẫu sạch và mẫu phủ trong Hình 4.30).



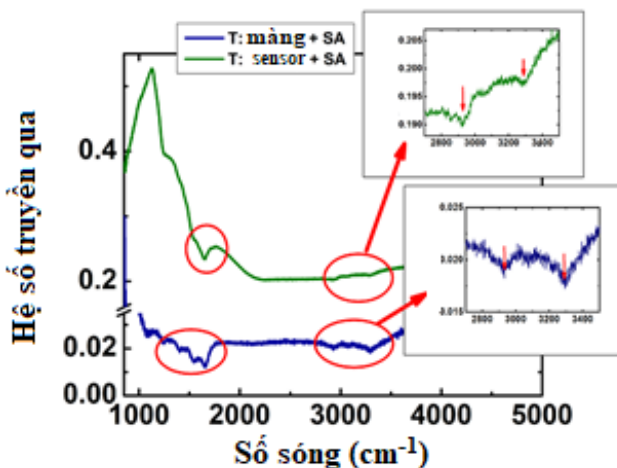
Hình 4.30. Phổ truyền qua hồng ngoại IR (T - đường cong dưới) và phản xạ (R - đường cong trên) của màng bạc dày 30 nm không có và có một lớp đơn vi khuẩn tụ cầu Staphylococcus. Các hình elip màu đỏ và xanh lá cây đánh dấu các đường hấp thụ IR đặc trưng của SA và âm bội tần số cao hơn của chúng [95]



Hình 4.31. Phổ truyền qua IR (T - đường cong dưới) và phổ phản xạ (R - đường cong giữa) và phổ tổng (R + T - đường cong trên) của cảm biến được phủ lớp đơn SA. Các mũi tên chỉ các dải hấp thụ đặc trưng của SA [95]

Hơn nữa, phổ phản xạ và truyền qua hồng ngoại IR của cảm biến được phủ lớp SA có một số tính chất đặc trưng (Hình 4.31). Đặc biệt, cực đại sắc nét tần số thấp của hệ số truyền qua T và cực tiểu sắc nét của hệ số phản xạ R quan sát thấy trên phổ có thể được dự đoán bởi lý thuyết nhiễu xạ từ các lỗ có đường kính khoảng 4 μm và vùng quang phổ dạng bình nguyên tiếp theo. Bản chất nhiễu xạ của các cực trị này được chứng minh bằng sự giảm chậm và đơn điệu trong tổng phổ R + T (Hình 4.31), trong đó cực tiểu nhỏ nhất được giải thích bằng sự hấp thụ bởi SA. Lớp SA dẫn đến sự xuất hiện của các dải hấp thụ đặc trưng, có thể nhìn thấy rõ ràng trong tổng phổ, trong khi ở chế độ truyền qua các vùng như vậy chỉ xuất hiện gần 1600 cm^{-1} và 3300 cm^{-1}

(và âm bội - ở chế độ phản xạ), tương ứng. Các đặc điểm quang phổ này sẽ được thảo luận chi tiết hơn bên dưới.



Hình 4.32. Phổ truyền qua hồng ngoại IR (T) của màng (đường cong dưới) và cảm biến (đường cong trên) với lớp đơn SA [95]

Phổ truyền qua hồng ngoại IR (T) của màng (đường cong dưới) và cảm biến (đường cong trên) với lớp đơn SA được biểu diễn cụ thể trên hình 4.32. Vòng elip màu đỏ đánh dấu các đường hấp thụ đặc trưng của SA và các âm bội tần số cao của chúng. Các mũi tên màu đỏ cho biết các hình ảnh phóng to của biên độ âm bội trong chế độ hiệu chuẩn nội bộ.

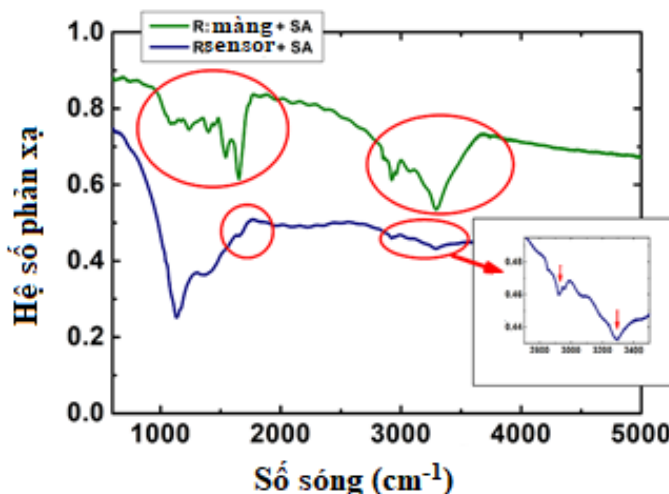
So sánh các dải hấp thụ của vi khuẩn SA được quan sát trong chế độ truyền qua của màng và cảm biến cho thấy các dải hấp thụ cơ bản của vi khuẩn (các dải truyền dẫn trong vùng $900 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ trong Hình 4.32) rơi vào các dải có thứ tự

khác nhau của sự khuếch đại cộng hưởng của quá trình truyền qua cảm biến. Ngoài ra, các dải hấp thụ của SA cũng xuất hiện dưới dạng âm bội trong khoảng $2800 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ với biên độ gần như bằng nhau đối với màng và cảm biến (xem trong Hình 4.32), cho thấy hệ số truyền qua của cảm biến có giá trị cao hơn nhiều ở dải hồng ngoại sóng trung không dẫn đến hệ số hấp thụ của SA mạnh hơn. So sánh khả năng hấp thụ đối với dải cơ bản và bội âm của vi khuẩn trên màng và chất nền cảm biến giúp chúng ta có thể thực hiện hiệu chuẩn nội bộ phân bố mẫu và ước tính độ nhạy của cảm biến. Do đó, giá trị đặc trưng cơ bản biểu thị phổ hấp thụ của SA - $A_{t,\max} \approx 0,007$ đối với màng và $A_{t,\max} \approx 0,025 - 0,03$ đối với cảm biến - có thể được so sánh trực tiếp, cho thấy độ khuếch đại gấp 3 - 4 lần đối với màng bạc, cũng như trong trường hợp thí nghiệm trước với rhodamine 6G. Điều này có thể có nghĩa là gấp 10 lần mức tăng được tính toán của cảm biến so với chất nền CaF_2 . Đồng thời, đối với cảm biến, các dải hấp thụ của vi khuẩn SA rơi vào vùng điều biến đường truyền mạnh và do đó phần lớn bị "rửa trôi".

Hình 4.33 biểu diễn phổ phản xạ hồng ngoại IR (R) của màng (đường cong trên) và cảm biến (đường cong dưới) với lớp đơn SA. Vòng elip màu đỏ đánh dấu các đường hấp thụ đặc trưng của SA và các âm bội tần số cao của chúng. Các mũi tên màu đỏ cho biết các hình ảnh phóng to của biên độ âm bội trong chế độ hiệu chuẩn nội bộ.

Trong chế độ phản xạ của cảm biến, các dải hấp thụ của vi khuẩn SA rơi vào vùng điều biến truyền mạnh và do đó phần lớn bị "rửa trôi" (xem hệ số hấp thụ rất nhỏ $A_{r,\max} \approx 0,01$ đối với

phổ hấp thụ cơ bản và âm bội trong hình 4.33). Mặt khác, sự phản xạ thông thường từ màng bạc được phủ một lớp SA dẫn đến các dải hấp thụ rõ rệt cho cả dải cơ bản và âm bội, cho thấy độ nhạy cảm biến thấp ở chế độ này.



Hình 4.33. Phổ phản xạ hồng ngoại IR (R) của màng (đường cong trên) và cảm biến (đường cong dưới) với lớp đơn SA [95]

Kết quả là, so sánh giữa phương pháp SEIRA và các hạt nano vàng được phủ bởi màng bạc hoạt động như một chất nền SERS cho thấy sự tăng cường hấp thụ tại các phổ đặc trưng của vi khuẩn SA tăng gấp 10 lần được phát hiện trong dải hồng ngoại, điều này giúp nhanh chóng tìm ra phổ của vi sinh vật gây bệnh.

Chương 5

ỨNG DỤNG CỦA CẢM BIẾN MICRO TRÊN MÀNG MỎNG KIM LOẠI

Công nghệ micro cho phép chế tạo ra các cảm biến micro thao tác và sử dụng vật liệu ở tầm phân tử, tạo ra và làm tăng tính chất đặc biệt của vật liệu nhưng lại giảm kích thước của các thiết bị, hệ thống đến kích thước cực nhỏ. Đây được xem là cuộc cách mạng công nghiệp, thúc đẩy sự phát triển trong mọi lĩnh vực đặc biệt là y sinh học, năng lượng, môi trường, công nghệ thông tin, quân sự... Vì thế có thể coi công nghệ này đã và đang tác động đến toàn xã hội. Về mặt kỹ thuật, công nghệ này giúp chế tạo các linh kiện điện tử micro/nano với tốc độ xử lý cực nhanh. Các nhà xưởng cũng dùng vật liệu micro/nano để làm các thiết bị ghi thông tin cực nhỏ, chế tạo màn hình máy tính, điện thoại và các linh kiện cho xe hơi, máy bay, tàu vũ trụ...

5.1. CHIP SINH HỌC MICRO

Các chip sinh học (biochips) là công nghệ cơ sở cơ bản mà qua đó các quá trình sinh học khác nhau có thể được phân tích bằng cách sàng lọc thu nhỏ mạnh mẽ. Việc tạo ra các chip sinh học có khả năng cách mạng hóa nhiều lĩnh vực - cả trong khoa

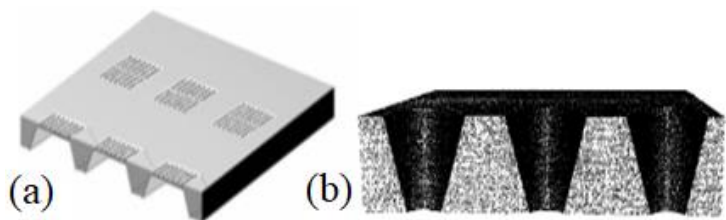
học, đời sống, chẩn đoán y tế và phát triển thuốc. Công nghệ chế tạo biochip đòi hỏi công cụ tinh vi và chính xác. Mảng lỗ micro (Array of micro-holes) là công nghệ nền tảng trong sản xuất biochip hiện nay.

Chip micro còn gọi là chip gene hay chip ADN, là loại biochip rất phổ biến, bao gồm rất nhiều các ADN (gọi là dò) được phân bố trên giá đỡ rất nhỏ (thường là lam kính). Các chuỗi cần phát hiện như mRNA, virus (gọi là mục tiêu) được gắn nhãn với chất phát huỳnh quang. Sau khi được lai hóa với dò, các chuỗi mục tiêu được phát hiện và lượng hóa nhờ huỳnh quang được phát xạ bởi tia laser. Chip micro đã được ứng dụng rất phổ biến như trong chuẩn đoán gene, nucleotit, dấu ấn sinh học, điều trị ung thư, miễn dịch.

Ngày nay, chip sinh học có thể được chia thành hai nhóm chính. Nhóm đầu tiên được gọi là chip sinh học thụ động, trên đó các phản ứng phân tích sinh học phụ thuộc vào sự khuếch tán diễn ra. Ví dụ về chip thụ động là các vi mạch DNA, protein và các phân tử được gắn vào các phân tử sinh học. Nhóm thứ hai được gọi là chip sinh học tích cực, trong đó vi điện cực hoặc kênh tạo điều kiện thuận lợi cho các phản ứng phân tích sinh học. Ví dụ về chip sinh học hoạt động, cụ thể là chip điện tử sinh học để lai trường DNA dòng điện một chiều và chip điện di mao quản vi lỏng, trong đó dòng điện một chiều được sử dụng để tách và xác định lượng vết của các chất sinh học [101].

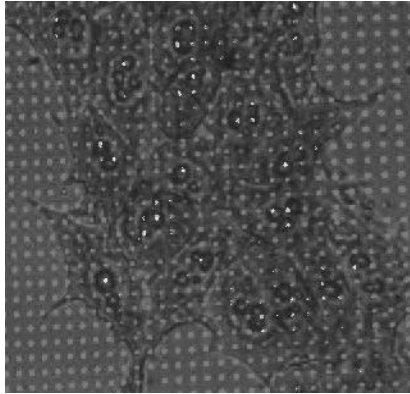
Ở giai đoạn hiện tại, các phương pháp công nghệ micro/nano và phương pháp phân tích y sinh được kết hợp với

nhau để phát triển di truyền học phân tử. Một loạt các nguồn ánh sáng micro hai chiều cho phép kiểm tra độ phân giải cao của các mẫu sinh học. Một ví dụ cụ thể về chip sinh học micro được miêu tả ở hình 5.1. Nguồn sáng là một dãy lỗ có đường kính nhỏ hơn 200 nm được chế tạo trên màng silicon mỏng. Chip sinh học silicon được chế tạo có kích thước 12 mm x 12 mm (9 mảng lỗ micro kích thước 1 mm x 1 mm); độ dày màng 1,5 - 2,5 μm , mỗi mảng chứa 200 x 200 hoặc 400 x 400 lỗ bằng cách sử dụng bức xạ của kính hiển vi quét laser (SLM) [101]. Chúng thu được thông qua một loạt các quy trình khắc và in thạch bản tuần tự bằng cách sử dụng các tấm silicon dày 630 μm làm vật liệu SOI chính. Sau đó, các tấm được tiếp xúc với tác động từ mặt ngược lại, kết quả là độ dày của chúng giảm xuống còn 2 μm (Hình 5.1 a). Các lỗ có dạng hình nón (Hình 5.1 b), đường kính lối vào của chúng vượt quá 500 nm (500 - 2000 nm). Để tăng tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu khi ánh sáng đi qua các lỗ, một màng mỏng 40 nm làm bằng Al hoặc Ti được phủ lên mẫu. Do đó, khẩu độ đầu ra tối thiểu được tìm thấy là 190 nm. Để giảm thêm đường kính lỗ thoát ra của các lỗ, một lớp mỏng Si_3N_4 đã được lắng trên mẫu. Để tăng độ hấp thụ quang học giữa các lỗ, mảng này được phủ thêm một lớp màng kim loại dày 80 nm. Các khẩu độ tối thiểu của các lỗ là 60 nm. Với khẩu độ như vậy, không có ánh sáng truyền đến vùng xa. Sự truyền tới vùng xa (không tương tác với mẫu) chỉ được quan sát ở đường kính lỗ ~ 160 nm.



Hình 5.1. a) Vật liệu chip micro silicon, b) Hình dạng của các lỗ được khắc trên tấm silicon [101]

Các mảng nguồn sáng micro được kích thích bởi bức xạ laser đã được kiểm tra bằng cách nghiên cứu các phân tử sinh học và các tế bào sử dụng đường kính lỗ lên đến 280 nm. Các mảng có hơn $1,6 \times 10^5$ lỗ có đường kính lỗ và khoảng cách giữa chúng xấp xỉ bằng nhau. Đường kính tối thiểu là 60 nm, và quan sát thấy sự truyền ánh sáng tới vùng trường xa ở đường kính vượt quá 160 nm. Ưu điểm chính khi sử dụng mảng lỗ micro hai chiều là vùng của chùm tia laser kích thích và mẫu đang nghiên cứu được tách biệt về mặt không gian. Điều này có nghĩa là chỉ một phần của mẫu nằm trong vùng trường gần đối với khẩu độ micro được chiếu sáng bằng laser mới được kích thích và cho tín hiệu huỳnh quang. Vì khoảng cách giữa các lỗ lớn hơn đường kính của chùm tia laser, điều này cho phép chỉ bắn một lỗ tại một thời điểm, dẫn đến tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu tăng đáng kể do tín hiệu nền rất thấp. Các mảng được kích thích bởi bức xạ laser là một phương pháp hiện đại hứa hẹn tạo ra các cảm biến sinh học hoạt động trong vùng trường gần; tuy nhiên, đối với điều này, các tính chất được nghiên cứu phải dựa trên quang phổ của chúng.

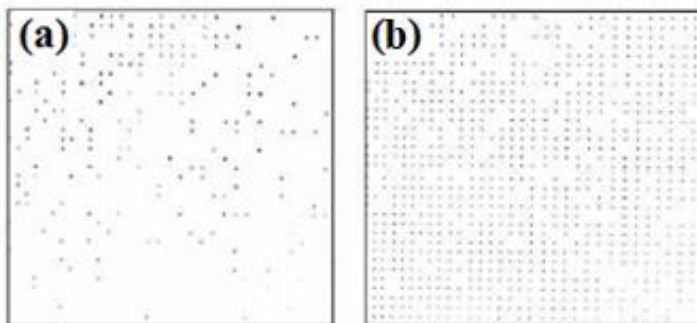


Hình 5.2. Hình ảnh các nguyên bào sợi phát triển trên vật liệu micro thu được bằng cách sử dụng SLM đồng tiêu và đại diện cho lớp phủ của các mẫu huỳnh quang (đốm trắng) và ánh sáng truyền qua (đốm xám); kích thước ảnh 112 μm x 112 μm , tế bào được nhuộm bằng ethidium bromide [101]

Nguyên bào sợi nuôi cấy trên chất nền được chuẩn bị theo phương pháp đã mô tả ở trên. Các vùng giàu axit Ribonucleic (RNA) của nhân nguyên bào sợi (nucleoli) được phát hiện một cách chọn lọc bằng cách được đánh dấu bằng thuốc nhuộm axit nucleic. Trong hình 5.2 cho thấy một lớp phủ hình ảnh của ánh sáng huỳnh quang và ánh sáng truyền qua, với tín hiệu huỳnh quang chủ yếu là do sự huỳnh quang của các nucleoli.

Các đoạn DNA có kích thước từ 200 nm đến 9300 nm được ghi lại sau khi nhuộm bằng ethidium bromide (Hình 5.3). Tín hiệu huỳnh quang đáng chú ý ở những nơi không có tín hiệu ánh sáng truyền qua và ngược lại. Điều này cho thấy việc thực hiện các điều kiện trường gần, vì các đoạn DNA đơn lẻ nên không

thể nhìn thấy trong mẫu hấp thụ qua kính hiển vi quang học trường gần truyền thống.



Hình 5.3. Các mẫu huỳnh quang SLM của các đoạn DNA được nhuộm bằng ethidium bromide (a) và phân bố ánh sáng truyền qua mẫu (b).

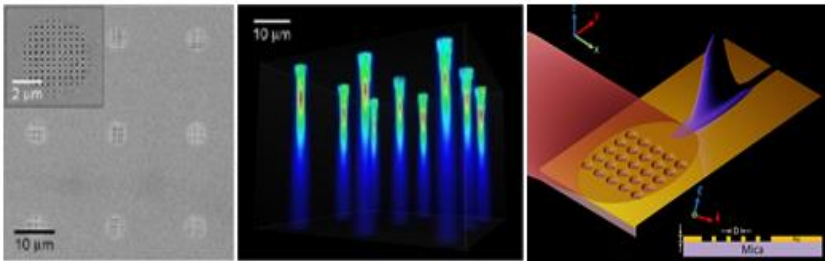
Ảnh bị ngược tương phản, kích thước ảnh 96 μm x 96 μm

Các khẩu độ micro có thứ tự cùng với các phân tử của chất được khảo sát có thể được kiểm tra bằng phương pháp nổi tiếng sử dụng trong kính hiển vi lực nguyên tử (AFM). Trong các công trình, phương pháp này được mô tả trong bài toán tách các phân tử có thứ tự cao của mẫu với độ chính xác nanomet. Kỹ thuật lắng đọng được sử dụng trong AFM có thể được sử dụng để tạo ra các chip sinh học với độ phân giải nano thay đổi.

Với mục đích phát triển và giải thích các kết quả thu được, có thể sử dụng công việc quét kính hiển vi thống kê. Tích lũy, xử lý, phân tích tín hiệu đa năng và nhanh chóng có thể được thực hiện bằng cách sử dụng SLM làm nguồn kích thích [101]. Trong tương lai, để có được cấu trúc đều đặn được thể hiện rõ ràng, phương pháp đề xuất nên được kết hợp với quy trình xử lý

được mô tả sử dụng trong AFM. Điều này sẽ làm cho nó có thể tạo ra nhiều loại chip sinh học với độ phân giải trường gần và tích lũy dữ liệu nhanh chóng.

5.2. THẤU KÍNH MICRO



Hình 5.4. Thấu kính mới micro giúp hội tụ ánh sáng trong dải quang phổ rộng [102]

Một loại thấu kính nhiễu xạ mới được tạo ra bằng cách sử dụng một mảng hai chiều gồm các lỗ tròn với kích thước theo thứ tự vài nanomet đến micromet, đã khắc phục được các hạn chế theo truyền thống liên quan đến cả thấu kính thông thường và cấu trúc plasmonic (Hình 5.4). Thấu kính mới có thể tập trung ánh sáng có màu bất kỳ trong phạm vi nhìn thấy, hơn nữa, nó hoạt động ngay cả đối với các dải quang phổ khá rộng. Không giống như thấu kính truyền thống, loại mới không yêu cầu kỹ thuật đầu sóng để lấy nét. Do các hiện tượng phức tạp xảy ra trên bề mặt, một thấu kính có cùng khẩu độ có thể phù hợp với các bước sóng khác nhau. Điều này có nghĩa là cùng một mẫu có thể hội tụ bức xạ có dải quang phổ khá rộng với bước sóng từ 500 nm đến 780 nm. Điều này khá bất thường đối với thấu kính nhiễu xạ và thú vị gấp đôi vì vùng "làm việc" nằm

trong phạm vi mà mắt người có thể nhìn thấy được. Những thấu kính này có thể dễ dàng thu nhỏ đến một khu vực đủ lớn. Điều này có thể cung cấp thông lượng cao. Trong quá trình lấy nét với sự trợ giúp của một loại thấu kính mới, xảy ra song song hai hiện tượng đó là hiệu ứng nhiễu xạ và hiệu ứng plasmon. Loại thấu kính mới được phát triển có thể được sử dụng cho nhiều ứng dụng khác nhau như: mạch quang tích hợp, cố định ánh sáng phổ rộng, truyền thông quang học đa kênh và hơn thế nữa. Một trong những lĩnh vực chính mà thấu kính mới có thể hữu ích trong gia đình là chụp ảnh âm thanh nổi đa màu sắc.

5.3. ỨNG DỤNG CỦA CẢM BIẾN MICRO

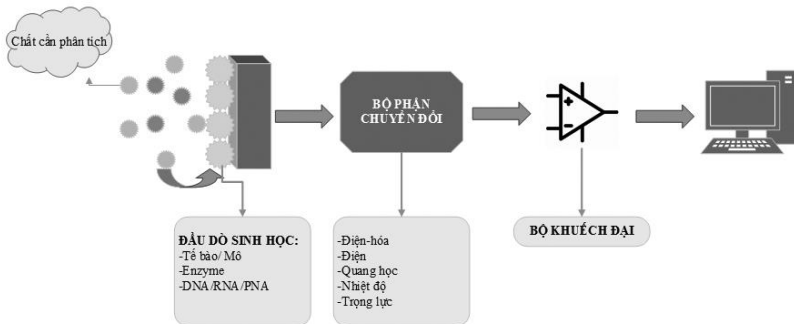
Cảm biến được coi là kỹ thuật nền tảng cho sự phát triển của khoa học và công nghệ hiện đại, được đánh giá là một trong mười công nghệ làm thay đổi cuộc sống. Bên cạnh sự có mặt của các loại cảm biến trong các ngành công nghiệp, cảm biến ứng dụng trong đời sống như một thiết bị dân dụng đã và đang hiện diện ngày một nhiều hơn. Đó có thể là các cảm biến gia tốc, cảm biến ánh sáng, cảm biến khoảng cách, cảm biến lực và con quay hồi chuyển trong các thiết bị di động thông minh; cảm biến lưu lượng, cảm biến áp suất, cảm biến nhiệt độ trong ô tô; cảm biến báo cháy, cảm biến chuyển động, cảm biến quang học trong văn phòng và gia đình... Có thể thấy rằng, cảm biến đo lường các đại lượng vật lý đã có những bước phát triển mạnh mẽ với độ tin cậy cao, nhỏ gọn và giá thành ngày càng giảm.

Với sự tiến bộ gần đây của công nghệ micro, cảm biến sinh học (biosensor) và cảm biến hoá học (chemosensor) đã giao thoa với công nghệ micro và tạo ra một lĩnh vực mới là cảm biến

micro sinh học, cảm biến micro hoá học (cảm biến sinh học, cảm biến hoá học ở kích thước micro). Ngày nay, cảm biến micro sinh học, cảm biến micro hoá học đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như: y tế, sinh học, môi trường, đời sống, quân sự... Trong bối cảnh đó, các nghiên cứu chế tạo cảm biến micro đã và đang được triển khai với nhiều triển vọng mang tính đột phá, biến các tiềm năng trở thành những sản phẩm công nghệ hữu ích.

5.3.1. Ứng dụng của cảm biến micro sinh học

Cảm biến sinh học là một thiết bị sinh học bao gồm một đầu dò sinh học, bộ phận chuyển đổi và một bộ phận khuếch đại tín hiệu (Hình 5.5). Thiết bị này cho phép chuyển đổi các tín hiệu sinh học về dạng tín hiệu điện, điện-hóa, quang học, trọng lực hoặc âm thanh [103-104]. Dựa vào cấu tạo đầu dò, có thể chia cảm biến sinh học thành ba loại như sau: cảm biến sinh học dựa trên enzym (xúc tác), cảm biến sinh học dựa trên nucleic acid (DNA, RNA,...) và cảm biến sinh học dựa trên tế bào (vi sinh vật hoặc một phần mô,...) [105].



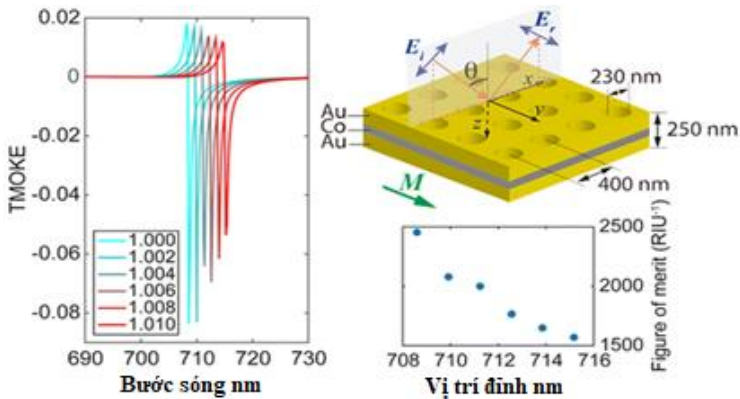
Hình 5.5. Các thành phần cơ bản của bộ cảm biến sinh học

Nếu như cảm biến hoá học sử dụng các vật liệu và kỹ thuật đo thích hợp nhằm phát hiện các dạng chất hoá học, thì cảm biến sinh học sử dụng một hay nhiều tác nhân sinh học như một yếu tố nhận biết các dạng chất hoá học và cả các dạng sinh học như vi khuẩn, vi rút, chuỗi ADN hay kháng nguyên – kháng thể. Một dạng được coi là cảm biến sinh học đơn giản nhất đã được áp dụng đó là việc tận dụng các đối tượng sinh học vốn có các giác quan nhạy cảm hơn con người nhiều lần, để phát hiện các yếu tố nguy hại như việc sử dụng chim hoàng yến trong các hầm lò để phát hiện các khí độc như cacbon monoxit, metan; sử dụng cá hồi để phát hiện ô nhiễm nước; hay sử dụng chó để đánh hơi phát hiện hay lần theo dấu vết tội phạm.

Năm 1962, lần đầu tiên khái niệm về cảm biến sinh học hiện đại đã được hai GS. L. C. Clark và C. Lyons đề cập đến trong báo cáo về chế tạo điện cực dùng enzym glucozơ oxidaza để định lượng glucozơ. Từ đó đến nay, chủ điểm cảm biến sinh học đã trở thành một trong những nội dung nghiên cứu nổi bật thu hút được nhiều nhóm nghiên cứu và phát triển công nghệ thuộc nhiều lĩnh vực tham gia. Với sự phát triển của khoa học và công nghệ micro/nano, công nghệ sinh học micro/nano, công nghệ vi cơ điện tử... và sự giao thoa ngày một mạnh mẽ của các ngành khoa học, việc nghiên cứu và phát triển các thế hệ cảm biến hoá học, cảm biến sinh học ngày một tinh vi và hiệu quả hơn.

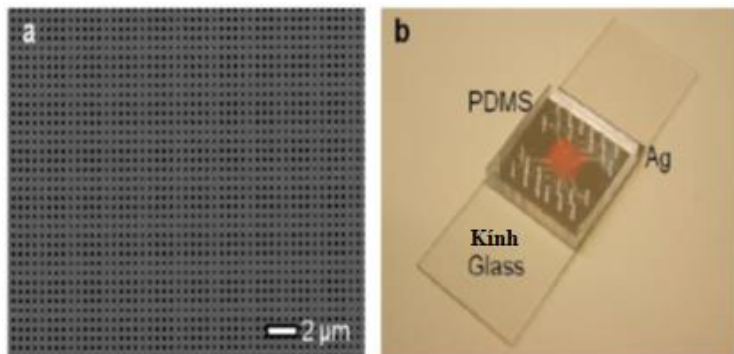
Với sự thành công của nhiều loại dụng cụ cảm biến sinh học (biosensor) SPR khác nhau đã được chứng minh trong các ứng dụng của chúng ở nhiều lĩnh vực (Hình 5.6), đặc biệt là cảm biến SPR dựa trên các dây lỗ micro tuần hoàn trên màng kim

loại, chúng thể hiện hiệu ứng truyền quang học bất thường ở các bước sóng cộng hưởng cụ thể. Cảm biến sinh học với các lỗ micro đã cho thấy một số khả năng độc đáo mà các thiết bị hiện có không thể giải quyết được [102]. Mặc dù có những ưu điểm độc đáo và việc chế tạo cảm biến sinh học với lỗ micro đắt tiền, chúng vẫn được phân phối rộng rãi. Do đó, sự phát triển của các kỹ thuật chế tạo thông lượng cao mới là rất đáng mong đợi.



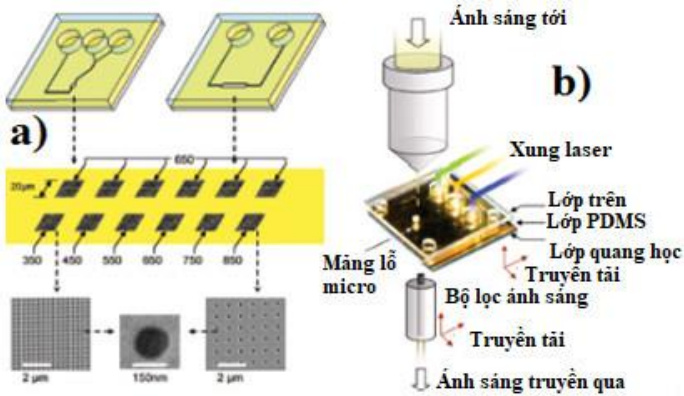
Hình 5.6. Cảm biến plasmonic có đường kính 230 nm và chu kỳ 400 nm trên màng Au - Co - Au dày 250 nm [102]

Phương pháp mới có thể chế tạo một vùng rộng lớn các lỗ micro bằng cách sử dụng khuôn silicon. Hình 5.7 b cho thấy một chip PDMS với 12 kênh được gắn vào một lớp phủ silica của một loạt các lỗ micro [27]. Nó cũng cho phép sử dụng phương pháp hóa học bề mặt được thiết lập tốt để gắn các phân tử sinh học hoặc tạo màng lipid.



Hình 5.7. (a) Ảnh SEM - một dãy lỗ micro có kích thước 180 nm và chu kỳ 500 nm trên màng bạc Ag. (b) Ảnh của chip vi lỏng PDMS trên mẫu màng lỗ micro của chip. Diện tích của màng Ag 26,5 mm x 26,5 mm có độ dày 100 nm với một dãy lỗ nano có kích thước 8 mm x 8 mm nằm ở trung tâm của một lam kính tiêu chuẩn [27]

Việc tăng cường khả năng truyền ánh sáng bất thường là kết quả của sự kích thích plasmon bề mặt, do đó, các cộng hưởng phải đáp ứng với sự hấp phụ của các phân tử hữu cơ. Gordon (2008) đã nghiên cứu hiệu ứng này và thực hiện tích hợp các mảng lỗ micro như là các yếu tố nhạy cảm của kiến trúc vi lỏng. Các thiết bị này có thể được sử dụng trong các xét nghiệm sinh hóa của tác nhân (Hình 5.8) [58]. Các mảng lỗ micro có các dấu chân nhạy cảm nhỏ hoạt động ở điều kiện truyền dẫn bình thường, điều này làm cho chúng phù hợp hơn cho việc thu nhỏ kích thước. Cách tiếp cận cảm biến SPR mới này tương thích hơn với khái niệm phòng thí nghiệm trên chip và cho phép phân tích băng thông cao từ một chip cảm biến duy nhất.



Hình 5.8. a) Biểu đồ và hình ảnh SEM của chip vi lỗng với các màng lỗ micro vàng được nhúng trên nền thủy tinh.

b) Sơ đồ thí nghiệm sự hình thành màng lỗ micro [58]

Một nhóm các nhà nghiên cứu từ Hoa Kỳ đã đề xuất một kỹ thuật tạo ra các mảng diện tích lớn của lỗ micro tuần hoàn trên màng kim loại dựa trên sự bay hơi kim loại bằng cách sử dụng một khuôn silicon có thể tái sử dụng. Mặc dù kỹ thuật này không mới, nhưng trước đây chưa ai thử sản xuất các mẫu diện tích lớn với nó. Với công trình nghiên cứu của mình, các nhà khoa học Mỹ đã chứng minh rằng điều này là hoàn toàn có thể. Kết quả là, họ đã chế tạo được một mảng kim loại gồm các lỗ micro có chiều dài khoảng 1 cm. Trong trường hợp này, các lỗ micro được hình thành trên một màng kim loại dày về mặt quang học (dày hơn 100 nm). Ngoài ra, các nhà nghiên cứu đã chỉ ra rằng cấu trúc mà họ phát triển có thể được sử dụng cho các cảm biến plasmonic sinh học, bởi vì vật liệu bạc Ag họ sử dụng có tính tương thích sinh học.

Nguyên lý hoạt động của cảm biến sinh học

Một cách cơ bản, có thể hiểu cảm biến sinh học hoạt động dựa trên việc đo (trực tiếp hoặc gián tiếp) các tương tác giữa thành phần sinh học (phần tử dò) được gắn kết trên bề mặt cảm biến với tác nhân cần phát hiện (phần tử đích). Thành phần sinh học được sử dụng chủ yếu là enzym, ADN, ARN, kháng nguyên – kháng thể. Mỗi phần tử nhận biết sinh học khác nhau chỉ cho phép nhận biết một loại đối tượng phân tích; nếu không phù hợp với thành phần cảm nhận sinh học thì không có sự thay đổi tín hiệu ở đầu ra của cảm biến. Chính vì vậy, cảm biến sinh học có độ chọn lọc rất cao. Dựa vào bản chất của thành phần nhận biết sinh học có thể phân biệt các loại cảm biến, đó là cảm biến enzym (enzym sensor), cảm biến DNA (DNA sensor), cảm biến miễn dịch (immunosensor) hay cảm biến aptame (aptasensor). Tương tác giữa thành phần sinh học và tác nhân cần phát hiện sẽ gây ra sự thay đổi các tín hiệu hoá – sinh và được nhận biết bằng các kỹ thuật khác nhau như quang học, điện hoá, khối lượng, từ trường... Đây là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến độ nhạy và tính hiệu quả của cảm biến. Mỗi kỹ thuật đều có những ưu điểm và nhược điểm riêng, tùy thuộc vào những điều kiện cụ thể mà có thể áp dụng riêng rẽ các kỹ thuật hoặc kết hợp chúng lại để đem lại hiệu quả tối ưu [106].

Nguyên lý đo điện hoá và nguyên lý quang học là hai cách tiếp cận khá thành công trong chế tạo cảm biến sinh học dân dụng. Sản phẩm que thử nhanh dựa trên nguyên lý chỉ thị màu có thể quan sát được bằng mắt thường là một dạng cảm biến đơn giản mà hiệu quả đã được ứng dụng như sản phẩm thương mại.

Que thử dạng kiểm tra nhanh có cấu tạo và cách sử dụng rất đơn giản, chỉ dưới dạng một “que nhúng” có kích thước 2 x 7 cm, cho kết quả nhanh từ 5-10 phút, có thể sử dụng để kiểm tra tại hiện trường. Đó là các que thử phát hiện ma túy, độc tố trong vi khuẩn tụ cầu vàng (*Staphylococcus aureus*), *E.coli*, *Salmonella*, vi rút đốm trắng trên tôm, kháng nguyên SARS-Cov-2 (Covid-19), vi rút cúm A...và gần đây là que thử ung thư gan (Hình 5.9). Nguyên lý của que thử nhanh là dựa trên kỹ thuật sắc ký miễn dịch định tính bằng phương pháp dòng chảy một chiều. Để phát hiện sự có mặt của kháng nguyên trong mẫu (yếu tố lạ xâm nhập vào cơ thể), trên kit được phủ một lớp kháng thể đơn dòng kháng nguyên ở khoan gắn kết. Trong quá trình phản ứng, mẫu phân tích thấm theo màng và di chuyển nhờ các mao dẫn, gặp và phản ứng với các kháng thể trên lớp màng và tạo ra vạch màu. Sự có mặt của vạch màu ở đường/vạch thử (test line - T) là kết quả của phản ứng giữa kháng nguyên với phức hợp kháng thể đặc hiệu gắn hạt nano vàng xảy ra cho biết kết quả dương tính, ngược lại trong trường hợp không có vạch màu ở vùng này là kết quả âm tính. Một vạch màu luôn luôn xuất hiện tại đường/vạch chứng (control line - C) cho biết phức hợp kháng thể đặc hiệu gắn hạt nano vàng không tham gia phản ứng (do không có kháng nguyên) hoặc đã phản ứng (nhưng vẫn còn dư kháng thể) và như vậy sẽ khẳng định tính xác thực của quy trình phản ứng. Ưu điểm của kit thử nhanh là tiện lợi và nhanh chóng, tuy nhiên, chỉ mang tính định tính. Ngoài ra, do độ nhạy và độ đặc hiệu không cao nên nhiều trường hợp kit cho kết quả không chính xác, thường là dương tính giả.



Hình 5.9. Một số ví dụ que thử nhanh

Cảm biến sinh học điện hoá là thiết bị cho phép định lượng tức thời hàm lượng đường máu của người bệnh tại bất cứ đâu, bất cứ thời điểm nào mà không cần phải đến cơ sở y tế (Hình 5.10). Sản phẩm là một bộ thiết bị điện tử có thể hiển thị kết quả có tính định lượng sử dụng các điện cực dùng một lần. Một số sản phẩm khác định lượng cholesterol hay axit uric trong máu cũng bước đầu được giới thiệu, tuy nhiên hiệu quả ứng dụng vẫn còn nhiều hạn chế.



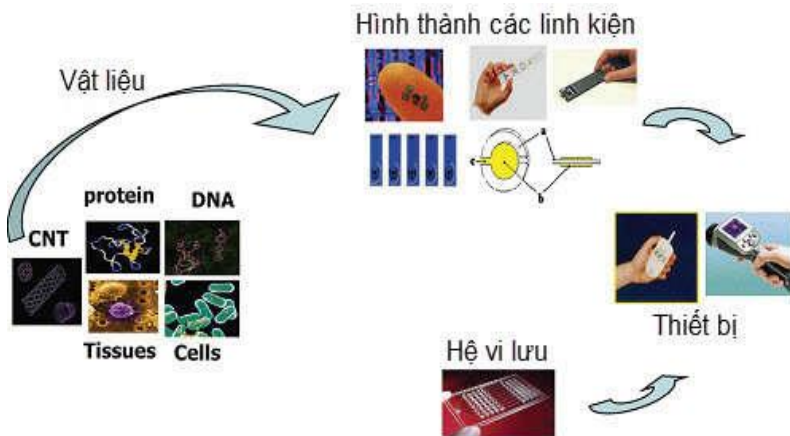
Hình 5.10. Thiết bị đo đường huyết

Các cảm biến sinh học dựa theo nguyên lý quang học trên cơ sở cảm biến thể rắn và công nghệ sợi quang tích hợp sử dụng hiện tượng như phát xạ huỳnh quang, lân quang; ánh sáng tử ngoại - khả kiến, bức xạ hồng ngoại hoặc tia laser để phát hiện sự thay đổi khi có sự tương tác giữa phân tử dò và phân tử đích trên bề mặt cảm biến. Các cảm biến dạng này là các thiết bị có bộ nhân quang điện tử cho phép đo các tín hiệu với độ nhạy cao và có thể định lượng một cách chính xác. Một hệ cảm biến sử dụng những kháng thể có gắn chỉ dấu huỳnh quang ứng dụng công nghệ xét nghiệm miễn dịch đã được phát triển thành các bộ kit với quy trình chuẩn hoá đã được nhiều hãng thiết bị y – sinh cung cấp cùng thiết bị, ứng dụng tại các phòng thí nghiệm ở các bệnh viện. Hầu hết các chỉ dấu sinh học sớm của bệnh ung thư đều có thể xét nghiệm bằng kỹ thuật này, thời gian phân tích nhanh, độ đặc hiệu cao. Ứng dụng hiệu ứng truyền năng lượng cộng hưởng huỳnh quang FRET dựa trên các chấm lượng tử hay

hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt SPR của các hạt nano, các mảng lỗ micro được kỳ vọng đem lại hiệu quả cao hơn trong kỹ thuật này. Các chấm lượng tử (QDs) là các nano tinh thể trên cơ sở bán dẫn bắt đầu được các nhà vật lý chú ý tới từ ba thập kỷ gần đây bởi các tính chất lượng tử đặc biệt của chúng. Với tính chất quang lý, đặc biệt là phát huỳnh quang phụ thuộc vào kích thước, có hiệu suất phát quang cao và rất bền nên khá nhiều nghiên cứu đã sử dụng QDs như một chất đánh dấu cho các quá trình dò tìm tương tác sinh học. Với chức năng hoá bề mặt các QDs (Cds, CdSe), các QDs này có thể phân tán tốt trong nước và tương thích sinh học. Các QDs khi đo được gắn với ADN, kháng thể hay enzym nhờ liên kết cộng hoá trị. Khi có sự tương tác đặc hiệu của phân tử sinh học dò với đích sẽ giữ các chấm lượng tử lại trên bề mặt đế. Tín hiệu huỳnh quang khi đó sẽ sử dụng như tín hiệu chỉ thị sự có mặt tác nhân đích trong mẫu. Một kỹ thuật nâng cao trong ứng dụng QDs trong phân tích y sinh đó là sự truyền năng lượng cộng hưởng Förster hay truyền năng lượng cộng hưởng huỳnh quang (FRET). FRET được ứng dụng trong các cảm biến sinh học để đo khoảng cách và phát hiện các tương tác phân tử. Bên cạnh đó, FRET còn được sử dụng để đo khoảng cách giữa các vùng trong một protein và do đó có được các thông tin về cấu hình của protein.

Hiệu ứng cộng hưởng bề mặt plasmon (SPR) là một kỹ thuật khác trong cảm biến đo theo nguyên lý quang học. Khi tần số sóng ánh sáng tới trùng với tần số dao động riêng của plasmon thì hiện tượng cộng hưởng sẽ xảy ra và sóng plasmon cộng hưởng sẽ lan truyền trên biên phân cách giữa điện môi và

kim loại, hoặc bức xạ ra không gian tự do SPR là cơ sở của nhiều thiết bị đo sự hấp thụ của các vật liệu trên bề mặt kim loại chủ yếu là vàng và bạc do hai kim loại này có đỉnh SPR nằm trong vùng nhìn thấy. Hiệu ứng này cũng là nguyên lý của nhiều cảm biến chỉ thị màu và cảm biến dạng vi lưu (microfluidic) (Hình 5.11). Trong các cảm biến này, đỉnh kích thích plasmon được xác định bằng sự thay đổi cường độ của ánh sáng phản xạ từ bề mặt màng kim loại theo góc chiếu hoặc theo bước sóng ánh sáng. Kỹ thuật này được sử dụng để quan sát sự thay đổi của độ dày màng chính xác tới nano mét, sự thăng giáng của mật độ vật chất hoặc sự hấp thụ của các phân tử như protein, ADN...



Hình 5.11. Mô hình chung của quá trình thiết kế/xây dựng hệ thiết bị cảm biến sinh học kết hợp hệ vi lưu [107]

Lợi thế của nguyên lý quang học trong chế tạo cảm biến là độ nhạy cao và có khả năng nghiên cứu sâu về các quá trình sinh học phân tử, còn nhược điểm của nó là giá thành cao, việc chuyên

đòi hỏi hiệu từ quang sang điện để hiển thị làm thiết bị cấu tạo phức tạp và tiêu tốn nhiều năng lượng hơn. Chính vì lẽ đó, cảm biến sinh học điện hoá là một hướng nghiên cứu được chú ý hơn cả, đặc biệt với các nhóm phát triển công nghệ trong mục tiêu chế tạo các thiết bị nhỏ gọn thực hiện xét nghiệm tại các cơ sở y tế. Có thể thấy rằng nếu như sự tương tác giữa enzym và cơ chất là sự phản ứng oxy hoá - khử, thì sự lai hoá của các chuỗi đơn ADN, hoặc tương tác kháng nguyên - kháng thể cũng sẽ gây ra những thay đổi mật độ các ion tích điện, làm thay đổi trở kháng hay độ dẫn của bề mặt cảm biến với môi trường điện ly. Nhờ đó, áp dụng nguyên lý điện hoá sẽ nhận các tín hiệu điện sinh học là trực tiếp nên thiết kế sẽ đơn giản hơn và thời gian đáp ứng nhanh hơn. Tuy nhiên, các tín hiệu điện hoá này khá nhỏ, vì thế đòi hỏi các kỹ thuật biến tính nâng cao nhằm khuếch đại và chọn lọc tín hiệu ở đầu ra. Các kỹ thuật điện hoá có độ nhạy cao như von-ampe sóng vuông, xung vi phân, tổng trở điện hoá, công nghệ transistor hiệu ứng trường (FET) hay sử dụng các vật liệu micro/nano như micro/nano cacbon, micro/nano vàng, micro/nano oxit sắt từ, vật liệu polyme dẫn điện chức năng... là một trong nhiều giải pháp nhằm khuếch đại và tăng độ ổn định cho cảm biến sinh học điện hoá. Các hạt nano có thể coi như chất đánh dấu điện hoá, do các hạt nano có chất xúc tác, nên giới hạn phát hiện được mở rộng hơn nhiều so với trường hợp không có vật liệu nano. Điều này là do diện tích bề mặt riêng của vật liệu rất lớn cũng như do dòng electron giữa bề mặt phân tử sinh học và hạt nano dễ dàng hơn.

Nguyên lý khối lượng trong cảm biến sử dụng vi cân tinh thể thạch anh có ưu điểm là độ nhạy cao do có thể xác định được cỡ picogram nhờ vào sự thay đổi tần số dao động khi lực tác dụng lên nó. Linh kiện vi cân tinh thể thạch anh có thể xác định rất chính xác chiều dày của các lớp bề mặt, nó được sử dụng trong nghiên cứu chế tạo cảm biến khí và cảm biến sinh học, đặc biệt là cảm biến nghiên cứu sự lai hoá ADN hay tương tác kháng nguyên – kháng thể.

Từ các cảm biến đơn lẻ phát triển thành dạng mảng (array), từ đó kết hợp với các công nghệ vi mạch và xử lý hình thành các chip. Các chip này lại kết hợp với công nghệ vi lưu (microfluidic) để hình thành hệ vi phân tích tổng hợp (Micro Total Analysis System - μ TAS) hay còn được gọi là Lab-on-a-chip (LOC, phòng thí nghiệm trên chip). Ở kích thước micro, cảm biến sẽ phóng đại độ phân giải không gian đến mức độ phân tử, thời gian lưu của các chất phản ứng rất ngắn do kích thước các kênh dòng chảy, không gian phản ứng, không gian khuếch tán được giảm xuống tối thiểu. Trên thực tế, vi lưu không chế và điều khiển dòng chất lỏng trong một không gian siêu nhỏ cỡ dưới micromet, thậm chí nanomet với một thể tích chỉ vài chục microlit và thúc đẩy các phản ứng xuống miligiây [108].

Các thành tựu trong lĩnh vực nano sinh học và công nghệ hệ thống micro/nano cơ điện tử (MEMS/NEMS – Micro/ Nano ElectroMechanical System) đã chứng tỏ triển vọng to lớn của chúng ứng dụng trong chế tạo cảm biến. Công nghệ MEMS/NEMS là công nghệ thiết kế, chế tạo các vi hệ thống với

kích thước hoạt động nhỏ hơn μm . Vật liệu bán dẫn (silic), hữu cơ (polyme) hay kim loại (vàng, bạc, nhôm) là những nguyên liệu chính dùng để chế tạo các bộ phận MEMS ở kích cỡ micromet bằng phương pháp ăn mòn laser (laser ablation), ăn mòn hoá học (chemical etching) hay quang khắc (photolithography). Các bộ phận được chế tạo bằng MEMS được gắn vào đèn nội soi để quan sát các cơ quan trong cơ thể, hay các bộ cảm ứng y học giá rẻ dùng một lần để giúp chẩn đoán bệnh chính xác và trị bệnh hiệu quả. Đặc biệt, hệ thống “lab-on-a-chip” gồm các bộ phận MEMS, mạng vi lưu với kích thước từ vài mm đến cm, về lý thuyết có khả năng tiến hành các thí nghiệm sinh - hoá tương đương với chức năng của nhiều phòng thí nghiệm hợp lại, có chức năng thực hiện một loạt quy trình một cách tự động thông qua các mô đun khác nhau: lấy mẫu, vận chuyển mẫu, chia mẫu, trộn mẫu, phân tích, tính toán, hiển thị và lưu trữ để từng bước thay thế dần các phương pháp phân tích truyền thống.

Hiện nay, các nghiên cứu còn hướng tới tích hợp các cảm biến, chip với công nghệ viễn thông hình thành một hệ thống thiết bị cảm biến tích hợp không dây ứng dụng trong kiểm soát sức khoẻ, an toàn thực phẩm, phân tích ô nhiễm môi trường nhờ khả năng giám sát liên tục theo thời gian thực tại nhiều địa điểm cùng lúc. Việc thu thập dữ liệu và truyền dữ liệu tới máy tính (AIDC) không chỉ là các thiết bị đầu cuối không dây mà còn phải được tích hợp với công nghệ nhận dạng tần số sóng vô tuyến (RFID) hay các công nghệ thu thập dữ liệu khác hiện đại và hiệu quả hơn. Một bộ các tiêu chuẩn thống nhất trong nhận diện và quản lý các thiết bị di động trong đó có các cảm biến đã

được đưa ra. Đó là gồm các thông số đo đạc, xác định dữ liệu, độ chính xác cần thiết.

Ứng dụng cảm biến micro sinh học trong y học

Mảng lỗ micro được xem như cảm biến micro là một trong những tiến bộ gần đây nhất đang được sử dụng để nghiên cứu ung thư, nó cung cấp hỗ trợ trong cách tiếp cận được lý để điều trị các bệnh khác nhau bao gồm cả tổn thương miệng. Cảm biến micro giúp phân tích một lượng lớn các mẫu đã được ghi lại trước đó hoặc các mẫu mới, nó thậm chí còn giúp kiểm tra tỷ lệ mắc một dấu hiệu cụ thể trong các khối u. Cho đến gần đây, việc sử dụng cảm biến micro trong nha khoa còn rất hạn chế, nhưng trong tương lai, khi công nghệ này có giá cả phải chăng, việc sử dụng nó sẽ tăng lên. Ở mục này sẽ thảo luận về các kỹ thuật và ứng dụng khác nhau của cảm biến micro trong y học hoặc chip DNA.

Khi trình tự bộ gen người được hoàn thành vào năm 2001, nó đã mở đường cho nhiều thí nghiệm và nghiên cứu, một trong những lĩnh vực đó là xác định các vùng DNA kiểm soát trạng thái bình thường và bệnh tật. Hệ gen chức năng là nghiên cứu chức năng gen thông qua các phép đo biểu hiện song song của bộ gen. Các công cụ phổ biến nhất được sử dụng để thực hiện các phép đo này bao gồm vi mạch DNA bổ sung, vi mạch oligonucleotide hoặc phân tích chuỗi biểu hiện gen (SAGE). Phân tích cảm biến micro có thể được chia thành hai bước chính: sản xuất đầu dò và sản xuất mục tiêu (cDNA). Các trình tự cụ thể được cố định trên một bề mặt và phản ứng với các mục tiêu cDNA được đánh dấu. Một tín hiệu kết quả từ việc lai giữa

mục tiêu được đánh dấu với đầu dò cố định cụ thể xác định những RNA nào có trong mẫu mục tiêu chưa biết.

Phòng ngừa, chẩn đoán và điều trị trong thực hành nha khoa dựa trên sự hiểu biết về sinh học của bệnh và sức khỏe răng miệng tiềm ẩn. Một số khía cạnh của việc chăm sóc bệnh nhân sẽ vẫn còn nguyên vẹn bởi những tiến bộ nhanh chóng của nghiên cứu sinh học ngày nay. Trong tương lai, các nha sĩ có thể sử dụng các xét nghiệm chẩn đoán rẽ tiền nhưng rất phức tạp để chẩn đoán nhiễm trùng, tổn thương miệng và các triệu chứng của rối loạn chức năng thái dương hàm (TMD). Các biến thể nhỏ trong chuỗi DNA dẫn đến các đặc điểm khác nhau (chẳng hạn như màu da, đặc điểm khuôn mặt hoặc chiều cao) được gọi là đa hình, cũng có thể gây ra hoặc góp phần vào sự phát triển của nhiều hội chứng và bệnh tật. Các biến thể di truyền này có thể được xác định dễ dàng bằng kỹ thuật cảm biến micro.

Cảm biến micro cung cấp cơ sở để định kiểu gen hàng nghìn locus khác nhau tại một thời điểm, rất hữu ích cho các nghiên cứu liên kết để cô lập các vùng nhiễm sắc thể liên quan đến một bệnh cụ thể. Cảm biến này cũng có thể được sử dụng để xác định các sai lệch nhiễm sắc thể liên quan đến ung thư, chẳng hạn như các đoạn mất cân bằng alen, có thể được xác định bằng cách mất dị hợp tử. Bằng kỹ thuật lai bộ gen so sánh trên DNA, có thể xác định được các vùng khuếch đại hoặc bị xóa trong nhiễm sắc thể, chẳng hạn như trong trường hợp ung thư miệng.

Công nghệ cảm biến micro gen dựa trên khả năng lắng đọng nhiều (hàng chục nghìn) chuỗi DNA khác nhau trên một bề mặt nhỏ, thường là một lam kính hay được gọi là “chip”. Các

đoạn DNA khác nhau được sắp xếp thành các hàng và cột sao cho nhận biết được danh tính của mỗi đoạn thông qua vị trí của nó trên cảm biến. Hai loại cảm biến micro là cảm biến micro biểu hiện gen và cảm biến micro mô (TMA). Các kỹ thuật như Northern blot và phản ứng chuỗi polymerase phiên mã ngược (RT-PCR) chỉ cho phép kiểm tra một vài gen trong mỗi thí nghiệm. Nhưng cảm biến micro hay “mô hình biểu hiện toàn cầu” không chỉ xem xét các loại gen nhiều hơn mức độ có thể có trước đây, mà còn có lợi thế là các gen được kiểm tra không bị ảnh hưởng bởi việc chọn lọc trước các gen.

Các phân tử DNA chưa biết được cắt thành các đoạn bởi các endonuclease giới hạn; các dấu hiệu huỳnh quang được gắn vào các đoạn DNA này. Sau đó, chúng được phép phản ứng với các đầu dò của chip DNA, các đoạn DNA đích cùng với các trình tự bổ sung liên kết với các đầu dò DNA. Các đoạn DNA còn lại bị rửa trôi. Các đoạn DNA mục tiêu có thể được xác định bằng sự phát huỳnh quang của chúng bằng cách cho một chùm tia laser đi qua. Một máy tính được sử dụng để ghi lại kiểu phát xạ huỳnh quang và nhận dạng DNA. Kỹ thuật sử dụng chip DNA này rất nhanh chóng, ngoài ra nó còn nhạy và đặc hiệu để xác định một số đoạn DNA đồng thời.

Nghiên cứu về sự biểu hiện của hầu hết, nếu không phải là tất cả, các gen trong một mẫu vật không phải dựa trên giả thuyết như hầu hết các nghiên cứu trước đây, mà thay vào đó được gọi là "nghiên cứu kiểu khám phá" hoặc ít tâng bốc hơn mô tả là "các cuộc thám hiểm câu cá". Trong khi cDNA có nguồn gốc từ một khối u được lai với một con chip để nghiên cứu mức độ biểu hiện

gen, những thay đổi về số lượng bản sao DNA (khuếch đại hoặc xóa gen) có thể được đo bằng cách lai DNA được đánh dấu huỳnh quang từ mẫu khối u với các chip này. TMAs được xây dựng bằng cách chuyển các lõi của mô nhúng parafin đến các lỗ được viết sẵn trong khối parafin nhận. Hơn 500 lõi có thể được đặt trong một khối duy nhất bằng kỹ thuật này. Các phần được cắt ra từ các khối TMA sau đó có thể được sử dụng cho các nghiên cứu hóa mô miễn dịch (IHC) hoặc lai tại chỗ. TMAs tương tự như vi mô biểu hiện gen ở chỗ các mẫu được sắp xếp thành hàng và cột trên một lam kính; chúng khác nhau ở chỗ mỗi phần tử trên slide TMA tương ứng với một mẫu bệnh nhân duy nhất, cho phép nhiều mẫu bệnh nhân được đánh giá cho một chỉ thị phân tử duy nhất trong một thử nghiệm, trong khi mảng micro biểu hiện gen cho phép đánh giá hàng nghìn chỉ thị phân tử trên một mẫu bệnh nhân cho mỗi cuộc thí nghiệm.

Trong ung thư

Sự hình thành khối u liên quan đến những thay đổi đồng thời trong hàng trăm tế bào và các biến thể trong gen. Cảm biến micro sinh học có thể là một lợi ích cho các nhà nghiên cứu vì nó cung cấp một nền tảng để kiểm tra đồng thời một lượng lớn các mẫu di truyền. Nó hỗ trợ đặc biệt trong việc xác định đa hình đơn nucleotide (SNP) và đột biến, phân loại khối u, xác định gen mục tiêu của các chất ức chế khối u, xác định các dấu ấn sinh học ung thư, xác định các gen liên quan đến tính kháng hóa học và phát hiện ra thuốc. Ví dụ, chúng ta có thể so sánh các kiểu biểu hiện gen khác nhau giữa một nhóm bệnh nhân ung thư

và một nhóm bệnh nhân bình thường và xác định gen liên quan đến bệnh ung thư cụ thể đó.

Các vi mạch gen đã được sử dụng để lai so sánh bộ gen. Trong kỹ thuật này, DNA bộ gen được đánh dấu huỳnh quang và được sử dụng để xác định sự hiện diện của mất hoặc khuếch đại gen, bao gồm ung thư biểu mô vú, ung thư biểu mô bàng quang, ung thư biểu mô ống dẫn trứng, ung thư biểu mô dạ dày, u ác tính và ung thư hạch. Dữ liệu biểu hiện gen có thể xác định các nhóm trường hợp có kết quả khác nhau đáng kể mà việc kiểm tra mô bệnh học thường quy không cho phép phân loại.

Việc chuyển đổi một khối u không xâm lấn thành một khối u xâm lấn cũng cần được nghiên cứu. Clark và cộng sự đã nghiên cứu cấu trúc gen của các tế bào u ác tính đã trở thành di căn và phát hiện ra một gen, RhoC, được biểu hiện nhiều hơn trong các tế bào di căn hơn là trong các tế bào u ác tính không di căn. Việc lập hồ sơ biểu hiện dựa trên cảm biến micro sinh học cho phép chúng ta xác định các gen cũng như các sự kiện tế bào và phân tử quan trọng có thể quan trọng trong các quá trình phức tạp như di căn. Các ứng dụng thực tế trong tương lai bao gồm chẩn đoán và quản lý tiên lượng bệnh nhân. Các bác sĩ lâm sàng sẽ có thể sử dụng cảm biến micro sinh học trong các thử nghiệm lâm sàng ban đầu để xác nhận cơ chế hoạt động của thuốc, đánh giá độ nhạy và độc tính của thuốc. Chúng có thể được sử dụng để phát triển một phân loại ung thư phân tử mới, bao gồm phân nhóm các bệnh ung thư theo các nhóm tiên lượng trên cơ sở cấu hình biểu hiện gen. Các lĩnh vực có thể được kết hợp với công nghệ cảm biến micro sinh học bao gồm phân loại

bệnh tật hoặc phân loại kiểu hình phân tử, nghiên cứu chức năng gen liên quan đến mạng lưới điều hòa gen, hoặc hệ gen chức năng, được lý học và sinh học phát triển.

Điều trị kháng sinh

Sự gia tăng số lượng vi khuẩn kháng thuốc và nhiễm trùng bội nhiễm đã dẫn đến sự thất bại của kháng sinh. Tính độc của các chủng vi khuẩn cũng ảnh hưởng đến kết quả của quá trình bệnh. Trong khoang miệng, nơi vi khuẩn kỵ khí có thể là tác nhân lây nhiễm, chúng thường không dễ nuôi cấy, đặc biệt là các sinh vật như actinomyces. Phân tích DNA cảm biến micro sinh học giúp ích vì DNA bộ gen của vi khuẩn thường tồn tại lâu hơn khả năng tồn tại của vi khuẩn và chẩn đoán có thể được thực hiện bằng cách sử dụng một lượng nhỏ DNA, trái ngược với số lượng lớn vi khuẩn cần thiết để nuôi cấy. Trong tương lai, một mẫu bệnh phẩm áp xe có thể được gửi không phải để nuôi cấy và kiểm tra độ nhạy, mà là để phân tích vi mô DNA.

Phát hiện sớm các tổn thương tiền ung thư miệng

Bạch sản hoặc tổn thương trắng của khoang miệng có thể là kết quả của vô số các tình trạng có thể khắc phục được. Hiện tại, việc kiểm tra bằng kính hiển vi không thể xác định được tập hợp con nhỏ của những tổn thương này tiến triển thành ung thư miệng. Việc xác định cấu hình biểu hiện gen hoặc “dấu vân tay bộ gen” sẽ cho phép bác sĩ lâm sàng phân biệt các tổn thương màu trắng vô hại với các tổn thương tiền ung thư hoặc ung thư rất sớm. Các nghiên cứu gần đây đã minh họa hiệu quả của vi tia trong ung thư miệng. Trong tương lai, các mẫu lấy từ sinh thiết

vết mổ hoặc sinh thiết bàn chải có thể được gửi đến phòng thí nghiệm để phân tích biểu hiện gen. Chẩn đoán sớm và quản lý ung thư miệng có tương quan với việc tăng khả năng sống sót. Xác định và điều trị các tổn thương răng miệng tiền ung thư và ung thư sớm có thể trở thành một trong những dịch vụ có giá trị nhất trong tương lai.

Ứng dụng cảm biến micro sinh học trong lĩnh vực môi trường

Cảm biến sinh học (biosensors) là một trong những công cụ giúp quan trắc và đánh giá chất lượng môi trường. Thiết bị sinh học này bắt đầu xuất hiện từ những năm 1960 và phát triển một cách vượt trội cho đến hiện tại [109]. Tùy vào những mục đích cũng như các chất cần phân tích khác nhau mà từng loại công nghệ cảm biến sẽ được áp dụng. Cảm biến sinh học dựa trên tế bào thường được ứng dụng khá nhiều trong giám sát các chất ô nhiễm trong môi trường nhờ vào đặc tính đơn giản. Tuy nhiên, đối với các cấu tử ô nhiễm có nồng độ thấp thì cảm biến dựa trên enzym cho kết quả chính xác nhờ vào độ nhạy cao. Để rút ngắn thời gian phát hiện chọn lọc các chủng vi sinh có mặt trong môi trường, các cảm biến DNA/RNA được sử dụng.

Trong lĩnh vực môi trường, các đầu dò sinh học được ứng dụng trong việc giám sát thuốc trừ sâu, mầm bệnh, độc chất, các yếu tố tiềm ẩn độc chất, các hóa chất gây rối loạn nội tiết và các hợp chất môi trường khác [110].

Cảm biến sinh học dựa trên tế bào

Trong vòng hơn 20 năm qua, cảm biến sinh học dựa trên tế bào thể hiện tiềm năng và ứng dụng to lớn của chúng, đặc biệt là

trong lĩnh vực phát hiện ô nhiễm môi trường. Trong môi trường biển, các độc chất chủ yếu được gây ra bởi tảo, chẳng hạn như saxitoxin (STX) và brevetoxin (PbTX-2), hai chất này được sinh ra từ tảo hai roi ở môi trường biển và có độc tính cao [111]. Để phát hiện hai chất này, người ta cố định tế bào cơ tim lên một đầu dò điện cực phủ nano bạch kim. Khi có sự ghép đôi xảy ra, các điện thế xuyên màng được hình thành và các điện cực ghi lại sự thay đổi điện áp từ đó xuất ra tín hiệu [112]. Năm 2009, Junhong Min cũng đã chứng minh thành công việc đo được phenol bằng cảm biến sinh học dựa trên tế bào phát hiện bằng công nghệ SPR (cộng hưởng plasmon bề mặt) và điện tử [113].

Bên cạnh đó, cảm biến sinh học dựa trên toàn bộ tế bào sử dụng các loài vi sinh vật như vi khuẩn, nấm (nấm men và nấm mốc), tảo, động vật nguyên sinh và vi rút. So với tế bào động vật hoặc thực vật, cảm biến sinh học toàn tế bào dễ xử lý, đồng thời các tế bào có thể tương tác với nhiều loại chất phân tích, hiển thị phản ứng điện hóa mà đầu dò tiếp nhận [114]. Để phát hiện thuốc trừ sâu pyrethroid, cảm biến quang sinh học dựa trên vi khuẩn *Escherichia coli* để nhận diện 3-phenoxybenzoic acid (3-PBA) đã được sử dụng với giới hạn phát hiện 3-PBA là 3 ng/mL trong phạm vi tuyến tính từ 1-2 ng/mL [115]. Cảm biến sinh học toàn tế bào được nhận định là khá đơn giản, chi phí thấp, do đó có tiềm năng để được phát triển hơn trong việc phát hiện ô nhiễm môi trường.

Cảm biến sinh học dựa trên enzym

Enzym được biết đến như chất xúc tác sinh học phổ biến, giúp tăng tốc độ của các phản ứng sinh học. Cảm biến sinh học dựa trên

enzym gồm các thụ thể enzym hoạt động dựa trên hoạt tính xúc tác và khả năng liên kết của các enzym để phát hiện các chất cần phân tích - các chất này có thể được phát hiện trực tiếp hoặc gián tiếp thông qua một chất chỉ thị [116].

Các cảm biến sinh học dựa trên enzym được phát triển để phát hiện thuốc trừ sâu hữu cơ, trong đó tiêu biểu là cảm biến sinh học dựa trên enzym acetylcholinesterase (AChE) và cảm biến sinh học dựa trên enzym thủy phân methyl parathion hydrolase (MPH). Đối với cảm biến MPH, vật liệu nano từ tính là Au-Fe₃O₄ được dùng để ổn định MPH nhờ vào lực tương tác tĩnh điện, cảm biến sinh học MPH cho tốc độ phản ứng nhanh, độ chọn lọc để phát hiện methyl parathion cao, với khoảng tuyến tính từ 0,5 đến 1000 ng/mL và giới hạn phát hiện 0,1 ng/mL [117]. Trong khi đó, cảm biến sinh học AchE được phát triển trên từng lớp bao gồm chitosan, các hạt nano vàng và lớp nafion, trong điều kiện tối ưu, cảm biến này phát hiện methyl parathion trong khoảng tuyến tính từ $1,0 \times 10^8$ đến $1,0 \times 10^{14}$ g/mL với giới hạn phát hiện là $5,0 \times 10^{15}$ g/mL [118].

Phần lớn các cảm biến sinh học dựa trên enzym thường đi kèm với bộ phận chuyển đổi điện hóa. Cảm biến sinh học dựa trên enzym cho độ nhạy cao, có thể phát hiện các chất ô nhiễm ở nồng độ rất thấp, tuy nhiên cũng chính vì vậy mà việc ổn định enzym lên đầu dò sinh học khá phức tạp và tốn kém [119].

Cảm biến sinh học dựa trên nucleic acid

Cảm biến sinh học dựa trên các acid nucleic hay còn gọi là cảm biến gen ngày càng được phát triển nhờ vào các đặc tính hóa

lý ổn định cũng như khả năng chọn lọc các chủng vi sinh vật cao [120]. Tương tự như cấu trúc của một cảm biến sinh học trình bày ở Hình 5.5, cảm biến sinh học dựa trên các nucleic acid sẽ bao gồm một đầu dò có gắn kết DNA, RNA hoặc PNA (một peptide nucleic acid mô phỏng DNA do con người tổng hợp nên), một bộ phận chuyển đổi và một bộ phận khuếch đại tín hiệu.

Để phát hiện một số tác nhân gây bệnh, cụ thể ở đây là *Legionella pneumophila*, người ta sử dụng kết hợp đoạn rRNA 16s của chủng này và công nghệ cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR) và thu nhận được kết quả trong vòng 3 giờ, tiết kiệm được khá nhiều thời gian so với các phương pháp phát hiện *Legionella pneumophila* hiện tại là PCR và ELISA [121]. Ngoài dùng để phát hiện các vi sinh vật gây bệnh, các cảm biến sinh học nucleic acid còn dùng để phát hiện các chất gây độc như Hg^{2+} .

Tuy nhiên, DNA có độ bền không cao trong các môi trường thí nghiệm, điều này dẫn đến các đầu dò có khả năng dễ bị hư hỏng và cho kết quả sai lệch trong các thí nghiệm [122]. Thay vì vậy, việc sử dụng PNA (Peptide Nucleic Acid) mô phỏng DNA do con người tổng hợp nên cho một kết quả khả quan hơn nhờ vào khả năng chọn lọc trình tự và ái lực cao, ngoài ra chúng bền hơn DNA trong các điều kiện thí nghiệm. Hiện nay, PNA được dùng khá phổ biến trong các mảng micro và cảm biến sinh học.

Ứng dụng cảm biến micro sinh học trong lĩnh vực an ninh, quốc phòng

Cảm biến sinh học cho phép phát hiện các chất ma túy, thuốc nổ và các tác nhân gây chiến tranh sinh hoá. Tại trung tâm

Nghiên cứu an ninh và vũ khí hỗn hợp Pháp - Đức, đã nghiên cứu công cụ có khả năng phát hiện mùi thuốc nổ TNT và các chất nổ khác với hàm lượng rất thấp được gọi là mũi điện tử. Các cuộc thử nghiệm cho thấy thiết bị cảm biến trên cơ sở các cấu trúc silic nano có khả năng phát hiện chất nổ TNT với hàm lượng chưa tới 1/1000 tỉ. Trong khi đó tại Đại học Connecticut (Mỹ), một lớp màng nano có thể “ngửi” được mùi bốc ra từ các chất nổ trong lòng đất và thông báo qua phản ứng phát quang cho phép phát hiện bằng mắt thường. Học viện Kỹ thuật Massachusetts thì sử dụng kỹ thuật vi cơ điện tử nhằm tạo ra một thiết bị cảm biến theo nguyên lý sắc ký khí - khối phổ với kích thước chỉ bằng bao diêm. Dựa theo nguyên lý phân tách các hợp chất dễ bay hơi của sắc ký khí và nguyên tắc phân mảnh ion trong máy khối phổ, các tác nhân độc hại và tác nhân chiến tranh hoá học sẽ được xác định nhờ thư viện phổ chuẩn được cài sẵn trong máy. Trong tương lai, các bộ cảm biến siêu nhạy sẽ được định vị trên không có thể “đánh hơi” được khí thải từ các nhà máy sản xuất hoá chất, những tàu thủy trình sát điện tử có khả năng lần theo dấu vết tên lửa đạn đạo khi chúng đang bay trên bầu trời. Hiện nay, Mỹ là nước đứng đầu thế giới trong việc phát triển công nghệ và những phương pháp mới để giám sát tại hiện trường có hiệu quả.

5.3.2. Ứng dụng của cảm biến micro hoá học

Cảm biến phân tử hay cảm biến hóa học (chemosensors) là một cấu trúc phân tử (phức hợp hữu cơ hoặc vô cơ) được sử dụng để nhận biết chất phân tích nhằm tạo ra một sự thay đổi

hoặc dùng để phát hiện tín hiệu [123]. Hoạt động của cảm biến hóa học, dựa trên sự tương tác xảy ra ở cấp độ phân tử, thường liên quan đến việc theo dõi liên tục hoạt động của một loại hóa chất trong một chất nền nhất định như dung dịch, không khí, máu, mô, nước thải, nước uống, v.v. Ứng dụng của cảm biến hóa học được gọi là hóa trị, là một hình thức nhận biết phân tử. Tất cả các cảm biến hóa học đều được thiết kế để chứa một gốc tín hiệu và một gốc nhận biết, được kết nối trực tiếp với nhau hoặc thông qua một số loại đầu nối hay miếng đệm. Tín hiệu thường là bức xạ điện từ dựa trên quang học, làm phát sinh những thay đổi trong sự hấp thụ tia cực tím, vùng khả kiến và các đặc tính phát xạ của các cảm biến. Cảm biến hóa học được coi là những phân tử có cấu trúc đơn giản và phản ánh nhu cầu hình thành các phân tử chelat để tạo phức các ion trong hóa học phân tích. Cảm biến hoá học cũng có những nguyên tắc hoạt động tương đồng như cảm biến sinh học, sự khác biệt là cảm biến sinh học kết hợp các thụ thể sinh học như kháng thể, aptamers hoặc chất tạo màng sinh học lớn.

Cảm biến hóa học mô tả phân tử có nguồn gốc tổng hợp báo hiệu sự hiện diện của vật chất hoặc năng lượng. Cảm biến hóa học có thể được coi là một loại thiết bị phân tích. Cảm biến nhiệt được sử dụng trong cuộc sống hàng ngày và đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như trong hóa học, sinh hóa, miễn dịch học, sinh lý học hay trong y học nói chung, chẳng hạn như trong các phân tích quan trọng của mẫu máu. Cảm biến cảm xạ có thể được thiết kế để phát hiện và phát tín hiệu một chất phân tích đơn lẻ hoặc một hỗn hợp của các loài đó

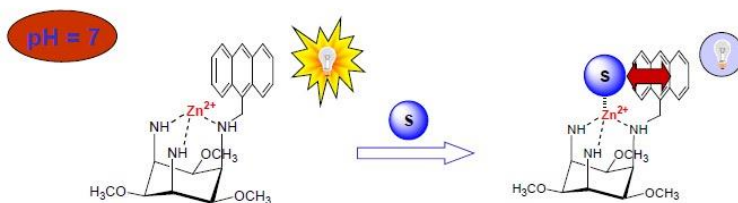
trong dung dịch [124]. Điều này có thể đạt được thông qua một phép đo đơn lẻ hoặc thông qua việc sử dụng giám sát liên tục. Mạnh tín hiệu hoạt động như một bộ chuyển đổi tín hiệu, chuyển đổi thông tin giữa cảm biến hóa học và chất phân tích thành phản ứng quang học một cách rõ ràng và có thể tái tạo.

Thông thường, sự thay đổi tín hiệu được quan sát bằng cách đo các đặc tính vật lý khác nhau của cảm biến hóa học, chẳng hạn như các đặc tính quang lý được thấy trong sự hấp thụ hoặc phát xạ, trong đó sử dụng các bước sóng khác nhau của phổ điện từ. Do đó, hầu hết các cảm biến hóa học được mô tả là có khả năng đo màu ở trạng thái cơ bản hoặc phát quang ở trạng thái kích thích, huỳnh quang hoặc lân quang. Các cảm biến hóa học so màu làm phát sinh những thay đổi trong đặc tính hấp thụ của chúng được ghi lại bằng quang phổ tử ngoại - khả kiến, chẳng hạn như cường độ hấp thụ, bước sóng và độ bất đối sử dụng ánh sáng phân cực tròn và quang phổ CD.

Ngược lại, trong trường hợp cảm biến hóa học phát quang, việc phát hiện chất phân tích, sử dụng quang phổ huỳnh quang, làm phát sinh các thay đổi phổ trong kích thích huỳnh quang hoặc trong phổ phát xạ, được ghi lại bằng máy đo huỳnh quang [125]. Những thay đổi như vậy cũng có thể xảy ra trong các đặc tính của trạng thái kích thích, năng suất lượng tử của huỳnh quang và sự phân cực của cảm biến hóa học. Phát hiện huỳnh quang có thể đạt được ở nồng độ thấp (dưới $\sim 10^{-6}$ M) với hầu hết các máy quang phổ huỳnh quang. Điều này mang lại lợi thế khi sử dụng các cảm biến trực tiếp trong hệ thống cấp quang. Ví dụ về việc

sử dụng cảm biến hóa học để theo dõi hàm lượng máu, nồng độ thuốc cũng như trong các mẫu môi trường. Các ion và phân tử xuất hiện rất nhiều trong các hệ thống sinh học và môi trường, nơi chúng tham gia thực hiện các quá trình sinh học và hóa học.

Các phương pháp tín hiệu quang học chẳng hạn như huỳnh quang nhạy cảm và có tính chọn lọc, đồng thời cung cấp nền tảng cho phản ứng thời gian thực và quan sát cục bộ. Vì các cảm biến hóa học được thiết kế để vừa nhắm mục tiêu (tức là có thể nhận ra và liên kết một chất cụ thể) vừa nhạy cảm với các phạm vi nồng độ khác nhau, chúng có thể được sử dụng để quan sát các sự kiện thực tế ở cấp độ tế bào. Khi mỗi phân tử có thể tạo ra một tín hiệu có thể được đo một cách chọn lọc, các cảm biến hóa học thường được cho là không xâm lấn và do đó đã thu hút sự chú ý đáng kể cho các ứng dụng của chúng trong vật chất sinh học, chẳng hạn như trong tế bào sống. Nhiều ví dụ về cảm biến hóa học đã được phát triển để quan sát chức năng và đặc tính của tế bào, bao gồm theo dõi nồng độ dòng ion và sự vận chuyển trong tế bào như Ca (II), Zn (II) (Hình 5.12), Cu (II), các cation sinh lý khác và anion, cũng như các phân tử sinh học.



Hình 5.12. Chất nền hữu cơ (các anion) liên kết với các ion Zn(II) tạo thành phức chất bậc ba

Việc thiết kế các phối tử để nhận biết có chọn lọc các khách thể thích hợp như cation kim loại và anion là một mục tiêu quan trọng của hóa học siêu phân tử. Thuật ngữ hóa học phân tích siêu phân tử gần đây đã được đặt ra để mô tả ứng dụng của cảm biến phân tử vào hóa học phân tích.

Cảm biến hóa học lần đầu tiên được ghi nhận là của Friedrich Goppelsroder vào năm 1867, về cảm biến hóa học huỳnh quang, đã phát triển một phương pháp nhận biết ion nhôm, sử dụng phối tử huỳnh quang. Nghiên cứu này và những công trình tiếp theo của những nhà khoa học khác, đã khai sinh ra cái được coi là hóa học phân tích hiện đại.

Vào những năm 1980, Anthony W. Czarnik đã phát triển hóa chất trị liệu [126], A. Prasanna de Silva [127] và Roger Tsien [128] đã phát triển nhiều loại đầu dò phát quang khác nhau cho các ion và phân tử trong dung dịch và trong tế bào sinh học, cho các ứng dụng thời gian thực. Tsien tiếp tục nghiên cứu và phát triển thêm lĩnh vực nghiên cứu này bằng cách phát triển và gắn các protein huỳnh quang cho các ứng dụng trong sinh học, chẳng hạn như protein huỳnh quang xanh (Green Fluorescent Proteins - GFP) mà ông đã được trao giải Nobel Hóa học năm 2008. Công trình của Lynn Sousa trong cuối những năm 1970 cũng như của J.-M. Lehn, H. Bouas-Laurent và các đồng nghiệp tại Đại học Bordeaux I. Pháp, về việc phát hiện các ion kim loại kiềm có thể dẫn đến một trong những ví dụ đầu tiên về việc sử dụng hóa học siêu phân tử trong thiết kế cảm biến huỳnh quang. Sự phát triển của chuyển điện tử quang cảm ứng (Photoinduced Electron Transfer – PET) được phát triển bởi

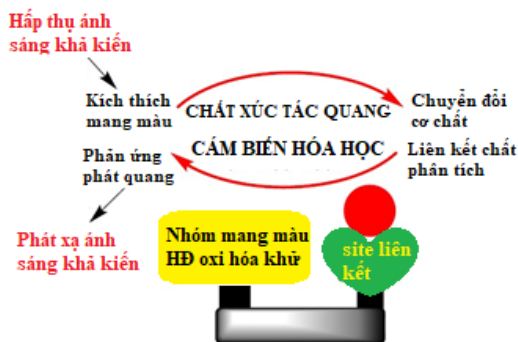
L. Fabbrizzi ứng dụng trong cảm biến các ion kim loại chuyển tiếp [129].

Trong cảm biến hoá học, việc sử dụng fluorophore kết nối với thụ thể thông qua một bộ đệm cộng hóa trị hiện nay thường được gọi là nguyên tắc thụ thể đệm fluorophores (fluorophores-spacer-receptor). Trong các hệ thống như vậy, cảm biến thường được mô tả là do những thay đổi trong đặc tính quang lý của hệ thống cảm biến hóa học do cơ chế tải sắt gây ra huỳnh quang tăng cường (Chelation induced Enhanced Fluorescence - CHEF) [126] và chuyển điện tử quang cảm ứng (PET) [127]. Về nguyên tắc, hai cơ chế dựa trên cùng một ý tưởng, con đường liên lạc dưới dạng truyền điện tử xuyên không gian từ các thụ thể giàu điện tử đến các fluorophores thiếu điện tử (thông qua không gian). Điều này dẫn đến việc dập tắt huỳnh quang (truyền điện tử tích cực) và sự phát xạ từ cảm biến hóa học bị 'tắt' đối với cả hai cơ chế khi không có chất phân tích. Tuy nhiên, khi hình thành phức chất chủ - khách giữa chất phân tích và chất nhận, con đường truyền bị phá vỡ và sự phát xạ huỳnh quang từ các fluorophores được tăng cường, hay còn gọi là 'bật'. Nói cách khác, cường độ huỳnh quang và năng suất lượng tử được tăng cường khi nhận dạng chất phân tích.

Thụ thể fluorophores cũng có thể được tích hợp trong cảm biến hoá học. Điều này dẫn đến thay đổi bước sóng phát xạ, thường dẫn đến thay đổi màu sắc hình thành một tín hiệu có thể nhìn thấy bằng mắt thường, các cảm biến như vậy thường được gọi là cảm biến đo màu. Nhiều ví dụ về cảm biến hóa học đo màu cho các ion như florua đã được phát triển. Một chất chỉ thị pH có thể được coi

như một chất cảm biến hóa học đo màu cho proton. Các cảm biến như vậy đã được phát triển cho các cation khác, cũng như các anion, các phân tử hữu cơ và sinh học lớn hơn, chẳng hạn như protein và carbohydrate.

Cảm biến hoá học là các phân tử có kích thước micro/nano và để ứng dụng trong cơ thể sống cần phải không độc hại. Cảm biến hóa học phải có khả năng đưa ra tín hiệu đo được để phản ứng trực tiếp với việc nhận biết nồng độ của chất phân tích. Trong khi gốc tín hiệu hoạt động như một bộ chuyển đổi tín hiệu, chuyển đổi thông tin nhận dạng thành phản hồi quang học (Hình 5.13). Gốc nhận biết chịu trách nhiệm liên kết với chất phân tích một cách có chọn lọc và thuận nghịch. Nếu các vị trí liên kết là “phản ứng hóa học không thể đảo ngược” thì các chất chỉ thị được mô tả là thiết bị đo lường hóa học huỳnh quang hoặc đầu dò huỳnh quang.



Hình 5.13. Nguyên lý chuyển đổi tín hiệu trong cảm biến hóa học

Trong cảm biến hoá học đo màu, cảm biến hoạt động thường dựa vào thụ thể và đầu dò được tích hợp về mặt cấu trúc.

Còn trong cảm biến hoá học phát quang/huỳnh quang, con đường liên lạc thông qua việc truyền điện tử hoặc truyền năng lượng bằng một miếng đệm cộng hóa trị. Hiệu quả của sự nhận biết giữa vật chủ - khách, giữa thụ thể - chất phân tích phụ thuộc vào một số yếu tố, bao gồm cả thiết kế của gốc thụ thể, mục tiêu phù hợp với bản chất cấu trúc của chất phân tích mục tiêu, cũng như bản chất của môi trường xảy ra bên trong (ví dụ: loại môi trường, tức là máu, nước bọt, nước tiểu, các mẫu sinh học). Một phần mở rộng cho cách tiếp cận này là sự phát triển của các đèn hiệu phân tử, là các đầu dò lai oligonucleotide dựa trên tín hiệu huỳnh quang được nhận biết thông qua việc tăng cường hoặc giảm sự phát quang sử dụng cơ chế truyền năng lượng cộng hưởng Förster (Förster resonance energy transfer - FRET).

Cảm biến hoá học đã được kết hợp thông qua chức năng hóa bề mặt thành các hạt nano kim loại, chấm lượng tử, hạt gốc cacbon và các cấu trúc vật liệu micro/nano để tạo điều kiện thuận lợi cho các ứng dụng khác nhau của chúng.

Các thụ thể khác không nhạy cảm với một phân tử cụ thể mà nhạy cảm với một lớp hợp chất phân tử, những cảm biến hóa học này được sử dụng trong các cảm biến dựa trên mảng lỗ micro. Cảm biến dựa trên mảng lỗ micro sử dụng liên kết chất phân tích bởi các thụ thể vi sai. Một ví dụ là phân tích nhóm của một số axit tannic tích tụ trong rượu whisky Scotch già trong thùng gỗ sồi. Kết quả được phân nhóm cho thấy mối tương quan với tuổi, nhưng các thành phần riêng lẻ thì không. Một thụ thể tương tự có thể được sử dụng để phân tích tartrat trong rượu vang.

Ứng dụng của cảm biến hóa học trong hình ảnh tế bào đặc biệt hứa hẹn vì hầu hết các quá trình sinh học hiện được theo dõi bằng cách sử dụng các công nghệ hình ảnh như huỳnh quang đồng bộ và kính hiển vi siêu phân giải.

Hợp chất saxitoxin là một chất độc thần kinh được tìm thấy trong động vật có vỏ và một loại vũ khí hóa học. Một cảm biến thử nghiệm cho hợp chất này lại dựa trên PET. Sự tương tác của saxitoxin với gốc ether vương miện của cảm biến giết chết quá trình PET của nó đối với fluorophore và huỳnh quang được chuyển từ tắt sang bật [130]. Dạng boron bất thường đảm bảo sự phát huỳnh quang diễn ra trong phần ánh sáng nhìn thấy của quang phổ điện từ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] K. J. Klein Koerkamp, S. Enoch, F. B. Segerink, N. F. van Hulst and L. Kuipers (2004). Strong Influence of Hole Shape on Extraordinary Transmission through Periodic Arrays of Subwavelength Holes. *Physical Review Letters.*, V. 92, Number 18, p. 183901.
- [2] K. L. van der Molen, F. B. Segerink, and N. F. van Hulst L. Kuipers (2004). Influence of hole size on the extraordinary transmission through subwavelength hole arrays. *Applied Physics Letters.*, V. 85, N 9, P. 4316 – 4318.
- [3] Reuven Gordon, David Sinton, Karen L. Kavanagh, and Alexandre G. Brolo (2008). A New Generation of Sensors Based on Extraordinary Optical Transmission. *Accounts of Chemical Research*, Vol. 41, No. 8, P.1049 – 1057.
- [4] Ilya V. Treshin, Vasily V. Klimov, Pavel N. Melentiev and Victor I. Balykin (2013). Optical Tamm state and extraordinary light transmission through a nanoaperture. *Physical Review A.*, V.88, p.023832.
- [5] V.V. Klimov (2014). *Nanoplasmonics*. CRC Press.
- [6] A. Krishnan, T. Thio, T. J. Kim, H. J. Lezec, T. W. Ebbesen, P. A. Wolff, J. Pendry, L. Martin-Moreno, F. J.

- Garcia-Vidal (2001). Evanescently coupled resonance in surface plasmon enhanced transmission. *Opt. Comm.*, V.200, Issues 1 – 6, p. 1 – 7.
- [7] Xiang Shou, Amit Agrawal and Ajay Nahata (2005). Role of metal film thickness on the enhanced transmission properties of a periodic array of subwavelength apertures. *Optics Express*, Vol. 13, No. 24, p.9834.
- [8] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, P. A. Wolff (1998). Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. *Nature*, Vol 391, P. 667 – 669.
- [9] E. P. Gusev, M. Copel, and E. Cartier (2000). High-resolution depth profiling in ultrathin Al_2O_3 films on Si. *Appl. Phys. Lett.* 76, 176.
- [10] Tineke Thio, K. M. Pellerin, R. A. Linke, H. J. Lezec, and T. W. Ebbesen (2001). Enhanced light transmission through a single subwavelength aperture. *Optics Letters*, V.26, Issue 24, p. 1972 – 1974
- [11] William L. Barnes, Alain Dereux & Thomas W. Ebbesen (2003). Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, Vol. 424, p. 824 – 830.
- [12] Hanwei Gao, Joel Henzie, and Teri W. Odom (2006). Direct Evidence for Surface Plasmon-Mediated Enhanced Light Transmission through Metallic Nanohole Arrays. *Nano Lett.*, 6 (9), p 2104 – 2108..

- [13] C. Genet & T. W. Ebbesen (2007). Light in tiny holes. *Nature.*, V.445, p. 39 – 46.
- [14] Jiun-Chan Yang, Jin Ji, James M. Hogle and Dale N. Larson (2008). Metallic Nanohole Arrays on Fluoropolymer Substrates as Small Label-Free Real-Time Bioprobes. *Nano Lett.*, 8 (9), P. 2718 – 2724.
- [15] Si Hoon Lee, Kyle C. Bantz, Nathan C. Lindquist, Sang-Hyun Oh and Christy L. Haynes (2009). Self-Assembled Plasmonic Nanohole Arrays. *Langmuir.*, 25 (23), P. 13685 – 13693.
- [16] P. N. Melentiev, T. V. Konstantinova, A. E. Afanasiev, A. A. Kuzin, A. S. Baturin, A. V. Tausenev, A. V. Konyaschenko and V. I. Balykin (2013). Single nano-hole as a new effective nonlinear element for third-harmonic generation. *Laser Physics Letters*, Volume 10, Number 7, 075901.
- [17] Alexandre G. Brolo, Erin Arctander, Reuven Gordon, Brian Leathem, and Karen L. Kavanagh (2004). Nanohole-Enhanced Raman Scattering. *Nano Letters*, 4 (10), P. 2015 – 2018.
- [18] Lospinoso D., Colombelli A., Lomascolo M., Rella R., Manera M. G. (2022). Self-Assembled Metal Nanohole Arrays with Tunable Plasmonic Properties for SERS Single-Molecule Detection. *Nanomaterials*, 12(3), 380.

- [19] Williams S. M. et al (2004). Extraordinary infrared transmission of Cu-coated arrays with subwavelength apertures: Hole size and the transition from surface plasmon to waveguide transmission. *Applied physics letters*, T. 85, №. 9, P. 1472 – 1474.
- [20] Masatoshi Osawa, Masahiko Ikeda (1991). Surface-enhanced infrared absorption of p-nitrobenzoic acid deposited on silver island films: contributions of electromagnetic and chemical mechanisms. *J. Phys. Chem.*, V.95 (24), pp 9914 – 9919.
- [21] T T H Nguyen, S I Kudryashov, P A Danilov, A A Ionin, R A Khmel'nitskii, A A Rudenko and I N Saraeva (2018). The grating of micro-holes as a chemosensor with rhodamine 6G molecules, *Journal of Physics: Conf. Series* 1092, 012151.
- [22] Osawa M. (2001). Surface-enhanced infrared absorption. *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, p. 163 – 187.
- [23] Osawa M. (2002). Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Eds. J. M. Chalmers and P. R. Griffiths, Vol. 1, P. 85 – 799.
- [24] Masatoshi Osawa (2006). Surface-Enhanced Infrared Absorption. *Applied Physics*, V. 81, pp. 163 – 187.
- [25] Bukasov R, Shumaker-Parry JS (2009). Silver nanocrescents with infrared plasmonic properties as tunable substrates for surface enhanced infrared absorption spectroscopy. *Anal. Chem.*, V. 81, p. 4531 – 4535.

- [26] Sang Eon Han and Gang Chen (2010). Optical Absorption Enhancement in Silicon Nanohole Arrays for Solar Photovoltaics. *Nano Lett.*, 10 (3), P. 1012 – 1015.
- [27] Hyungsoon Im, Si Hoon Lee, Nathan J. Wittenberg, Timothy W. Johnson, Nathan C. Lindquist, Prashant Nagpal, David J. Norris, Sang-Hyun Oh (2011). High-throughput fabrication of plasmonic nanohole array sensors for label-free kinetic biosensing. 15th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, Seattle, Washington, USA.
- [28] Kudryashov S. I., Danilov P. A., Porfirev A. P., Saraeva I. N., Nguyen T. H. T., Rudenko A. A.,...Vitrik O. B. (2019). High-throughput micropatterning of plasmonic surfaces by multiplexed femtosecond laser pulses for advanced IR-sensing applications. *Applied Surface Science*, 484, 948-956.
- [29] Alexandre G. Brolo, Erin Arctander, Reuven Gordon, Brian Leathem, and Karen L. Kavanagh (2004). Nanohole-Enhanced Raman Scattering. *Nano Letters*, 4 (10), P. 2015 – 2018.
- [30] Coe J. V. et al (2007). Metal films with arrays of tiny holes: spectroscopy with infrared plasmonic scaffolding. *The Journal of Physical Chemistry C*, T. 111, №. 47, p. 17459 – 17472.
- [31] F. Neubrech, A. Pucci, T. W. Cornelius, S. Karim A. García-Etxarri, and J. Aizpurua (2008). Resonant plasmonic and vibrational coupling in a tailored

- nanoantenna for infrared detection. *Phys. Rev. Lett.*, V.101, p. 157403.
- [32] Qing Guo Du, Chan Hin Kam, Hilmi Volkan Demir, Hong Yu Yu, and Xiao Wei Sun (2011). Enhanced optical absorption in nanopatterned silicon thin films with a nanocone-hole structure for photovoltaic applications. *Optics Letters*, Vol. 36, No. 9, P. 1713 – 1715.
- [33] Debby Correia-Ledo, Kirsty F. Gibson, Anuj Dhawan, Maxime Couture, Tuan Vo-Dinh, Duncan Graham, and Jean-Francois Masson (2012). Assessing the Location of Surface Plasmons Over Nanotriangle and Nanohole Arrays of Different Size and Periodicity. *J. Phys. Chem. C*, 116, P. 6884 – 6892.
- [34] Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, И. Н. Сараева, Е. Д. Старцева, Р. А. Хмельницкий (2016). Нелинейные механизмы поглощения при фемтосекундной лазерной абляции поверхности силикатного стекла. *Письма в ЖЭТФ*, том 103, вып. 5, с.350 – 354.
- [35] H. F. Ghaemi, Thio, Tineke, D. E. Grupp, T. W. Ebbesen, and H. J. Lezec (1998). Surface plasmon enhance optical transmission through subwavelength holes. *Phys. Rev. B.*, 58(11), P. 6779 – 6782.
- [36] J. Aizpurua, J. Aizpurua, P. Hanarp, D.S. Sutherland (2003). Optical Properties of Gold Nanorings. *J.Phys. Rev. Lett.*, V.90, P. 057401.

- [37] N. L. Dmitruk, S. Z. Malinich (2014). Surface plasmon resonances and their manifestation in the optical properties of nanostructures of noble metals. *Ukrainian Journal of Physics*, 9(1), 3-3.
- [38] A. Emelyanov, G. Fedoseev, P. J. Barnes (1999). Reduced intracellular magnesium concentrations in asthmatic patients. *European Respiratory Journal*, 13: 38-40.
- [39] N. T. Bagraev, L. E. Klyachkin, A. A. Koudryavtsev, A. M. Malyarenko, V. V. Romanov (2009). Superconducting properties of silicon nanostructures. *Semiconductors* volume 43, Article number: 1441.
- [40] A. M. Glezer, L. S. Metlov (2010). Physics of megaplastic (Severe) deformation in solids. *Physics of the Solid State* volume 52, pages 1162–1169.
- [41] Grigory V. Andrievsky, Vadim I. Bruskov, Artem A. Tykhomyrov, Sergey V. Gudkov (2009). Peculiarities of the antioxidant and radioprotective effects of hydrated C60 fullerene nanostructures in vitro and in vivo. *Free Radical Biology and Medicine*. Volume 47, Issue 6, Pages 786-793.
- [42] Yuriy I. Gordeev, Arthur K. Abkaryan, Aleksandr S. Binchurov, Vitaly B. Yasinski (2014). Design and Investigation of Hard Metal Composites Modified by Nanoparticles. *Advanced Materials Research* (Volume 1040), pp. 13-18.

- [43] J.P. Moening, S.S. Thanawala, D.G. Georgiev (2009). Formation of high-aspect-ratio protrusions on gold films by localized pulsed laser irradiation. *Appl. Phys. A.*, Vol. 95, P. 635.
- [44] Y. Nakata, N. Miyanaga, T. Okada (2007). Effect of pulse width and fluence of femtosecond laser on the size of nanobump array. *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 253, P. 6555.
- [45] Emelyanov A. V., Khenkin M. V., Kazanskii A. G., Forsh P. A., Kashkarov P. K., Gecevicius M., Kazansky P. G. (2014). Femtosecond laser induced crystallization of hydrogenated amorphous silicon for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 556, 410-413.
- [46] P. N. Danilov, S. A. Gonchukov, A. A. Ionin, R. A. Khmel'nitskii, S. I. Kudryashov, T. T. H. Nguyen, A. A. Rudenko, I. N. Saraeva and D. A. Zayarny (2016). Background-free, highly sensitive surface-enhanced IR absorption of rhodamine 6G molecules deposited onto an array of microholes in thin silver film. *Laser Phys. Lett.*, V.13, p. 055602.
- [47] Korte F., J. Koch, and B. N. Chichkov (2004). Formation of microbumps and nanojets on gold targets by femtosecond laser pulses. *Applied Physics A* 79.4: 879-881.
- [48] Sheng P., Jiang L., Sui M., Zhong S. (2019). Micro-hole array sprayer-assisted Laser-induced breakdown spectroscopy technology and its application in the field of sea water analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 154, p. 1-9.

- [49] Yang J., Li Y., Ye R., Zheng Y., Li X., Chen Y., ... Jiang L. (2020). Smartphone-powered iontophoresis-microneedle array patch for controlled transdermal delivery. *Microsystems & nanoengineering*, 6(1), 1-14.
- [50] Luo X., Zhu J., Jia W., Fang N., Wu P., Cai C., Zhu J. J. (2021). Boosting long-range surface-enhanced raman scattering on plasmonic nanohole arrays for ultrasensitive detection of MiRNA. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(15), 18301-18313.
- [51] Balderas-Valadez R. F., Pacholski C. (2021). Plasmonic Nanohole Arrays on Top of Porous Silicon Sensors: A Win-Win Situation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(30), 36436-36444.
- [52] Gong S., Sun Y. (2022). Experimental study on forming consistent accuracy and tool electrode wear involved in fabricating array microelectrodes and array micro holes using electrical discharge machining. *Journal of Manufacturing Processes*, 79, 126-141.
- [53] Baji A., Gangadoo S., Truong V. K., Abtahi M., Budiman A., Oopath S. V. (2022). Fabrication of superhydrophobic polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene films enabled by nanoimprint lithography. *Materials Letters*, 311, 131555.
- [54] Zhanwen A., Zou G., Wu Y., Wu Y., Feng B., Xiao Y., ... Liu L. (2022). Temporal and spatial heat input regulation strategy for high-throughput micro-drilling based on

- multi-beam ultrafast laser. *Optics & Laser Technology*, 155, 108424.
- [55] Chao Z., Min L., Baichen Y., Jianying W., Zhi W., Xiaowei L. (2022). Electrons dynamics control micro-hole drilling using temporally/spatially shaped femtosecond laser. *Opto-Electronic Engineering*, 49(2), 210389-1.
- [56] Meshcheryakov Yu P., and N. M. Bulgakova (2006). Thermoelastic modeling of microbump and nanojet formation on nanosize gold films under femtosecond laser irradiation. *Applied Physics*, A82.2: 363-368.
- [57] Brolo A. G. et al (2005). Enhanced fluorescence from arrays of nanoholes in a gold film. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, P.14936 – 14941.
- [58] Gordon R., Brolo A (2005). Increased cut-off wavelength for a subwavelength hole in areal metal. *Opt. Express.*, 13, P.1933 – 1938.
- [59] P. A. Danilov, D. A. Zayarny, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, T. T. H. Nguyen, A. A. Rudenko, I. N. Saraeva, A. A. Kuchmizhak, O. B. Vitrik, Yu. N. Kulchin (2016). Structure and laser-fabrication mechanisms of microcones on silver films of variable thickness. *JETP Letters*, Volume 103, Issue 8, pp 549–552.
- [60] Yoshiki Nakata, Tatsuo Okada and Mitsuo Maeda (2003). Nano-Sized Hollow Bump Array Generated by Single Femtosecond Laser Pulse. *Japanese Journal of Applied Physics*, Volume 42, Number 12A.

- [61] Joseph P. Moening and Daniel G. Georgiev (2010). Formation of conical silicon tips with nanoscale sharpness by localized laser irradiation. *Journal of Applied Physics* 107, 014307.
- [62] Li X., Li M., Liu H., Guo Y. (2021). Fabrication of an anti-reflective microstructure on ZnS by femtosecond laser bessel beams. *Molecules*, 26(14), 4278.
- [63] Pavlov D., Porfirev A., Khonina S., Pan L., Kudryashov S. I., Kuchmizhak A. A. (2021). Coaxial hole array fabricated by ultrafast femtosecond-laser processing with spatially multiplexed vortex beams for surface enhanced infrared absorption. *Applied Surface Science*, 541, 148602.
- [64] Zhang X., Yao Z., Hou Z., Song J. (2022). Processing and Profile Control of Microhole Array for PDMS Mask with Femtosecond Laser. *Micromachines*, 13(2), 340.
- [65] Khew S. Y., Tan C. F., Yan H., Lin S., San Thian E., Zhou R., Hong M. (2019). Nanosecond laser ablation for enhanced adhesion of CuO nanowires on copper substrate and its application for oil-water separation. *Applied Surface Science*, 465, 995-1002.
- [66] Liao J., Liu Q., Hong R., Tao C., Wang Q., Lin H., ... Zhang D. (2022). Laser direct patterning induced the tunable optical properties of indium tin oxide micro-hole arrays films. *Current Applied Physics*, 36, 171-175.

- [67] Yong J., Yang Q., Huo J., Hou X., Chen F. (2022). Underwater gas self-transportation along femtosecond laser-written open superhydrophobic surface microchannels ($< 100 \mu\text{m}$) for bubble/gas manipulation. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 4(1), 015002.
- [68] Ivanov A. Y., Stepanian S. G., Adamowicz L., Karachevtsev V. A. (2016). Enhancement of infrared absorption of low-temperature uracil thin films by a nanostructured silver surface. *Low Temperature Physics*, 42(2), 106-110.
- [69] Zhang Z., Zhao F., Gao R., Jao C. Y., Ma C., Li J., ... Chen K. (2022). Rayleigh anomaly-enabled mode hybridization in gold nanohole arrays by scalable colloidal lithography for highly-sensitive biosensing. *Nanophotonics*, 11(3), 507-517.
- [70] Vyacheslav N. Kuznetsov and Nick Serpone (2009). On the Origin of the Spectral Bands in the Visible Absorption Spectra of Visible-Light-Active TiO_2 Specimens Analysis and Assignments. *J. Phys. Chem. C*, 113, 34, 15110–15123.
- [71] P. A. Danilov, D. A. Zayarny, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, T. T. H. Nguyen, A. A. Rudenko, I. N. Saraeva, A. A. Kuchmizhak, O. B. Vitrik, Yu. N. Kulchin (2016). Structure and laser-fabrication mechanisms of microcones on silver films of variable thickness. *JETP Letters*, Volume 103, Issue 8, pp 549–552.
- [72] Emelyanov V. I., Zayarniy D. A., Ionin A. A., Kiseleva I. V., Kudryashov S. I., Makarov S. V., Nguyen T. H. T., Rudenko A. A. (2014). *Nanoscale Hydrodynamic*

- Instability in a Molten Thin Gold Film Induced by Femtosecond Laser Ablation. *JETP Letters*, Vol. 99, No. 9, pp. 518–522.
- [73] Klimov V. V., Letokhov V. S. (1998). Resonant energy exchange at nanoscale curved interface. *Chemical physics letters*, 285(5-6), 313-320.
- [74] R. Gordon (2007). Bethe's aperture theory for arrays. *Phys. Rev. A.*, 76, P.053806.
- [75] H. A. Bethe (1944). Theory of diffraction by small holes. *Phys. Rev.*, V.66, P. 163.
- [76] C. J. Bouwkamp (1950). On the diffraction of electromagnetic waves by a small circular discs and holes. *Philips Res. Rep.*, V. 5, P. 401.
- apertures surrounded by periodic corrugations. *Optics Express*, Vol. 12, Issue 16, P. 3694 – 3700.
- [77] A. Degiron and T.W. Ebbesen (2004). Analysis of the transmission process through single apertures surrounded by periodic corrugations. *Optics Express*, Vol. 12, Issue 16, P. 3694 – 3700.
- [78] N. T. Huyen Trang and S. I. Kudryashov (2022). Fabrication of array of micro-holes by femtosecond laser pulses for advanced IR-sensing applications. *Proceedings of IEEE*, pp. 1-4, doi: 10.1109/ITNT55410.2022.9848517.
- [79] Sanshui Xiao, Niels Asger Mortensen, Min Qiu (2007). Enhanced transmission through arrays of subwavelength

holes in gold films coated by a finite dielectric layer. *Journal of the European Optical Society, Rapid Publications* 2, P. 07009.

- [80] Hesam Edin Arabi, Minkyu Park, Marzieh Pournoury, and Kyunghwan Oh (2011). Enhanced optical transmission through sub-wavelength centered-polygonal hole arrays in silver thin film on silica substrate. *Optics Express*, Vol. 19, No. 9, P. 8514 – 8525.
- [81] Shin J., Jo W., Hwang J. H., Han J., Lee W., Park S., ... Kim D. G. (2022). Regional Control of Multistimuli-Responsive Structural Color-Switching Surfaces by a Micropatterned DNA-Hydrogel Assembly. *Nano Letters*.
- [82] Ebbesen T. W., Lezec H. J., Ghaemi H. F., Thio T., & Wolff P. A. (1998). Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. *Nature*, 391(6668), 667-669.
- [83] A. Krishnan, T. Thio, T. J. Kim, H. J. Lezec, T. W. Ebbesen, P. A. Wolff, J. Pendry, L. Martin-Moreno, F. J. Garcia-Vidal (2001). Evanescently coupled resonance in surface plasmon enhanced transmission. *Opt. Comm.*, V.200, Issues 1 – 6, p. 1 – 7.
- [84] Grupp D. E., Lezec H. J., Thio T., Ebbesen T. W. (1999). Beyond the Bethe Limit: Tunable Enhanced Light Transmission Through a Single Sub-Wavelength Aperture. *Advanced materials*, 11(10), 860-862.

- [85] Tineke Thio, K. M. Pellerin, R. A. Linke, H. J. Lezec, and T. W. Ebbesen (2001). Enhanced light transmission through a single subwavelength aperture. *Optics Letters*, V.26, Issue 24, p. 1972 – 1974.
- [86] Eberle R., Kresser T., Pietralla M. (2002). Elastic properties of thin silver films: hexagonal model and influence of corrugation effects. *Thin Solid Films*, 408(1-2), 169-175.
- [87] Hartstein A., Kirtley J. R., Tsang J. C. (1980). Enhancement of the infrared absorption from molecular monolayers with thin metal overlayers. *Physical Review Letters*, 45(3), 201.
- [88] Osawa Masatoshi, et al (1991). Surface enhanced infrared absorption spectroscopy mechanism and application to trace analysis. *Analytical sciences*, 7, Supple: 503-506.
- [89] Jensen T. R., Van Duyne R. P., Johnson S. A., Maroni V. A. (2000). Surface-enhanced infrared spectroscopy: a comparison of metal island films with discrete and nondiscrete surface plasmons. *Applied Spectroscopy*, 54(3), 371-377.
- [90] Neubrech F., Huck C., Weber K., Pucci A., Giessen H. (2017). Surface-enhanced infrared spectroscopy using resonant nanoantennas. *Chemical reviews*, 117(7), 5110-5145.
- [91] Adato R., Yanik A. A., Amsden J. J., Kaplan D. L., Omenetto F. G., Hong M. K., ...Altug H. (2009). Ultra-sensitive vibrational spectroscopy of protein monolayers

- with plasmonic nanoantenna arrays. Proceedings of the National Academy of Sciences, 106(46), 19227-19232.
- [92] Adato R., Yanik A. A., Wu C. H., Shvets G., Altug H. (2010). Radiative engineering of plasmon lifetimes in embedded nanoantenna arrays. *Optics Express*, 18(5), 4526-4537.
- [93] Pucci A., Neubrech F., Weber D., Hong S., Toury T., de La Chapelle M. L. (2010). Surface enhanced infrared spectroscopy using gold nanoantennas. *physica status solidi (b)*, 247(8), 2071-2074.
- [94] T T H Nguyen, S I Kudryashov, P A Danilov, A A Ionin, R A Khmelnitskii, A A Rudenko and I N Saraeva. The grating of micro-holes as a chemosensor with rhodamine 6G molecules, *Journal of Physics: Conf. Series* 1092 (2018) 012151.
- [95] Tatiana V. Baikova, Pavel A. Danilov, Sergey A. Gonchukov, Valery M. Yermachenko, Andrey A. Ionin, Roman A. Khmelnitskii, Sergey I. Kudryashov, Trang T.H. Nguyen, Andrey A. Rudenko, Irina N. Saraeva, Tatiana S. Svistunova, Dmitry A. Zayarny (2016), Diffraction microgratings as a novel optical biosensing platform, *Las. Phys. Lett.*, 13 (7), 070602.
- [96] Alexandre G. Brolo, Reuven Gordon, Brian Leathe and Karen L. Kavanagh (2004). Surface Plasmon Sensor Based on the Enhanced Light Transmission through Arrays of Nanoholes in Gold Films. *Langmuir*, V.20, P. 4813 – 4815.

- [97] Kevin A. Tetz, Lin Pang and Yeshaiahu Fainman (2006). High-resolution surface plasmon resonance sensor based on linewidth-optimized nanohole array transmittance. *Optics Letters*, Vol. 31, Issue 10, P. 1528 –1530.
- [98] Gomez-Cruz J., Bdour Y., Stampelcoskie K., Escobedo C. (2022). FDTD Analysis of Hotspot-Enabling Hybrid Nanohole-Nanoparticle Structures for SERS Detection. *Biosensors*, 12(2), 128.
- [99] Zayarny D. A., Ionin A. A. Kiseleva, I. V. Kudryashov, S. I. Makarov, S. V. Rudenko & Nguen C. T. K (2014). Surface enhanced infrared absorption of a dye on a metallic diffraction grating. *JETP letters*, 100(5), 295-298.
- [100] T. V. Baikova, P. A. Danilov, S. A. Gonchukov, V. M. Yermachenko, A. A. Ionin, R. A. Khmel'nitskii, S. I. Kudryashov, T. T. H. Nguyen, A. A. Rudenko, I. N. Saraeva, T. S. Svistunova, and D. A. Zayarny (2017), Microstructures as IR-sensors with *Staphylococcus aureus* bacteria, *AIP Conference Proceedings*, 1874, 040052.
- [101] X. Г. Эберле, К. Дресслер, X. Оертел, Ю. Бойтан, Г. Мюллер (2002). О возможности использования массивов наноотверстий в кремниевой пленке в качестве биочипов ближнего поля. *Квантовая электроника*, 32(11), С. 999 – 1002.
- [102] Yu Gong, Alan G. Joly, Patrick Z. El-Khoury, and Wayne P. Hess (2014). Interferometric Plasmonic Lensing with Nanohole Arrays. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5 (24), P. 4243 – 4248.

- [103] Mascini M. (2001). Affinity electrochemical biosensors for pollution control. vol. 73, pp. 23-30.
- [104] Varnakavi Naresh and Nohyun Lee (2021). A Review on Biosensors and Recent Development of. MDPI, vol. 21.
- [105] Parikha Mehrotra (2015). Biosensors and their applications - A review.
- [106] Nguyễn Hải Bình, Nguyễn Lê Huy, Nguyễn Văn Chúc và cộng sự (2013). Cảm biến sinh học: Một số kết quả nghiên cứu bước đầu tại Viện khoa học vật liệu. Tạp chí khoa học và công nghệ, 51(2A), p. 128-148.
- [107] Nguyễn Lê Huy, Nguyễn Hải Bình, Nguyễn Vân Anh, Trần Đại Lâm (2015). Nghiên cứu và phát triển cảm biến sinh học tại Việt Nam: hiện trạng và triển vọng. Tạp chí khoa học và công nghệ, 1(1), p. 57-64.
- [108] Pamela N. Nge, Chad I. Rogers, Adam T. Woolley (2013). Advances in Microfluidic Materials, Fuction, Integration, and Applications. Chemical Reviews, 113(4), p. 2550-2583.
- [109] Kavita V. (2017). DNA Biosensors-A Review. vol. 7, no. 2.
- [110] Celine I. L. Justino, Armando C. Duarte and Teresa A. P. Rocha-Santos (2017). Recent Progress in Biosensors for Environmental Monitoring: A Review, vol. 17.
- [111] Ahmed Al-Sabi, Jeff McArthur, Vitaly Ostroumov and Robert J. French (2006). Marine Toxins That Target

- Voltage-gated Sodium Channels. *Marine Drugs*, vol. 4, no. 3, pp. 157-192.
- [112] Qin Wang, Jiaru Fang, Duanxi Cao, Hongbo Li, Kaiqi Su, Ning Hu and Ping Wang (2015). An improved functional assay for rapid detection of marine toxins. *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 72, pp. 10-17.
- [113] Junhong Min, Cheol-Heon Yea, Waleed Ahmed El-Said and Jeong-Woo Choi (2009). The Application of Cell Based Biosensor and Biochip for Environmental Monitoring. *Atmospheric and Biological Environmental Monitoring*, pp. 261-273.
- [114] Eliora Z Ron and Judith Rishpon (2010). Electrochemical cell-based sensors. *Whole Cell Sensing Systems*, pp. 77-84.
- [115] Pinpunya Riangrunroj, CandaceSpier Bever, Bruce D.Hammock and Karen M. Polizzi (2019). A label-free optical whole-cell *Escherichia coli* biosensor for the detection of pyrethroid insecticide exposure. *Nature research*.
- [116] David W. G. Morrison, Mehmet R. Dokmeci, Utkan Demirci And Ali Khademhosseini (2007). Clinical Applications of Micro- and Nanoscale Biosensors. *Biomedical Nanostructures*.
- [117] Yuting Zhao, Weiying Zhang, Yuehe Lin and Dan Du (2012). The vital function of Au-nanoparticles for hydrolase biosensor design and its application in detection of methyl parathion. *Nanoscale*.

- [118] Yan Deng, Keke Liu, Yuan Liu and Hongming Dong (2016). An Novel Acetylcholinesterase Biosensor Based on Nano-Porous Pseudo Carbon Paste Electrode Modified with Gold Nanoparticles for Detection of Methyl Parathion. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 16.
- [119] Baha nde, Fatma Akpınar, Murat Uygun and Mihrican Muti (2021). High stability potentiometric urea biosensor based on enzyme attached. *Microchemical Journal*.
- [120] F.R.R. Teles and L.P. Fonseca (2008). Trends in DNA biosensors. *Talanta*, vol. 77, no. 2, pp. 606-623.
- [121] Amir M. Foudeh, Hana Trigui, Nilmini Mendis, Sebastien P. Faucher, Teodor Veres and Maryam Tabrizian (2015). Rapid and specific SPRi detection of *L. pneumophila* in complex environmental water samples. *Anal Bioanal Chem*.
- [122] Jacques Saabach, Pramod M Sabale and Nicolas Winssinger (2019). Peptide nucleic acid (PNA) and its applications in chemical biology, diagnostics, and therapeutics. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, vol. 52, pp. 112-124.
- [123] Wang Binghe, Anslyn Eric V. (2011). *Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications*. John Wiley & Sons.
- [124] de Silva A. P., Fox D. B., Moody T. S., Weir S. M. (2001). The development of molecular fluorescent switches. *Trends in Biotechnology*, 19 (1), p. 29–34.

- [125] Duke Rebecca M., Veale Emma B., Pfeffer Frederick M., Kruger Paul E., Gunnlaugsson Thorfinnur (2010). Colorimetric and fluorescent anion sensors: an overview of recent developments in the use of 1,8-naphthalimide-based chemosensors. *Chemical Society Reviews*, 39 (10), p. 3936–53.
- [126] Huston Michael E., Akkaya Engin U., Czarnik Anthony W. (1989). Chelation enhanced fluorescence detection of non-metal ions. *Journal of the American Chemical Society*, 111 (23), p. 8735–8737.
- [127] Silva A. Prasanna de, Silva Saliya A. de (1986). Fluorescent signalling crown ethers; 'switching on' of fluorescence by alkali metal ion recognition and binding in situ. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (23), p. 1709–1710.
- [128] Tsien R. Y. (1989). Fluorescent indicators of ion concentrations. *Methods in Cell Biology*, Vol. 30. pp. 127–156.
- [129] Fabbrizzi Luigi, Poggi Antonio (1995). Sensors and switches from supramolecular chemistry. *Chemical Society Reviews*, 24 (3), p.197.
- [130] de Silva A. Prasanna, Gunaratne H. Q. Nimal, Gunnlaugsson Thorfinnur, Huxley Allen J. M. McCoy Colin P., Rademacher Jude T., Rice Terence E. (1997). Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches. *Chemical Reviews*, 97 (5), p. 1515–1566.

NHÀ XUẤT BẢN

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

16 Hàng Chuối, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Tổng Biên tập: (024) 39714736

Hành chính: (024)39714899

Quản lý xuất bản: (024) 39728806

Biên tập: (024) 39714896

Hợp tác xuất bản: (024) 39725997

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Phó Giám đốc – Tổng Biên tập: TS. Nguyễn Thị Hồng Nga

Biên tập: NGUYỄN THỊ THÚY

Chế bản: PHẠM MINH THU

Trình bày bìa: ĐỖ DUY HẢI

Đội tác liên kết: Tác giả

Địa chỉ: Trường Đại học Hà Tĩnh

SÁCH LIÊN KẾT

**ỨNG DỤNG LASER FEMTO - GIẤY
TRONG CHẾ TẠO CẢM BIẾN MICRO TRÊN MÀNG MỎNG KIM LOẠI**

Mã số: 1L - 63ĐH2022

In 200 bản, khổ 14,5 x 20,5 cm, tại Công ty CP In và Thương mại Ngọc Hưng
Địa chỉ: Số 296 đường Phúc Diễn, tổ dân phố số 1, P. Xuân Phương, Q. Nam Từ Liêm, Hà Nội
Số xác nhận ĐKXB: 3743-2022/CXBIPH/09-339/ĐHQGHN, ngày 24/10/2022
Quyết định xuất bản số: 898 LK-TN/QĐ-NXB ĐHQGHN, ngày 28/10/2022
In xong và nộp lưu chiểu năm 2022.