

Hà Nội, ngày 30 tháng 09 năm 2022

THÔNG TIN VỀ LUẬN ÁN TIẾN SĨ

1. Họ và tên nghiên cứu sinh: Trần Thị Hà
2. Giới tính: Nữ
3. Ngày sinh: 10/07/1984
4. Nơi sinh: Hải Phòng
5. Quyết định công nhận nghiên cứu sinh: 2741/QĐ – ĐH KHTN ngày 11/09/2020 của Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội
6. Các thay đổi trong quá trình đào tạo (nếu có):
7. Tên đề tài luận án: Nghiên cứu tính chất vật liệu nano Au, vật liệu tổ hợp ZnO/Au, CuO/Au và định hướng ứng dụng trong y sinh & môi trường
8. Chuyên ngành: Vật lý chất rắn
9. Mã số: 9440130.02
10. Cán bộ hướng dẫn khoa học:
 1. GS.TS. Bạch Thành Công
 2. TS. Phạm Nguyên Hải
11. Tóm tắt các kết quả mới của luận án:
 - ✓ Mục đích của luận án là:
 - Chế tạo hệ vật liệu nano vàng trên đế phẳng.
 - Chế tạo một số vật liệu nano bán dẫn (ZnO, CuO) và kim loại vàng.
 - Nghiên cứu mối liên hệ giữa điều kiện chế tạo và tính chất vật lý của vật liệu đã chế tạo.
 - Sử dụng để Raman tăng cường bề mặt trên cơ sở vật liệu đã chế tạo để phát hiện một số chất ở nồng độ thấp nhằm định hướng ứng dụng trong y sinh và môi trường.
 - ✓ Để đạt được mục tiêu nghiên cứu như đã đề ra, luận án tập trung vào các đối tượng nghiên cứu như sau:
 - Hệ vật liệu nano vàng trên đế kính và nano vàng phân bố trên màng bán dẫn ZnO.
 - Hệ vật liệu thanh nanocomposite ZnO/Au.

- Hệ vật liệu dây nano lõi/vỏ CuO/Au.

✓ Các phương pháp nghiên cứu đã sử dụng:

- Màng Au và màng 2 lớp ZnO/Au được chế tạo bằng phương pháp phún xạ, sử dụng quá trình ủ nhiệt để tạo ra các cấu trúc nano Au. Khảo sát ảnh hưởng của hình dạng, kích thước và khoảng cách giữa các cấu trúc nano Au lên khả năng tăng cường tín hiệu Raman được thực hiện bằng các phương pháp hiển vi điện tử và phép đo Raman.

- Chế tạo thành nanocomposite ZnO/Au bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp hiệu ứng pin galvanic và phún xạ để tăng cường định hướng, mật độ thanh nano. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phún xạ để tạo ra các SERS trên cơ sở vật liệu thanh nano ZnO/Au với độ nhạy cao và có khả năng tái sử dụng.

- Chế tạo dây nano lõi/vỏ CuO/Au bằng phương pháp oxi hóa nhiệt và phún xạ với mật độ cao, kích thước đồng đều. Nghiên cứu ảnh hưởng của độ dày lớp vỏ lên khả năng tăng cường Raman nhằm tạo ra các SERS với chất lượng tốt, độ nhạy cao và định hướng ứng dụng trong lĩnh vực y sinh, môi trường.

✓ Các đóng góp mới, kết quả chính của luận án:

- Đã chế tạo thành công các cấu trúc nano Au trên đế kính và cấu trúc nano Au trên màng ZnO bằng phương pháp phún xạ kết hợp ủ nhiệt. Ảnh hưởng của thời gian phún xạ lên sản phẩm nano sau khi nung đã được nghiên cứu chi tiết. Các cấu trúc nano vàng thu được với thời gian phún xạ là 40 s mang lại khả năng tăng cường cao nhất và cho phép phát hiện MB ở nồng độ thấp 10^{-10} M.

- Đã chế tạo thành công các thanh nanocomposite ZnO/Au bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ bởi hiệu ứng galvanic và phương pháp phún xạ. Vật liệu thu được có khả năng tăng cường Raman hiệu quả, tính đồng nhất cao, có tác dụng tự làm sạch, mở ra khả năng nghiên cứu định lượng các chất ở nồng độ thấp dựa trên phép đo Raman.

- Đã chế tạo thành công các dây nano lõi/vỏ CuO/Au có độ đồng đều cao, định hướng tốt, là các SERS có độ nhạy cao. Ở độ dày tối ưu của vỏ Au là 160 nm, các dây nano CuO/Au cho phép phát hiện MB ở nồng độ rất thấp 10^{-13} M, có thể nhận biết amoxicillin, glucose ở nồng độ thấp, mở ra định hướng ứng dụng trong lĩnh vực y sinh và môi trường.

✓ Kết luận:

Luận án tập trung nghiên cứu chế tạo cũng như làm sáng tỏ mối liên hệ giữa hình thái, cấu trúc và một số tính chất của vật liệu nanocomposite oxit bán dẫn (ZnO, CuO)/Au. Trên cơ sở các vật liệu đã chế tạo, tôi đã phát triển thành công một số loại SERS tăng cường bề mặt trên cơ sở vật liệu nanocomposite (ZnO, CuO)/Au với độ đồng đều và độ nhạy cao có khả năng phát hiện các chất hữu cơ ở nồng độ thấp (<nM). Các kết quả thu

được là hết sức tiềm năng để tiếp tục phát triển nghiên cứu ứng dụng phân tích trong lĩnh vực y sinh, môi trường trên cơ sở hiện tượng tán xạ Raman tăng cường bề mặt.

12. Các hướng nghiên cứu tiếp theo:

Trong thời gian tới, tôi sẽ hoàn thiện nghiên cứu nhằm:

- Đo kháng sinh trong sữa trên mẫu thật.
- Đo glucose ở nồng độ thấp ($10^{-4} - 10^{-6}$ M), định hướng ứng dụng phát hiện bệnh tiểu đường thông qua xét nghiệm nước bọt.
- Đo phenol ở nồng độ thấp trong nước sinh hoạt.

13. Các công trình công bố liên quan đến luận án:

✓ Danh mục công bố trên tạp chí quốc tế uy tín:

- (1) Quoc Khoa Doan, Manh Hong Nguyen, Cong Doanh Sai, Van Thanh Pham, Hong Hanh Mai, Nguyen Hai Pham, Thanh Cong Bach, Viet Tuyen Nguyen, Trong Tam Nguyen, Khac Hieu Ho, **Thi Ha Tran***, Enhanced optical properties of ZnO nanorods decorated with gold nanoparticles for self-cleaning surface enhanced Raman applications, Applied Surface Science, 2020, Volume 505, 144593(1)-144593(7), SCI, Q1; IF = 6,707.
- (2) **Thi Ha Tran**, Thi Huyen Trang Nguyen, Manh Hong Nguyen, Nguyen Hai Pham, An Bang Ngac, Hanh Hong Mai, Van Thanh Pham, Thanh Binh Nguyen, Khac Hieu Ho, Trong Tam Nguyen, Viet Tuyen Nguyen, Synthesis of ZnO/Au nanorods for self cleaning applications, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2021, Vol.21, 1-5, IF = 1,354.
- (3) Thi Huyen Trang Nguyen, Thi Mai Anh Nguyen, Cong Doanh Sai, Thi Hai Yen Le, Thi Ngoc Anh Tran, Thanh Cong Bach, Van Vu Le, Nguyen Hai Pham, An Bang Ngac, Viet Tuyen Nguyen, **Thi Ha Tran***, Efficient surface enhanced Raman scattering substrates based on complex gold nanostructures formed by annealing sputtered gold thin films, Optical Materials, 121(2021) 111488, SCI, Q2; IF= 3,754.
- (4) **Thi Ha Tran**, Thi Mai Anh Nguyen, Vu Phuong Thao Dao, Cong Doanh Sai, Thanh Cong Bach, Nguyen Hai Pham, An Bang Ngac, Van Thanh Pham, Thi Kim Chi Tran, Hyeonsik Cheong, Viet Tuyen Nguyen, Highly sensitive characteristic of surface enhanced Raman scattering for CuO/Au core/shell nanowires substrate, Ceramics International, 2022, Volume 48 (3) 3199-3205, SCI, Q1; IF = 5,532.
- (5) **Thi Ha Tran**, Thi Ngoc Anh Tran, Thanh Cong Bach, Cong Doanh Sai, Nguyen Hai Pham, Van Tan Tran, Thanh Binh Nguyen, Quang Hoa Nguyen, Van Thanh Pham, Quoc Khoa Doan, Viet Tuyen Nguyen, Effect of annealing on the properties of transparent

conducting Ag doped ZnO thin films prepared by r.f. magnetron sputtering method, Micro and Nanostructures, 166 (2022) 207219, SCI, Q2, IF = 3,22.

(*): corresponding author

✓ Danh mục công bố trên tạp chí quốc gia:

(1) **Tran Thi Ha**, Nguyen Manh Hong, Mai Hong Hanh, Pham Van Thanh, Sai Cong Doanh, Nguyen Thanh Binh, Pham Nguyen Hai, Nguyen Trong Tam, Ho Khac Hieu, Nguyen Viet Tuyen, Preparation of ZnO Nanoflowers for Surface Enhanced Raman Scattering Applications, VNU Journal of Science: Mathematics – Physics, Vol. 36, No. 1 (2020) 1-6.

(2) **Tran Thi Ha**, Nguyen Thi Huyen Trang, Bach Thanh Cong, Nguyen Thi Dieu Thu, Nguyen Thanh Binh, Nguyen Viet Tuyen, Pham Nguyen Hai, Effect of Annealing Temperature on Cu₂O Thin Films Prepared by Thermal Oxidation Method, VNU Journal of Science: Mathematics – Physics, Vol. 36, No. 2 (2020) 31-36.

(3) Trần Thị Ngọc Anh, Hồ Khắc Hiếu, Nguyễn Thị Diệu Thu, Nguyễn Thị Hồng Hạnh, Trịnh Ngô Minh Thăng, Phạm Nguyên Hải, Nguyễn Việt Tuyên, **Trần Thị Hà***, Nghiên cứu cấu trúc của màng ZnO:Ag chế tạo bằng phương pháp phún xạ r.f. magnetron, Tạp chí Khoa học và công nghệ Đại học Duy Tân, 4(47) 2021, 32-36.

(4) **Tran Thi Ha**, Bach Thanh Cong, Pham Nguyen Hai, Nguyen Hoang, Ho Van Chinh, Bui Thu Huong, Nguyen Thuy Linh, Bui Truong Son, Tran Thi Quynh Hoa, Nguyen Viet Tuyen, Preparation of CuO nanorods by thermal oxidation in ozone ambient, VNU Journal of Science: Mathematics – Physics, Vol. 38, No. 2 (2022) 9-15.

✓ Danh mục công bố tại hội nghị trong nước và quốc tế:

(1) **Thi Ha Tran**, Thi Huyen Trang Nguyen, Thanh Cong Bach, Nguyen Hai Pham, Cong Doanh Sai, Quang Hoa Nguyen, Trong Tam Nguyen, Khac Hieu Ho, Viet Tuyen Nguyen, Surface enhance raman scattering of methylene blue adsorbed on gold nanoparticles, Proceedings of the 4th International Workshop on Nanotechnology and Applications, IWNA Phan Thiet, Vietnam, pp 517-520.

(2) **Thi Ha Tran**, Thi Huyen Trang Nguyen, Thanh Cong Bach, Nguyen Hai Pham, Cong Doanh Sai, Quang Hoa Nguyen, Trong Tam Nguyen, Khac Hieu Ho, Viet Tuyen Nguyen, Facile fabrication of gold nanoparticles by sputtering methods, Proceedings of the 4th International Workshop on Nanotechnology and Applications, IWNA Phan Thiet, Vietnam, pp 363-366.

(3) Nguyễn Việt Tuyên, **Trần Thị Hà**, Phạm Nguyên Hải, Ngọc An Bang, Sái Công Doanh, Nguyễn Quang Hòa, Mai Hồng Hạnh, Phạm Văn Thành, Lê Văn Vũ, Lưu Mạnh

Quỳnh, Nghiên cứu phát triển để Raman tăng cường bề mặt bằng phương pháp vật lý, Hội nghị Khoa học Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, 2021.

(4) **Trần Thị Hà**, Lưu Mạnh Quỳnh, Phạm Nguyên Hải, Nguyễn Việt Tuyên, Kết hợp phương pháp điện hóa và Raman tăng cường bề mặt trên cơ sở vật liệu nano CuO/Au để xác định glucose ở nồng độ thấp, Hội nghị Khoa học Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, 2021.

(5) **Trần Thị Hà**, Bạch Thành Công, Phạm Nguyên Hải, Nguyễn Việt Tuyên, Nghiên cứu chế tạo và khả năng ứng dụng của thanh nano ZnO/Ag, Hội nghị Khoa học Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, 2021.

TẬP THỂ CÁN BỘ HƯỚNG DẪN

NGHIÊN CỨU SINH

GS.TS. Bạch Thành Công

TS. Phạm Nguyên Hải

Trần Thị Hà

INFORMATION ON DOCTORAL THESIS

1. Full name: Tran Thi Ha
2. Sex: Female
3. Date of birth (dd/mm/yyyy): 10/07/1984
4. Place of birth: Hai Phong
5. Admission decision number: 2741/QĐ – ĐH KHTN dated 11/09/2020 by VNU University of Science, Vietnam National University.
6. Changes in academic process
7. Official thesis title: Characteristics of Au nanomaterial, ZnO/Au, CuO/Au nanocomposites toward applications in biomedical and environmental fields.
8. Major: Solid State Physics
9. Code: 9440130.02
10. Supervisors:
 1. Prof. Bach Thanh Cong
 2. Dr. Pham Nguyen Hai
11. Summary of the new findings of the thesis
 - ✓ Thesis purpose:
 - Fabrication of gold nanomaterials on flat substrates.
 - Fabrication of nanocomposite materials (ZnO, CuO)/Au.
 - Study the relationship between fabrication conditions and physical properties of the prepared materials.
 - Using surface-enhanced Raman substrates based on the as-synthesized materials to detect some organic substances at low concentrations aiming to biomedical and environmental applications.
 - ✓ Thesis objectives:

To achieve these targets, the thesis focuses on the following sets of samples:

 - Gold nanostructures on sodalime glass and ZnO thin film substrates.
 - ZnO/Au nanorods.
 - CuO/Au core/shell nanowires.
 - ✓ Research methods
 - Au and Au/ZnO thin films were prepared by sputtering techniques. Post annealing process was then applied to convert the prepared thin films to gold nanostructures. The effect of morphology, size and inter-distances of the nanostructures on the surface

enhanced Raman scattering was investigated by using electron microscopy and Raman microscopy.

- ZnO/Au nanorods of high density and good alignment were fabricated by combining galvanic effect assisted hydrothermal and sputtering techniques. The effect of sputtering time on the sensitivity and reusability of SERS substrates based on ZnO/Au nanorods was studied.

- CuO/Au core/shell nanowires of high density and uniform size were synthesized by thermal oxidation and sputtering. The effect of shell thickness on the Raman enhancement was studied to achieve SERS substrate of high quality, sensitivity toward application in biomedical and environmental fields.

✓ Novelty and the main results:

- Gold nanostructures were fabricated by sputtering method using sodalime glass and ZnO thin films as substrates. Effect of sputtering time on the as prepared nanoproducs was studied thoroughly. Gold nanostructures prepared with sputtering time of 40s offer highest enhancement and help to detect MB at low concentration of 10^{-10} M.

- ZnO/Au nanorods was prepared by galvanic effect assisted hydrothermal and sputtering process. The obtained nanoproducs are SERS substrates of good quality, repeatability and reusability. These SERS substrates based on ZnO/Au nanorods open the possibility of quantitative analysis substances at low concentration based on Raman measurement.

- CuO/Au core/shell nanowires of high uniformity, and preferred orientation was successfully fabricated and can be used as highly sensitive SERS substrates. At optimum thickness of 160 nm, CuO/Au nanowires can detect MB at ultra low concentration of 10^{-13} M, amoxicilin and glucose at low concentration. SERS substrates based on CuO/Au are potential for application in biomedical and environmental fields.

✓ Conclusions:

This thesis focus on studing the preparation as well as enlightening the relation between morphology, structure and some physics properties of nanocomposites of semiconductor oxides and gold (ZnO, CuO)/Au. Using the prepared materials, some SERS substrates of high uniformity and sensitivity to detect substances at low concentration (sub nanomolar). The obtained results are potential for further study and application in biomedical and environmental sciences based on SERS effect.

12. Futher research directions

In the future, I continue my research in the following topics:

- Detecting anti-biotics in real milk samples.
- Detecting glucose at low concentration ($10^{-4} - 10^{-6}$ M), aiming to diagnose diabetes via saliva testing.
- Detecting phenol at low concentration in civilian water source.

13. Thesis-related publications

- (1) Quoc Khoa Doan, Manh Hong Nguyen, Cong Doanh Sai, Van Thanh Pham, Hong Hanh Mai, Nguyen Hai Pham, Thanh Cong Bach, Viet Tuyen Nguyen, Trong Tam Nguyen, Khac Hieu Ho, **Thi Ha Tran***, Enhanced optical properties of ZnO nanorods decorated with gold nanoparticles for self-cleaning surface enhanced Raman applications, *Applied Surface Science*, 2020, Volume 505, 144593(1)-144593(7), SCI, Q1; IF = 6,707.
- (2) **Thi Ha Tran**, Thi Huyen Trang Nguyen, Manh Hong Nguyen, Nguyen Hai Pham, An Bang Ngac, Hanh Hong Mai, Van Thanh Pham, Thanh Binh Nguyen, Khac Hieu Ho, Trong Tam Nguyen, Viet Tuyen Nguyen, Synthesis of ZnO/Au nanorods for self cleaning applications, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2021, Vol.21, 1-5, IF = 1,354.
- (3) Thi Huyen Trang Nguyen, Thi Mai Anh Nguyen, Cong Doanh Sai, Thi Hai Yen Le, Thi Ngoc Anh Tran, Thanh Cong Bach, Van Vu Le, Nguyen Hai Pham, An Bang Ngac, Viet Tuyen Nguyen, **Thi Ha Tran***, Efficient surface enhanced Raman scattering substrates based on complex gold nanostructures formed by annealing sputtered gold thin films, *Optical Materials*, 121(2021) 111488, SCI, Q2; IF= 3,754.
- (4) **Thi Ha Tran**, Thi Mai Anh Nguyen, Vu Phuong Thao Dao, Cong Doanh Sai, Thanh Cong Bach, Nguyen Hai Pham, An Bang Ngac, Van Thanh Pham, Thi Kim Chi Tran, Hyeonsik Cheong, Viet Tuyen Nguyen, Highly sensitive characteristic of surface enhanced Raman scattering for CuO/Au core/shell nanowires substrate, *Ceramics International*, 2022, Volume 48 (3) 3199-3205, SCI, Q1; IF = 5,532.
- (5) **Thi Ha Tran**, Thi Ngoc Anh Tran, Thanh Cong Bach, Cong Doanh Sai, Nguyen Hai Pham, Van Tan Tran, Thanh Binh Nguyen, Quang Hoa Nguyen, Van Thanh Pham, Quoc Khoa Doan, Viet Tuyen Nguyen, Effect of annealing on the properties of

transparent conducting Ag doped ZnO thin films prepared by r.f. magnetron sputtering method, *Micro and Nanostructures*, 166 (2022) 207219, SCI, Q2, IF = 3,22.

(6) **Tran Thi Ha**, Nguyen Manh Hong, Mai Hong Hanh, Pham Van Thanh, Sai Cong Doanh, Nguyen Thanh Binh, Pham Nguyen Hai, Nguyen Trong Tam, Ho Khac Hieu, Nguyen Viet Tuyen, Preparation of ZnO Nanoflowers for Surface Enhanced Raman Scattering Applications, *VNU Journal of Science: Mathematics – Physics*, Vol. 36, No. 1 (2020) 1-6.

(7) **Tran Thi Ha**, Nguyen Thi Huyen Trang, Bach Thanh Cong, Nguyen Thi Dieu

(8) Thu, Nguyen Thanh Binh, Nguyen Viet Tuyen, Pham Nguyen Hai, Effect of Annealing Temperature on Cu₂O Thin Films Prepared by Thermal Oxidation Method, *VNU Journal of Science: Mathematics – Physics*, Vol. 36, No. 2 (2020) 31-36.

(9) Trần Thị Ngọc Anh, Hồ Khắc Hiếu, Nguyễn Thị Diệu Thu, Nguyễn Thị Hồng Hạnh, Trịnh Ngô Minh Thăng, Phạm Nguyên Hải, Nguyễn Việt Tuyên, **Trần Thị Hà***, Nghiên cứu cấu trúc của màng ZnO:Ag chế tạo bằng phương pháp phun xạ r.f. magnetron, *Tạp chí Khoa học và công nghệ Đại học Duy Tân*, 4(47) 2021, 32-36.

(10) **Tran Thi Ha**, Bach Thanh Cong, Pham Nguyen Hai, Nguyen Hoang, Ho Van Chinh, Bui Thu Huong, Nguyen Thuy Linh, Bui Truong Son, Tran Thi Quynh Hoa, Nguyen Viet Tuyen, Preparation of CuO nanorods by thermal oxidation in ozone ambient, *VNU Journal of Science: Mathematics – Physics*, Vol. 38, No. 2 (2022) 9-15.

(11) **Thi Ha Tran**, Thi Huyen Trang Nguyen, Thanh Cong Bach, Nguyen Hai Pham, Cong Doanh Sai, Quang Hoa Nguyen, Trong Tam Nguyen, Khac Hieu Ho, Viet Tuyen Nguyen, Surface enhance raman scattering of methylene blue adsorbed on gold nanoparticles, *Proceedings of the 4th International Workshop on Nanotechnology and Applications*, IWNA Phan Thiet, Vietnam, pp 517-520.

(12) **Thi Ha Tran**, Thi Huyen Trang Nguyen, Thanh Cong Bach, Nguyen Hai Pham, Cong Doanh Sai, Quang Hoa Nguyen, Trong Tam Nguyen, Khac Hieu Ho, Viet Tuyen Nguyen, Facile fabrication of gold nanoparticles by sputtering methods, *Proceedings of the 4th International Workshop on Nanotechnology and Applications*, IWNA Phan Thiet, Vietnam, pp 363-366.

(13) Nguyễn Việt Tuyên, **Trần Thị Hà**, Phạm Nguyên Hải, Ngạc An Bang, Sái Công Doanh, Nguyễn Quang Hòa, Mai Hồng Hạnh, Phạm Văn Thành, Lê Văn Vũ, Lưu Mạnh Quỳnh, Nghiên cứu phát triển đế Raman tăng cường bề mặt bằng phương pháp vật lý, Hội nghị Khoa học Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, 2021.

(14) **Trần Thị Hà**, Lưu Mạnh Quỳnh, Phạm Nguyên Hải, Nguyễn Việt Tuyên, Kết hợp phương pháp điện hóa và Raman tăng cường bề mặt trên cơ sở vật liệu nano CuO/Au để xác định glucose ở nồng độ thấp, Hội nghị Khoa học Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, 2021.

(15) **Trần Thị Hà**, Bạch Thành Công, Phạm Nguyên Hải, Nguyễn Việt Tuyên, Nghiên cứu chế tạo và khả năng ứng dụng của thanh nano ZnO/Ag, Hội nghị Khoa học Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, 2021.

Hanoi, 30th September, 2022

Academic supervisors

PhD. Student

Prof. Bach Thanh Cong

Dr. Pham Nguyen Hai

Tran Thi Ha