

Nghiên cứu tổng hợp nano bạc và đánh giá ảnh hưởng của kích thước hạt tới phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt của xanh methylene

Study of the Synthesis Silver Nanoparticles and the Particle Size Effect on Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy of Methylene Blue

Hoàng Thị Thu Hoài¹, Hoàng Thị Linh¹, Nguyễn Hữu Đông¹, Giáp Văn Hưng¹,
Phạm Văn Hải², Nguyễn Thị Tuyết Mai^{1*}

¹Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội – Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

²Trường Đại học Sư phạm Hà Nội - Số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 09-10-2018; chấp nhận đăng: 27-9-2019

Tóm tắt

Phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt (Surface-Enhanced Raman Scattering -SERS) là một kỹ thuật hiện đại cho phép tăng cường mạnh mẽ tín hiệu phổ tán xạ Raman của chất phân tích. Hiện tượng SERS được giải thích là liên quan tới hiện tượng plasmon bề mặt của chất nền được sử dụng trong phép đo Raman. Trong báo cáo này, nano bạc với tính chất cộng hưởng plasmon bề mặt được sử dụng làm chất nền có khả năng tăng cường tín hiệu phổ Raman của thuốc nhuộm xanh methylene lên tới 10^8 lần. Đặc biệt, các hạt nano bạc có bước sóng cực đại hấp thụ plasmon nằm gần với bước sóng kích thích của phép đo Raman cho phép tăng cường mạnh hơn tín hiệu phổ Raman của chất phân tích. Quả thực, phổ SERS trên cơ sở nano bạc cho phép phát hiện siêu nhạy các chất phân tích mà không phá hủy mẫu nên rất thích hợp cho việc phân tích tại hiện trường và các đối tượng trong lĩnh vực y sinh.

Từ khóa: SERS, hạt nano bạc, hiệu ứng kích thước hạt

Abstract

Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) is a modern technique that strongly enhances the Raman scattering signal of the analytes. The SERS phenomenon was explained by the localized surface plasmon resonance (LSPR) of the Raman substrate. In this report, silver nanoparticles one of the plasmonic structures were used to enhance the Raman signal of the methylene blue dye up to 10^8 times. Especially, the highest Raman signal enhancement was observed when the plasmon resonance wavelength was close to the laser excitation wavelength. Thus, the silver nanoparticles-based SERS technique allows for the ultra-sensitive detection without destroying the sample which is suitable for point of care testing and biomedical analysis.

Keywords: SERS, silver nanoparticles, size effect

1. Mở đầu

Kể từ khi được phát hiện cách đây bốn thập kỷ, phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt (Surface-Enhanced Raman scattering, SERS) được đánh giá là một trong những công cụ mạnh nhất có khả năng phát hiện siêu nhạy các phân tử mà không cần điều kiện chuẩn bị mẫu đặc biệt [1-3]. Kỹ thuật này cho phép tăng cường mạnh mẽ tín hiệu phổ Raman của các phân tử bị hấp thụ trên các bề mặt các kim loại đặc biệt như vàng, bạc, đồng... nhờ hiệu ứng trường điện từ bên trong các kim loại đó [4, 5]. Đặc biệt, các kim loại như vàng, bạc, đồng ở cấu trúc nano và khi kích thước của chúng nhỏ hơn bước sóng của bức xạ tới sẽ xuất hiện hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt (Surface Plasmon Resonance, SPR) [6, 7]. Plasmon bề mặt là sự dao động của các electron tự do ở bề mặt

của các hạt nano kim loại như vàng, bạc, đồng, được gọi chung là nanoplasmonics, với sự kích thích của ánh sáng tới. Hiệu ứng plasmon bề mặt dẫn tới sự hấp thụ ánh sáng mạnh mẽ của các hạt nano kim loại. Các dải bước sóng hấp thụ phụ thuộc rất nhiều vào bản chất của kim loại cũng như hình dạng và kích thước của chúng.

Hiện tượng SERS được phát hiện lần đầu tiên bởi Fleischman (Đại học Southampton, Anh) vào năm 1974 khi tiến hành đo phổ Raman của phân tử pyridine hấp phụ trên điện cực bạc có bề mặt xù xì [2]. Khi nguyên tử bạc ở kích thước nano thì khả năng tăng cường tín hiệu phổ Raman có thể mạnh hơn rất nhiều. Do đó, hạt nano bạc (AgNPs) được coi là vật liệu có tiềm năng ứng dụng nhất trong phát triển các kỹ thuật phân tích dựa trên hiệu ứng SERS. Hơn nữa, để tổng hợp được nano bạc đòi hỏi chi phí không cao và quy trình tổng hợp đơn giản. Kích thước và hình dạng của các hạt nano bạc có thể dễ

* Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 962.109.680
Email: mai.nguyenthituyet1@hust.edu.vn

dàng kiểm soát thông qua việc thay đổi các thông số trong quy trình tổng hợp. Do đó, đây là nội dung thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của đông đảo các nhà khoa học và phát triển công nghệ [8, 9]. Nhiều nghiên cứu trên thế giới hiện nay tập trung vào hướng chế tạo nano bạc với hình dạng khác nhau (hình que, dạng răng cưa...) và đánh giá hoạt tính SERS của chúng [10, 11]. Một số công bố gần đây của các nhà khoa học trong nước có thể kể đến như nghiên cứu hoạt tính SERS của hạt nano bạc được chế tạo bằng cách ăn mòn laser tấm kim loại bạc [12], nghiên cứu chế tạo nano bạc trên dây nano Si hoặc phiến Si trong ứng dụng phổ SERS để xác định thuốc bảo vệ thực vật [13-15]. Ngoài ra, các loại vật liệu composite trên cơ sở nano bạc như Ag-MnFe₂O₄ [16] hay Ag/ống nano cacbon [17] cũng đã được phát triển.

Việc nghiên cứu ảnh hưởng của hình dạng và kích thước hạt nano tới khả năng tăng cường tín hiệu phổ tán xạ Raman cũng có vai trò vô cùng quan trọng. Kết quả của các nghiên cứu này giúp định hướng lựa chọn và chế tạo cấu trúc vật liệu phù hợp với điều kiện đo đạc nhằm thu được chất nền có khả năng tăng cường tín hiệu phổ Raman mạnh nhất, nhờ vậy độ nhạy của các phép phân tích được tối ưu hóa. Trong nghiên cứu này, nano bạc với các kích thước khác nhau được tổng hợp và đặc trưng cấu trúc bằng gián đồ nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ hấp thụ UV-vis và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Các kết quả nghiên cứu đánh giá khả năng tăng cường tín hiệu phổ Raman của các mẫu nano bạc với các kích thước khác nhau sử dụng chất phân tích xanh methylene cũng được trình bày dưới đây.

2. Thục nghiệm

2.1. Hóa chất và thiết bị

Muối AgNO₃, NaBH₄, polyvinyl pyrrolidone (PVP), xanh methylene (MB) đều ở dạng tinh khiết phân tích được mua từ Sigma Aldrich.

Nano bạc sau khi tổng hợp được đặc trưng bằng gián đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8 Advance-Bruker và quang phổ hấp thụ (UV-Vis) trên máy quang phổ SHIMADZU UV-1280 với khoảng bước sóng từ 200 nm đến 900 nm. Hình ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được ghi từ máy JEOL 100-CX II microscope ở 100 kV. Phổ tán xạ Raman được đo trên máy LabRam HR Evolution sử dụng nguồn laser có bước sóng là 514 nm; cường độ 1,25 mW và chất phân tích là xanh methylene.

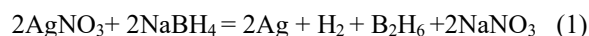
2.2. Tổng hợp nano bạc (AgNPs)

Nhỏ giọt từ từ 10 ml dung dịch AgNO₃ (không có hoặc có thêm 0,1 g PVP) vào bình nón chứa 30 ml NaBH₄ (2 mM hoặc 4 mM) đã được làm lạnh. Dùng khuấy ngay khi vừa nhỏ giọt xong. Sau 5 phút để yên

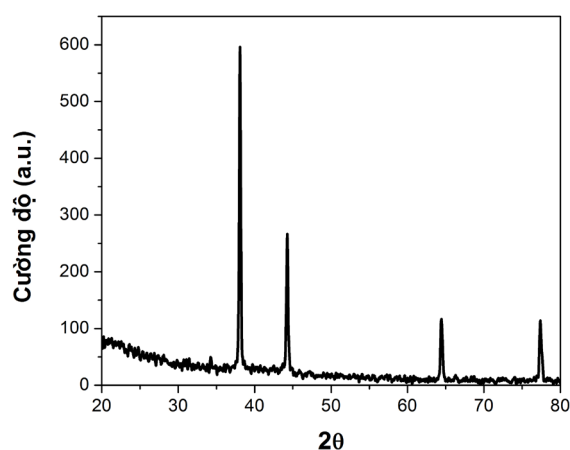
bình phản ứng sẽ thu được dung dịch nano bạc có màu vàng sáng.

3. Kết quả và thảo luận

Hệ keo nano bạc được hình thành từ quá trình khử Ag⁺ về Ag⁰ nhờ việc sử dụng chất khử NaBH₄ theo phương trình (1). Quá trình khử này có thể dễ dàng quan sát thông qua sự đổi màu của dung dịch từ trong suốt không màu (Ag⁺) sang màu vàng sáng (Ag⁰).



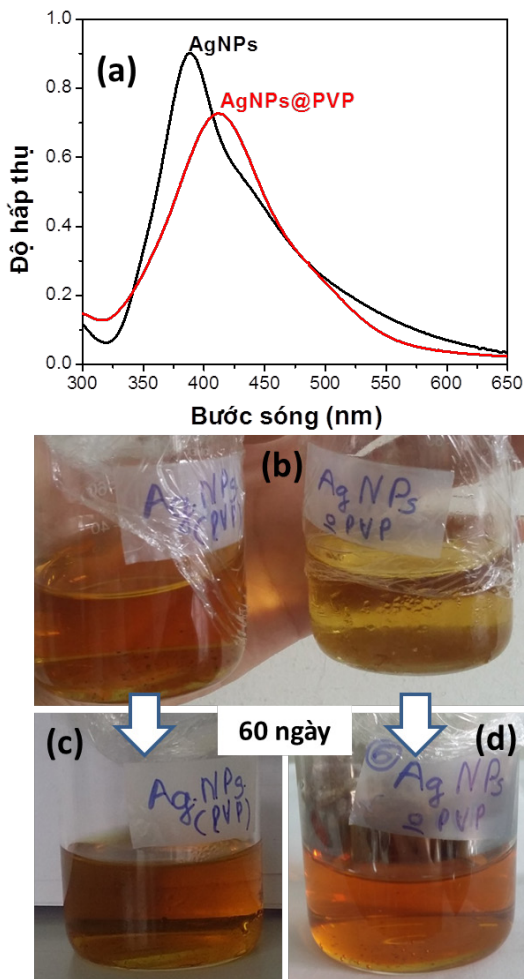
Sự hình thành của Ag được đặc trưng bằng gián đồ nhiễu xạ tia X (hình 1) với dải quét góc 2θ từ 20 đến 80°. Kết quả cho thấy sự xuất hiện 4 đỉnh rõ nét ở các giá trị 2θ là 38,1; 44,3; 64,4 và 77,4° đặc trưng cho các mặt phản xạ tương ứng là 111, 200, 220 và 311 của Ag.



Hình 1. Gián đồ nhiễu xạ tia X của hệ nano bạc mới tổng hợp

Hệ keo nano bạc có thể được đặc trưng cấu trúc bởi phổ quang hấp thụ UV-Vis. Vị trí, cường độ cũng như độ rộng bán sóng (The peak width at half the absorption maximum - PWHM) của phổ hấp thụ quang của nano bạc phụ thuộc chặt chẽ vào kích thước hạt cũng như độ đồng đều của hệ. Khi sử dụng chất khử NaBH₄, phản ứng khử từ Ag⁺ về Ag⁰ xảy ra rất nhanh. Do đó, nếu không có chất bảo vệ thì kích thước của nano bạc có thể tăng lên nhanh chóng và dễ dàng xảy ra hiện tượng keo tụ. Vì vậy, để ổn định kích thước hạt nano cũng như làm bền hệ keo, PVP thường được thêm vào trong quá trình tổng hợp AgNPs. Để đánh giá vai trò của PVP, chúng tôi tiến hành tổng hợp hai mẫu AgNPs với quy trình giống nhau (nồng độ AgNO₃ = 1 mM, nồng độ NaBH₄ = 2 mM) nhưng khác nhau là một mẫu có PVP (gọi tắt là AgNPs@PVP) và một mẫu không có PVP (gọi tắt là AgNPs). Hình 2a mô tả phổ UV-vis của hai mẫu AgNPs và AgNPs@PVP tổng hợp được. Từ phổ hấp thụ quang hình 2a, dễ dàng nhận thấy trong trường

hợp có mặt PVP thì phổ hấp thụ UV-vis cho đỉnh cân đối hơn so với trường hợp không có PVP. Điều này chứng tỏ các hạt AgNPs được tổng hợp từ quy trình có PVP có kích thước đồng đều hơn so với trường hợp không có PVP. Bên cạnh đó, phổ UV-vis của mẫu AgNPs@PVP có đỉnh cực đại hấp thụ nằm ở phía bước sóng dài hơn so với trường hợp không có PVP. Điều này có thể được giải thích là do chiết suất môi trường bao quanh hạt nano bạc trong trường hợp có PVP lớn hơn so với trường hợp không có PVP. Sự khác nhau về phổ hấp thụ UV-vis của hai mẫu AgNPs và AgNPs@PVP cũng có thể dễ dàng quan sát thông qua sự khác nhau về màu sắc của hai mẫu sau khi tổng hợp ở hình 2b.

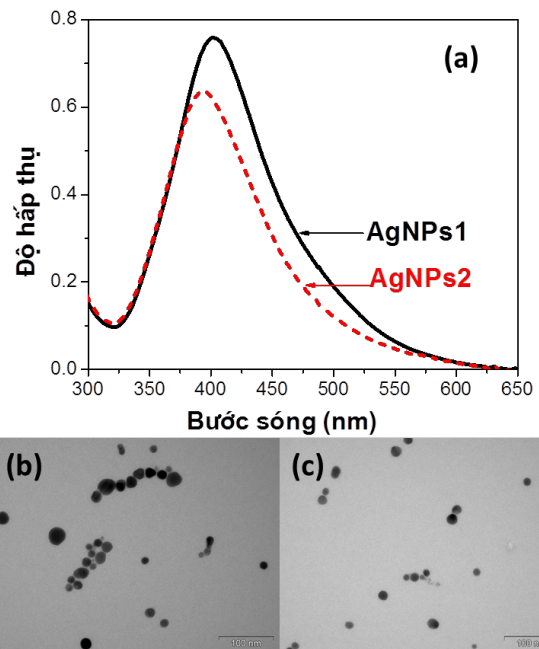


Hình 2. Phổ UV-Vis của 2 mẫu AgNPs và AgNPs@PVP sau khi tổng hợp (a); hình ảnh 2 mẫu AgNPs và AgNPs@PVP mới tổng hợp (b); hình ảnh hệ nano bạc sau 60 ngày đối với mẫu AgNPs@PVP (c) và AgNPs (d).

Để đánh giá độ bền của hệ nano bạc trong hai trường hợp có và không có PVP, chúng tôi tiến hành quan sát màu sắc của các mẫu theo thời gian (hình 2b, 2c và 2d). Kết quả cho thấy, sau 60 ngày mẫu AgNPs

không có lớp bảo vệ PVP bắt đầu có các lớp màng màu đen bám quanh thành cốc và phía trên bề mặt dung dịch (hình 2d). Màu của hệ keo đậm hơn so với ban đầu. Điều này có thể được giải thích là do hiện tượng các hạt nano bạc bị keo tụ thành các hạt lớn hơn. Trong khi đó, mẫu AgNPs@PVP vẫn giữ nguyên màu sắc như khi vừa mới được tổng hợp (hình 2c). Điều này chứng tỏ vai trò bảo vệ của lớp PVP đối với hệ keo nano bạc. Mục đích chính của việc cho thêm PVP vào hệ nano bạc là hạn chế sự phát triển của nano bạc nhằm cản trở sự tăng kích thước của chúng và giảm nguy cơ keo tụ. Cơ chế bảo vệ của PVP được giải thích là do tương tác của nguyên tử N trong PVP với nguyên tử Ag và nhờ đó một lớp màng phủ sẽ được tạo ra trên bề mặt của các hạt nano bạc. Lớp màng này giúp ức chế sự phát triển và keo tụ của các hạt nano bạc [18].

Với mục tiêu đánh giá sự ảnh hưởng của kích thước hạt tới hoạt tính của hệ nano bạc, hai mẫu nano bạc với kích thước khác nhau đã được tổng hợp bằng cách thay đổi nồng độ NaBH₄ trong quá trình khử, các điều kiện khác được giữ không đổi (nồng độ AgNO₃ 1 mM, có sử dụng PVP). Hình 3a mô tả phổ hấp thụ quang UV-vis của hai mẫu nano bạc AgNPs1 và AgNPs2 tổng hợp được từ điều kiện nồng độ NaBH₄ tương ứng là 2 mM và 4 mM.



Hình 3. (a) Phổ UV-Vis của hai mẫu AgNPs1 và AgNPs2 sau khi tổng hợp và rửa ly tâm 2 lần để loại bỏ PVP và ảnh TEM tương ứng: (b) AgNPs1 và (c) AgNPs2.

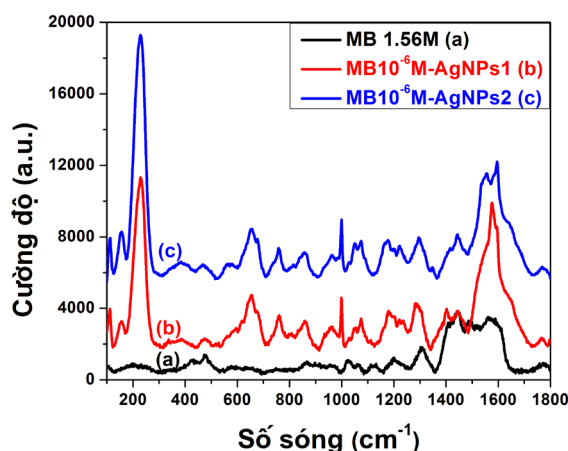
Kết quả cho thấy phổ hấp thụ quang của mẫu AgNPs1 có cực đại hấp thụ nằm ở phía bước sóng dài hơn so với mẫu AgNPs2. Điều này chứng tỏ hệ nano

bạc AgNPs1 có kích thước hạt lớn hơn AgNPs2. Bên cạnh đó, giá trị độ rộng bán sóng (PWHM) của mẫu AgNPs2 được xác định khoảng 93,7; trong khi đó, PWHM của mẫu AgNPs1 là 95,2. Điều này chứng tỏ mẫu AgNPs2 có kích thước hạt đồng đều hơn mẫu AgNPs1. Hình ảnh TEM của hai mẫu AgNPs1 và AgNPs2 trên hình 3b, 3c cũng chỉ ra sự khác biệt về kích thước của các hạt nano bạc trong hai mẫu. Mẫu AgNPs1 cho kích thước hạt nano bạc khoảng 22 nm với độ đồng đều không cao. Trong khi đó, ảnh TEM của mẫu AgNPs2 lại cho thấy kích thước hạt nano bạc khoảng 14 nm và độ đồng đều cao hơn.

Để đánh giá khả năng tăng cường tín hiệu phổ tán xạ Raman của các hạt nano bạc, chúng tôi đã lựa chọn chất phân tích là thuốc nhuộm xanh methylene (MB). Để đo được phổ Raman chuẩn của xanh methylene, chúng tôi nhỏ giọt 40 μL dung dịch xanh methylene nồng độ 1,56 M lên phiến silic và phơi khô, sau đó tiến hành đo phổ tán xạ Raman với nguồn chiếu laser có bước sóng 514 nm và cường độ 1,25 mW. Kết quả phổ chuẩn của xanh methylene được thể hiện trên hình 3 (đường a-màu đen). Với trường hợp có mặt các hạt nano bạc, 40 μL dung dịch xanh methylene nồng độ 5.10^{-6} M được pha trộn với 160 μL mẫu AgNPs1 hoặc AgNPs2 để đạt được nồng độ cuối cùng của xanh methylene là 10^{-6} M. Tương tự, hệ chứa xanh methylene và nano bạc được nhỏ giọt lên phiến silic, phơi khô và đo phổ tán xạ Raman với cùng điều kiện của phép đo phổ chuẩn của MB ở trên. Chú ý, trước khi được sử dụng cho phép đo Raman các hệ keo nano bạc sau khi tổng hợp sẽ được rửa ly tâm 2 lần với điều kiện tốc độ quay 10.000 vòng/phút trong 15 phút/lần để loại bỏ PVP. Kết quả phổ Raman của xanh methylene nồng độ 10^{-6} M khi có mặt AgNPs1 và AgNPs2 được thể hiện trên hình 4 (đường b-màu đỏ và đường c-màu xanh, tương ứng).

Các dải phổ tán xạ Raman trên hình 4 đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng của xanh methylene: các đỉnh ở dải sóng 431 và 480 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết C-N-C; đỉnh ở số sóng 666 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của liên kết C-H; đỉnh ở số sóng 751, 866 và 964 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết C-H; đỉnh ở dải sóng khoảng 1187 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-N, đỉnh ở dải sóng khoảng 1309 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết C-H vòng thơm, đỉnh ở số sóng 1447 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết C-N và đỉnh ở số sóng 1570 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết C-C vòng thơm [19]. Đặc biệt, đỉnh ở số sóng 229 cm^{-1} xuất hiện rõ nét với cường độ rất cao trong trường hợp có mặt nano bạc mà không xuất hiện trong phổ Raman thông thường của MB. Đây là đỉnh đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết Ag-N trong phức chất giữa Ag và xanh

methylene. Sự xuất hiện của đỉnh này chứng tỏ sự hình thành phức chất giữa Ag và MB. Đây cũng là một trong những yếu tố quan trọng quyết định tới hoạt tính SERS của nano bạc.



Hình 4. Phổ tán xạ Raman của xanh methylene 1,56M (đường đen-a); phổ SERS của xanh methylene 10^{-6} M trên chất nền là AgNPs2 (đường đỏ-b) và AgNPs1 (đường xanh-c).

Khi so sánh các phổ Raman trên hình 4, ta thấy tín hiệu phổ của MB (10^{-6} M) khi có mặt AgNPs1 và AgNPs2 cao hơn rất nhiều so với tín hiệu phổ của MB (1,56 M) mặc dù MB khi trộn với nano bạc có nồng độ thấp hơn rất nhiều. Điều này chứng tỏ các hạt nano bạc mà chúng tôi tổng hợp được có khả năng tăng cường mạnh mẽ tín hiệu phổ Raman của MB. Nói cách khác, tín hiệu phổ thu được của xanh methylene khi được trộn với nano bạc chính là phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS). Nhờ hiện tượng này mà nano bạc có khả năng làm chất nền giúp phát hiện thuốc nhuộm MB với nồng độ rất nhỏ trong phân tích. Để đánh giá định lượng khả năng tăng cường tín hiệu phổ Raman của các chất nền, người ta đưa ra thông số “chỉ số tăng cường” (enhancement factor – EF) được tính toán theo công thức sau [20-21]:

$$EF = \frac{I_{SERS} \times M_{bulk}}{I_{Raman} \times M_{ads}}$$

trong đó M_{bulk} là số phân tử chất phân tích khi không được tăng cường, M_{ads} là số phân tử chất phân tích khi được hấp phụ lên/trộn với chất nền có hoạt tính SERS, I_{SERS} là cường độ đỉnh của phổ SERS và I_{Raman} là cường độ đỉnh ở cùng số sóng của phổ Raman. Chỉ số tăng cường của hai chất nền AgNPs1 và AgNPs2 đối với một số đỉnh chính của MB được thể hiện trong bảng 1.

Kết quả cho thấy mẫu AgNPs1 có khả năng tăng cường tín hiệu phổ Raman của MB mạnh hơn so với mẫu AgNPs2. Điều này có thể được giải thích là do

bước sóng cực đại hấp thụ của mẫu AgNPs1 nằm gần hơn với bước sóng của nguồn sáng kích thích (514 nm) so với mẫu AgNPs2. Qua đây ta thấy muốn thu được chỉ số EF cao cần sử dụng các mẫu nano bạc có bước sóng cực đại hấp thụ gần nhất với bước sóng của nguồn sáng kích thích.

Bảng 1. Chỉ số tăng cường (EF) của chất nền AgNPs1 và AgNPs2 đối với một số đỉnh chính trong phổ tán xạ Raman của MB

Số sóng (cm ⁻¹)	EF của AgNPs1	EF của AgNPs2
754	1,1.10 ⁸	1,01.10 ⁸
866	6,2 .10 ⁶	5,3.10 ⁶
964	5,9.10 ⁶	5,8.10 ⁶
1309	3,2.10 ⁶	2,8.10 ⁶
1570	4,3.10 ⁶	3,5.10 ⁶

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công hai mẫu nano bạc với kích thước hạt khác nhau. Các hạt nano bạc được đánh giá có khả năng tăng cường mạnh mẽ tín hiệu tín hiệu phổ tán xạ Raman (SERS) của thuốc nhuộm xanh methylen lên tới 108 lần. Kết quả so sánh tín hiệu SERS trên chất nền là các hạt nano bạc có kích thước khác nhau cho thấy các hạt nano bạc với kích thước lớn hơn có bước sóng cực đại hấp thụ gần với bước sóng của nguồn sáng kích thích hơn thì khả năng tăng cường phổ tán xạ Raman mạnh hơn. Hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt với bước sóng cực đại hấp thụ tương ứng với nguồn sáng kích thích của phép đo Raman chính là điểm mấu chốt khuếch đại tín hiệu trong hiệu ứng SERS.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2016.24.

Tài liệu tham khảo

[1]. M. Moskovits; Surface-enhanced spectroscopy, *Rev. Mod. Phys.* 57 (1985) 783-826.

[2]. M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan; Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode, *Chem. Phys. Lett.* 26 (1974) 163-166.

[3]. S. Schlücker; SERS Microscopy: Nanoparticle Probes and Biomedical Applications, *ChemPhysChem* 10 (2009) 1344-1354

[4]. A. Merlen, F. Lagugné-Labarthe, E. Harté; Surface-Enhanced Raman and Fluorescence Spectroscopy of Dye Molecules Deposited on Nanostructured Gold Surfaces, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 12878-12884.

[5]. G. Q. Wallace; F. Pashae; R. Hou; M. Tabatabaei; F. Lagugné-Labarthe, Plasmonic nanostructures for enhanced Raman spectroscopy: SERS and TERS of

thiolated monolayers, *Proceedings Volume 9126, Nanophotonics V* (2014) 912610.

[6]. M. Nguyen, X. Sun, E. Lacaze, P.M. Winkler, A. Hohenau, J.R. Krenn, C. Bourdillon, A. Lamouri, J. Grand, G. Lévi, L. Boubekur-Lecaque, C. Mangeney, N. Félidj, *Engineering Thermoswitchable Lithographic Hybrid Gold Nanorods as Plasmonic Devices for Sensing and Active Plasmonics Applications*, *ACS Photonics* 2 (2015) 1199-1208.

[7]. M. Nguyen, N. Felidj, C. Mangeney, *Looking for Synergies in Molecular Plasmonics through Hybrid Thermoresponsive Nanostructures*, *Chem. Mater.* 28 (2016) 3564-3577.

[8]. R.X. He, R. Liang, P. Peng, Y. Norman Zhou, *Effect of the size of silver nanoparticles on SERS signal enhancement*, *J. Nanopart. Res.* 19 (2017).

[9]. S. Kundu, W. Dai, Y. Chen, L. Ma, Y. Yue, A.M. Sinyukov, H. Liang, *Shape-selective catalysis and surface enhanced Raman scattering studies using Ag nanocubes, nanospheres and aggregated anisotropic nanostructures*, *J. Colloid Interface Sci.* 498 (2017) 248-262.

[10]. C.R. Rekha, V.U. Nayar, K.G. Gopchandran, *Synthesis of highly stable silver nanorods and their application as SERS substrates*, *J. Sci. Adv. Mater. Dev.* 3 (2018) 196-205.

[11]. J. Tang, M. Yu, T. Jiang, E. Wang, C. Ge, Z. Chen, *A green approach for the synthesis of silver dendrites and their superior SERS performance*, *Optik* 136 (2017) 244-248.

[12]. N.V. Tân, N.T. Bình, *Nghiên cứu hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) trên các cấu trúc hạt nano kim loại*, *Kỷ yếu hội nghị khoa học Trường ĐH Khoa học Tự nhiên, ĐH Quốc Gia Hà Nội* (2011) 52-56.

[13]. D. Tran Cao, L. Truc Quynh Ngan, C. Tuan Anh, N. Ngọc Hải, K. Ngọc Minh, L. Thị Thuy, L. Van Vu, *Trace detection of herbicides by SERS technique, using SERS-active substrates fabricated from different silver nanostructures deposited on silicon*, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotech.* 6 (2015) 035012.

[14]. L. Truc Quynh Ngan, C. Tuan Anh, D. Tran Cao, *Low-concentration organic molecules detection via surface-enhanced Raman spectroscopy effect using Ag nanoparticles-coated silicon nanowire arrays*, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotech.* 4 (2013) 015018.

[15]. T.T.K. Chi, N.T. Le, B.T.T. Hien, D.Q. Trung, N.Q. Liem, *Preparation of SERS Substrates for the Detection of Organic Molecules at Low Concentration*, *Commun. Phys.* 26 (2016) 261-268.

[16]. L.T. Huy, L.T. Tam, T. Van Son, N.D. Cuong, M.H. Nam, L.K. Vinh, T.Q. Huy, D.T. Ngo, V.N. Phan, A.T. Le, *Photochemical Decoration of Silver Nanocrystals on Magnetic MnFe₂O₄ Nanoparticles and Their Applications in Antibacterial Agents and SERS-Based Detection*, *J. Electron. Mater.* 46 (2017) 3412-3421.

- [17]. N.X. Dinh, T.Q. Huy, L. Van Vu, L.T. Tam, A.T. Le, Multiwalled carbon nanotubes/silver nanocomposite as effective SERS platform for detection of methylene blue dye in water, *J. Sci. Adv. Mater. Dev.* 1 (2016) 84-89.
- [18]. A. Mirzaei, K. Janghorban, B. Hashemi, M. Bonyani, S.G. Leonardi, G. Neri, Characterization and optical studies of PVP-capped silver nanoparticles, *J. Nanostructure Chem.* 7 (2016) 37-46.
- [19]. G.N. Xiao, S.Q. Man, Surface-enhanced Raman scattering of methylene blue adsorbed on cap-shaped silver nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* 447 (2007) 305-309.
- [20]. C. Li, Y. Huang, K. Lai, B.A. Rasco, Y. Fan, Analysis of trace methylene blue in fish muscles using ultra-sensitive surface-enhanced Raman spectroscopy, *Food Control* 65 (2016) 99-105.
- [21]. P.N. Sisco, C.J. Murphy, Surface-Coverage Dependence of Surface-Enhanced Raman Scattering from Gold Nanocubes on Self-Assembled Monolayers of Analyte. *The Journal of Physical Chemistry A* 113 (2009) 3973-3978.