

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI 2

=====*****=====

ĐỒ CHÍ NGHĨA

**MÔ HÌNH LÝ THUYẾT VÀ MÔ PHỎNG TÍNH
CHẤT PLASMONIC CỦA MỘT SỐ CẤU TRÚC
NANO ỨNG DỤNG TRONG QUANG NHIỆT VÀ
CẢM BIẾN SINH HỌC**

Chuyên ngành: Vật lý lý thuyết và Vật lý toán

Mã số: 9 44 01 03

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ

Người hướng dẫn 1: TS. Đỗ Thị Nga

Người hướng dẫn 2: PGS.TS. Chu Việt Hà

HÀ NỘI - 2020

Lời cảm ơn

Trước khi trình bày nội dung chính của bản luận án, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến TS. Đỗ Thị Nga, người đã trực tiếp tận tình hướng dẫn tôi trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận án này. Xin được gửi lời cảm ơn đến PGS. TS. Chu Việt Hà, TS. Phan Đức Anh đã giúp đỡ và có nhiều ý kiến đóng góp trong quá trình nghiên cứu thực hiện luận án của tôi.

Tôi cũng xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành tới toàn thể các thầy cô thuộc tổ Vật lý lý thuyết, Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2 đã truyền thụ cho tôi những kiến thức chuyên môn vững vàng cùng với những kinh nghiệm vô cùng quý giá, hỗ trợ công tác học vụ cho tôi trong suốt thời gian được học tập và thực hiện đề tài.

Xin được gửi lời cảm ơn chân thành đến Ban Giám hiệu và các phòng ban chức năng Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2 nơi tôi đang công tác, đã tạo mọi điều kiện để tôi hoàn thành việc học tập và nghiên cứu trong suốt các năm qua.

Nhân dịp này, tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc nhất tới những người thân trong gia đình và toàn thể bạn bè, đồng nghiệp đã luôn ủng hộ động viên và hỗ trợ về mọi mặt để tôi vượt qua những khó khăn trong quá trình hoàn thành luận án của mình.

Tác giả luận án

Đỗ Chí Nghĩa

Lời cam đoan

Tôi xin cam đoan luận án này là kết quả nghiên cứu của bản thân tôi được thực hiện trong thời gian làm nghiên cứu sinh tại trường Đại học Sư Phạm Hà Nội 2, dưới sự hướng dẫn của TS. Đỗ Thị Nga và PGS. TS. Chu Việt Hà. Các kết quả mới thu được không trùng lặp với bất kỳ luận án hay công trình nào đã được công bố. Cụ thể, chương 1 là tổng quan về các lý thuyết liên quan. Chương 2 trình bày lý thuyết Mie toàn phần cho hệ lõi vỏ tròn tuyệt đối và cách xử lý cho hệ lõi vỏ có bề mặt nhám, kết quả nghiên cứu thu được cho phổ hấp thụ của các hoa nano (nanoflowers) $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ và đề xuất ứng dụng chế tạo máy dò tìm khuyết tật và vùng pha tạp dựa trên cơ chế cơ-quang nhiệt do sự nóng lên của hạt hoa nano dưới tác dụng của ánh sáng laser, được tôi thực hiện cùng người hướng dẫn TS. Đỗ Thị Nga và cộng sự TS. Phan Đức Anh. Các kết quả nghiên cứu ở chương 3 về tính chất plasmonic của graphene trên đế khối và của hạt nano bọc graphene được tôi thực hiện cùng với 2 cô hướng dẫn TS. Đỗ Thị Nga và PGS. TS. Chu Việt Hà. Chương 4 trình bày kết quả nghiên cứu về quá trình tăng nhiệt của cấu trúc nano gồm có dãy các đĩa graphene xếp theo mạng ô vuông đặt trên lớp màng điện môi mỏng dựa trên tính chất plasmonics được tôi thực hiện cùng TS. Phan Đức Anh, TS. Đỗ Thị Nga, GS. Vũ Đình Lãm và GS. Katsunori Wakabayashi.

Tác giả luận án

Đỗ Chí Nghĩa

Mục lục

Lời cảm ơn	i
Lời cam đoan	ii
Danh mục các chữ viết tắt	vi
Danh sách hình vẽ	vii
Mở đầu	1
1 Hệ thống các lý thuyết cơ bản liên quan đến vấn đề nghiên cứu	12
1.1 Mô hình lý thuyết cho hàm điện môi	12
1.2 Lý thuyết Mie cho tính chất quang của hạt nano đơn vật liệu	16
1.2.1 Lý thuyết Mie cho hạt nano cầu đơn vật liệu	17
1.2.2 Lý thuyết Mie cho hạt nano đơn vật liệu không có dạng cầu	22
1.3 Lý thuyết cơ bản cho việc làm nóng hệ theo cơ chế plasmon	27
1.3.1 Sự nóng lên của đơn hạt nano dưới tác dụng của trường điện từ	28
1.3.2 Sự nóng lên của dung dịch do tập thể hạt nano plasmonic dưới tác dụng của trường điện từ	30
1.4 Kết luận	33

2	Lý thuyết Mie và mô hình quang nhiệt cho hệ nano cấu trúc lõi-vỏ	34
2.1	Hệ nano cầu hai lớp	35
2.1.1	Lý thuyết Mie cho phổ quang học	35
2.1.2	Hiệu ứng quang nhiệt trong hệ nano lõi-vỏ dưới tác dụng của laser hồng ngoại	38
2.2	Tính chất plasmonic và ứng suất quang nhiệt của hệ hoa nano	44
2.2.1	Lý thuyết Mie cho phổ quang học của hạt hoa nano Ag@Fe ₃ O ₄	45
2.2.2	Sức căng nhiệt của các hạt hoa nano Ag@Fe ₃ O ₄	49
2.3	Kết luận	53
3	Tính chất plasmonic của cấu trúc nano dựa trên graphene trong dải tần số terahertz	54
3.1	Cơ sở lý thuyết	56
3.1.1	Cách tiếp cận liên kết chặt cho graphene	56
3.1.2	Độ dẫn quang của graphene	57
3.2	Hấp thụ quang học của graphene	62
3.3	Kết quả tính số và thảo luận	63
3.3.1	Phổ hấp thụ của graphene tự do	63
3.3.2	Phổ hấp thụ của graphene trên đế khối	65
3.3.3	Phổ hấp thụ của hạt nano SiO ₂ được bọc graphene	68
3.4	Kết luận	71
4	Quá trình tăng nhiệt của hệ phức hợp graphene dựa trên tính chất plasmonic	72
4.1	Giới thiệu	73
4.2	Tính chất plasmonic và phân bố nhiệt trong cấu trúc nano phức hợp chứa graphene	74
4.3	Kết quả tính số cho phân bố nhiệt trong cấu trúc nano phức hợp chứa graphene	80

4.4	Kết luận	83
	Kết luận	84
	Danh mục công trình của tác giả	86
	Tài liệu tham khảo	87

Danh mục các chữ viết tắt

Viết tắt	Tên đầy đủ
SPR	Cộng hưởng plasmon bề mặt (Surface Plasmon Resonance)
SPP	Plasmon polariton bề mặt (Surface Plasmon Polariton)
LSPR	Cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ (Localized Surface Plasmon Resonance)
CST	Computer Simulation Technology
DFT	Lý thuyết phiếm hàm mật độ (Density Functional Theory)
DDSCAT	Discrete Dipole Scattering
DDA	Discrete Dipole Approximation
FDTD	Finite Difference Time Domain
FEM	Finite Element Method
NIR	Vùng cận hồng ngoại (Near-Infrared)

Danh sách hình vẽ

1.1	Phần thực và phần ảo của hàm điện môi $\varepsilon(\omega)$ của SiC như là hàm của tần số [18].	14
1.2	Hàm điện môi được vẽ bằng việc sử dụng các hằng số quang học electron tự do (cho ITO) và các hằng số quang học thực nghiệm (cho Au và Ag). (A) ITO; (B) Au; (C) Ag [19]. . . .	15
1.3	Minh họa hạt nano cầu có bán kính R có hằng số điện môi $\varepsilon(\omega)$ đặt trong môi trường có hằng số điện môi ε_m	19
1.4	Quang phổ dập tắt của hạt keo nano vàng 50 nm trong nước (đường màu đỏ) được so sánh phù hợp nhất với lý thuyết Mie [21]	22
1.5	Minh họa elip thon dài (prolate spheroid) và elip dẹt (oblate spheroid).	23
1.6	Quang phổ dập tắt (màu đỏ), phổ tán xạ (màu xanh) và phổ hấp thụ (màu đen) của que nano vàng (elip thon dài) với các tỉ lệ tương quan giữa hai trục của elip là 2.1 (đường liền nét) và 3.0 (đường chấm) được tính toán sử dụng lý thuyết Gans với hằng số điện môi của môi trường được chọn là 2.25 [24].	24
1.7	Phổ hấp thụ quang học của porphyrin H ₂ TPyP trong nước với $\varepsilon_{water} = 1.77$, CHCl ₃ với $\varepsilon_{CHCl_3} = 2.07$ và một số loại dung môi khác như là hàm của bước sóng ánh sáng tới, được tính theo lý thuyết Mie [28].	25

1.8	Phần ảo và phần thực của hàm điện môi $\varepsilon(\omega)$ của porphyrin là hàm của ω [28].	26
1.9	(a) Sơ đồ của một hạt nano cầu hướng quang học. (b) Sự gia tăng nhiệt độ được tính cho đơn hạt nano vàng như là hàm của khoảng cách từ tâm của hạt nano với môi trường xung quanh là nước [29].	31
1.10	Sự tăng nhiệt độ được tính ở bề mặt của đơn hạt nano vàng trong nước như là hàm của công suất chiếu ở cộng hưởng plasmon [29].	32
2.1	Sơ đồ minh họa mô hình hệ cầu lõi-vỏ đặt trong môi trường.	35
2.2	Phổ hấp thụ UV-Vis lý thuyết và thực nghiệm thu được từ thể huyền phù nước của các hạt nano vỏ Au với bán kính trong và ngoài tương ứng là 64 và 80 nm [17].	38
2.3	Đường cong sự nóng lên do quang nhiệt của các mô gà trong sự thiếu vắng (a) và sự hiện diện (b) các hạt nano vỏ Au dưới ánh sáng NIR với các cường độ laser khác nhau [17].	42
2.4	Sự tăng nhiệt độ do năng lượng được hấp thụ của các hạt nano vỏ Au trong các mẫu mô gà như là hàm của thời gian với các cường độ laser khác nhau [17]. Các đường đứt nét tương ứng với các tính toán lý thuyết trong cùng điều kiện với các phép đo tương đương và $\tau = 200$ s [49, 50].	43
2.5	Sơ đồ minh họa hoa nano Ag@Fe ₃ O ₄	45
2.6	Tiết diện hấp thụ của các hạt nano Ag, Fe ₃ O ₄ và hoa nano Ag@Fe ₃ O ₄ trong nước ($\varepsilon_m = 1.77$) được tính bởi lý thuyết Mie tổng quát.	47
2.7	Tiết diện hấp thụ của các hạt hoa nano Ag@Fe ₃ O ₄ được tính toán bởi lý thuyết Mie tổng quát trong SiO ₂ ($\varepsilon_m = 2.25$) với các kích thước vỏ khác nhau.	48

2.8	Ứng suất xuyên tâm bên ngoài theo khoảng cách từ tâm của hoa nano Ag@Fe ₃ O ₄ với các đường kính khác nhau.	52
3.1	(a) Cấu trúc ô cơ sở của mạng Bravais trong graphene. (b) Các vectơ ô cơ sở của mạng đảo và vùng Brillouin thứ nhất của graphene [86].	56
3.2	Phổ hấp thụ vuông góc của graphene tự do với (a) các năng lượng Fermi khác nhau khi $\Delta = 0$, và (b) các giá trị năng lượng vùng cấm khác nhau ở $E_F = 0$	64
3.3	Phổ hấp thụ vuông góc của graphene đơn lớp trên nền vàng với (a) các năng lượng Fermi khác nhau khi $\Delta = 0$, và (b) các giá trị năng lượng vùng cấm khác nhau ở $E_F = 0$	66
3.4	Phổ hấp thụ vuông góc của graphene đơn lớp trên nền SiO ₂ với (a) các năng lượng Fermi khác nhau khi $\Delta = 0$, và (b) các giá trị năng lượng vùng cấm khác nhau ở $E_F = 0$	67
3.5	Phổ hấp thụ của hạt nano SiO ₂ được bọc graphene có bán kính hạt $R = 50$ nm tương ứng với các mức Fermi khác nhau.	69
3.6	Phổ hấp thụ của hạt nano SiO ₂ được bọc graphene có bán kính hạt lần lượt là $R = 30$ (đỏ), 50 (cam) và 80 nm (xanh lá cây) với các thế hóa học khác nhau. Các đường liền nét và đường đứt nét lần lượt tương ứng với $E_F = 0$ và 0.5 eV.	70
4.1	(a) Hệ graphene nhìn từ trên xuống và (b) nhìn theo mặt cắt ngang với các thông số cấu trúc.	75
4.2	Kết quả tính toán lý thuyết của phổ dập tắt cho các hệ phức hợp graphene gồm một mạng ô vuông của các đĩa graphene đa lớp đặt trên lớp điện môi mỏng với $E_F = 0.45$ eV và $\hbar\tau^{-1} = 0.03$ eV, với số lớp graphene N khác nhau trên một đĩa.	77

4.3	Sự phân bố nhiệt độ tăng lên trong hệ khi ở trạng thái ổn định, theo đơn vị Kelvin, với hệ phức hợp graphene có (a) $N = 1$, (b) $N = 3$, và (c) $N = 10$ dưới tác dụng của ánh sáng laser hồng ngoại.	81
4.4	Sự phân bố nhiệt độ tăng lên trong hệ khi ở trạng thái ổn định, theo đơn vị Kelvin, với hệ phức hợp graphene có $N = 3$ và (a) $\kappa_2 = 0.6 W/m/K$, (b) $\kappa_2 = 1.2 W/m/K$, và (c) $\kappa_2 = 2.0 W/m/K$ dưới tác dụng của ánh sáng laser hồng ngoại. . . .	82

Mở đầu

1. Lý do chọn đề tài

Plasmonics là một lĩnh vực đầy hứa hẹn của khoa học và công nghệ. Lĩnh vực này khai thác sự tương tác giữa ánh sáng và vật chất thông qua hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt (Surface Plasmon Resonance, SPR), cho nhiều tính chất và chức năng khác nhau [1, 2]. SPR là sự kích thích tập thể đồng thời của tất cả các hạt mang điện (điện tử) tại mặt phân cách giữa 2 môi trường có hàm điện môi trái dấu, điển hình như kim loại và điện môi, thành một dao động đồng pha. Các dao động điện tử như vậy có thể lan truyền dọc theo mặt phân cách (Surface Plasmon Polariton, SPP) hoặc bị giam giữ trong vùng có kích thước nhỏ hơn bước sóng (cộng hưởng plasmon định xứ, LSPR). Sau khi được kích thích, các dạng của SPR có thể giam giữ trường điện từ của ánh sáng ở một thang nhỏ hơn bước sóng, dẫn đến sự tăng cường đáng kể của trường định xứ và cho phép điều khiển ánh sáng dưới giới hạn nhiễu xạ. Sự hấp dẫn của SPR làm cho các vật liệu plasmonic có khả năng ứng dụng cao trong nhiều lĩnh vực, bao gồm quang tử [3, 4], hóa học [5, 6], năng lượng [7], và khoa học sự sống [8–10]. Cụ thể, có thể kể đến các ứng dụng như các cảm biến sinh học và quang học, thuốc và các phương pháp điều trị bệnh, siêu vật liệu (metamaterials), chip điện tử kích thước nano (chip của Intel hiện nay đã đạt tới kích thước 14 nm), và máy tính lượng tử. Kết quả là, trong hai thập kỷ qua, mối quan tâm khoa học đối với vật liệu plasmonic và SPR được tăng cường. Những tiến bộ vượt bậc của công nghệ nano trong kỹ thuật in thạch bản và các phương pháp hóa ướt cổ

điển (classical wet-chemistry) cho phép chúng ta kiểm soát tổng hợp được cả về kích thước, hình dạng, số chiều và cấu trúc liên kết bề mặt của vật liệu plasmonic, thường với độ chính xác cỡ nanomet [11–13]. Việc chế tạo và đo đạc các mẫu thí nghiệm có thể rất đơn giản trong điều kiện của các nước có nền khoa học công nghệ tiến tiến. Nhưng với các nước đang phát triển, đặc biệt là Việt Nam, các bước thực nghiệm tốn rất nhiều công sức và tiền bạc. Trong hoàn cảnh vô cùng hạn chế ở Việt Nam, các phương pháp tính toán lý thuyết và mô phỏng dự đoán các phép đo đạc thực nghiệm và gợi mở ra những ứng dụng mới là vô cùng quan trọng và đây chính là mục tiêu đặt ra của đề tài nghiên cứu trong bản luận án này.

Hiện nay, rất nhiều nhóm nghiên cứu ở Việt Nam đã chế tạo và tiến hành nghiên cứu các tính chất của hạt nano. Những nhóm nghiên cứu thực nghiệm lớn có thể kể đến như nhóm nghiên cứu về plasmonics và quang nhiệt của các hạt nano và chấm lượng tử của PGS. TS. Trần Hồng Nhung và TS. Nghiêm Thị Hà Liên (Viện Vật lý), nhóm nghiên cứu hạt nano bạc và nano từ cũng như ứng dụng của chúng trong quá trình phát hiện vi khuẩn và diệt khuẩn của PGS. Lê Anh Tuấn (Đại học Phenikaa), nhóm nghiên cứu các hạt nano từ và chế tạo các sensor từ của GS. Nguyễn Xuân Phúc (Viện Khoa học Vật liệu), nhóm nghiên cứu của GS. Nguyễn Hữu Đức và GS. Nguyễn Hoàng Lương (Đại Học Quốc Gia). Những nhóm thực nghiệm này đều có thể chế tạo được các cấu trúc đa lớp (core-shell hay còn gọi là cấu trúc lõi-vỏ) và nhiều hình dạng phức tạp khác nhau (nanostar/sao nano, nanoflower/ hoa nano, v.v.) của hạt nano. Các phép đo thực nghiệm được tiến hành ở Việt Nam thường là đo phổ hấp thụ, phổ dập tắt, phổ Raman, phổ huỳnh quang, phép đo quang nhiệt, phép đo độ từ thẩm, và phép đo từ nhiệt. Mặc dù các nhà khoa học trong và ngoài nước đều mong muốn và khát khao có được sự cộng tác giữa thực nghiệm và lý thuyết để cùng giải quyết những bài toán chung, tuy nhiên, sự gắn kết giữa các nhóm thực nghiệm này và nhóm lý thuyết còn có nhiều hạn chế. Rất nhiều công bố khoa học trên các tạp chí chuyên ngành uy tín trong nước và quốc tế của các nhóm thực nghiệm ở

Việt Nam đều thiếu vắng sự đóng góp của các mô hình lý thuyết.

Trên thế giới, bên cạnh nghiên cứu thực nghiệm, tính chất điện từ và plasmonic của các cấu trúc nano có thể được nghiên cứu bằng cả lý thuyết lẫn các phần mềm mô phỏng. Một số lý thuyết được sử dụng như lý thuyết phiếm hàm mật độ (Density Functional Theory, DFT), mô phỏng dựa trên nguyên lý ban đầu hay còn được gọi là mô phỏng ab initio, và lý thuyết Mie. Các phần mềm mô phỏng có thể liệt kê ra như COMSOL Multiphysics, Computer Simulation Technology (CST), Discrete Dipole Approximation Code (DDSCAT). Trong đó, COMSOL và CST là hai phần mềm thương mại và thường được mua bởi các nhóm nghiên cứu lớn trên toàn thế giới vì sự tiện lợi và giao diện rất thân thiện với người dùng, nhưng lại rất đắt tiền. Ở Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam có Viện khoa học Vật liệu đã mua bản quyền phần mềm CST để sử dụng trong nghiên cứu các tính chất nhiệt và điện từ của siêu vật liệu. Tuy nhiên, việc tính toán cho các tính chất của vật liệu ở kích thước nanomet được nghiên cứu trong vùng ánh sáng nhìn thấy đến vùng hồng ngoại tốn khá nhiều tài nguyên tính toán, và thời gian tính toán cũng rất lâu. Các chương trình mô phỏng dựa trên tính toán lượng tử như DFT và ab initio thì lại bị giới hạn bởi kích thước của vật và các tính chất có thể tính toán, chẳng hạn như kích thước của vật không thể vượt quá 10 nm vì số lượng nguyên tử quá lớn để có thể tính toán lượng tử. Một số tính chất của hệ rất quan trọng với những nghiên cứu plasmonic hay tương tác giữa vật liệu và ánh sáng như hàm điện môi phụ thuộc vào tần số sóng điện từ chiếu tới tốn rất nhiều thời gian để chạy máy. Thời gian chạy mô phỏng để ra được bộ số liệu tốt có thể lên tới vài tháng cho một loại chất, chưa tính thời gian chạy thử và kiểm tra. Nhóm nghiên cứu ở Nhật do GS.Tadaaki Nagao đứng đầu, thuộc Viện Khoa học Vật liệu Quốc gia Nhật Bản là nhóm nghiên cứu thực nghiệm và đang đi theo hướng kết hợp với mô phỏng DFT. Tuy nhiên, họ cũng đã gặp vấn đề là mô phỏng DFT rất khó để mô tả thực nghiệm và thời gian dành cho tính toán DFT là quá lớn. Phần mềm DDSCAT là phần mềm miễn phí và được sử dụng rất

hiều trong nghiên cứu tính chất quang học cũng như plasmonics của các hệ cấu trúc nano. Ưu điểm của phương pháp này là có thể tính được những cấu trúc phức tạp với hình dạng bất kì, và kích thước có thể lên tới vài chục nm (rất lớn so với phương pháp DFT hay ab initio). Tuy vậy, việc sử dụng hàm điện môi của những vật liệu mới trong nghiên cứu hay nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước lên hàm điện môi của vật liệu nano là điều rất khó khăn. Những ảnh hưởng này rất quan trọng trong việc tính toán định lượng chính xác các phổ quang học và các tính chất liên quan của cấu trúc nano. Ví dụ như sự tăng nhiệt độ của dung dịch hay các mô sinh học có chứa hạt nano dưới tác dụng của chùm laser chiếu tới phụ thuộc rất lớn vào phổ hấp thụ của cấu trúc. Việc tính toán không chính xác phổ hấp thụ hay chỉ dừng lại ở miêu tả định tính hiện tượng sẽ dẫn tới tính toán sai sự biến thiên nhiệt độ trong quá trình quang nhiệt.

Về phương diện lý thuyết, lý thuyết Mie được đánh giá là khá đơn giản, dễ sử dụng, chính xác và phù hợp tốt với thực nghiệm, tính toán không quá nặng nề. Các chương trình viết dựa trên lý thuyết Mie rất dễ dàng có thể thay đổi để phù hợp với nhiều chất khác nhau. Ngoài ra trong lý thuyết cũng có một tham số hiệu chỉnh để phù hợp với thực nghiệm và đánh giá ảnh hưởng của độ nhám bề mặt vật liệu, hay ảnh hưởng của quá trình tán xạ electron lên phổ quang học, dự đoán khả năng các cấu trúc nano bị co cụm lại thành chùm hạt lớn (clustering). So với các phương pháp khác, lý thuyết Mie cho phép chúng ta hiểu rõ ràng hơn bản chất các tính chất plasmonics của cấu trúc nano. Tính toán dựa trên lý thuyết Mie cũng chỉ mất tối đa vài giờ mà kích thước hạt không bị giới hạn như các tính toán mô phỏng khác. Tuy nhiên, trong quá trình chế tạo không đơn giản để tạo ra tất cả bề mặt đều nhẵn, hoặc do chủ ý tạo ra bề mặt của hạt nano gồ ghề (nanoflowers) thì cần phải cải tiến lý thuyết hiện tại hoặc phải tìm lý thuyết mới [14, 15]. Đối với hệ nano có bọc các phân tử sinh học, có thể mô tả hệ như cấu trúc lõi vỏ. Nhưng trong trường hợp này lớp vỏ không được đồng nhất, phân tử sinh học không che được toàn bộ bề mặt của cấu trúc nano, tương tác giữa

cấu trúc nano cũng có thể làm thay đổi dạng thù hình của phân tử sinh học. Những vấn đề này sẽ được giải quyết trong quá trình phát triển mô hình. Nghiên cứu của TS. Phan Đức Anh (Đại học Phenikaa) được đăng trên tạp chí Applied Physics Letters năm 2013 [16] đã cho thấy sự kết hợp giữa thực nghiệm ở Việt Nam và lý thuyết là hoàn toàn khả thi. Nghiên cứu này sử dụng lý thuyết Mie rút gọn (sử dụng gần đúng điện trường giả tĩnh) để mô tả các phổ quang học của hạt nano vàng có bọc và không bọc protein BSA trên bề mặt được đo đạc trong phòng thí nghiệm của PGS. Trần Hồng Nhung và TS. Nghiêm Thị Hà Liên. Tác giả đã áp dụng lý thuyết Mie cho hệ lõi-vỏ, nhưng với hệ sinh học, lớp vỏ không “trơn chu” và “bằng phẳng” như hệ lõi vỏ đơn thuần. Lớp protein trên bề mặt hạt nano vàng tạo ra lớp vỏ có độ nhám khá cao. Vì vậy một phương pháp làm tròn hiệu dụng đã được đề xuất dựa trên phần trăm thể tích protein trên lớp vỏ, phần còn lại của lớp vỏ được đóng góp bởi dung dịch nước. Từ đó, có thể tính lý thuyết được số lượng phân tử protein trên bề mặt hạt nano vàng. Điều thú vị là số lượng phân tử protein được tính bởi lý thuyết này phù hợp với các kết quả thực nghiệm đo được ở Mỹ của D.-H. Tsai và cộng sự được đăng trên Langmuir 27, 2464 (2011). Đây là một khởi đầu tốt đẹp cho một hướng nghiên cứu lý thuyết bán thực nghiệm ở Việt Nam.

Trong luận án này, chúng tôi tiếp tục phát triển lý thuyết Mie để áp dụng cho những hệ hạt nano phức tạp hơn có kết hợp chặt chẽ với thực nghiệm. Chúng tôi đã viết chương trình sử dụng lý thuyết Mie toàn phần tính phổ hấp thụ, tán xạ, và dập tắt cho hệ lõi-vỏ kích thước bất kì. Lý thuyết Mie hoàn chỉnh này có thể tính chính xác được tới hệ có kích thước 160 nm. Về mặt lý thuyết chúng tôi vẫn có thể tính cho hạt có kích thước lớn hơn nữa nhưng phần lớn các thí nghiệm nghiên cứu về tính chất plasmonic của các hạt nano đều dừng lại ở kích thước 160 nm. Sau khi đã xây dựng được chương trình tính toán các phổ quang học cho phép dự đoán chính xác phổ quang học của các cấu trúc nano, chúng tôi đã bắt đầu nghiên cứu các ứng dụng của tính chất plasmonic này trong các lĩnh vực khác nhau. Ứng dụng

đầu tiên mà chúng tôi quan tâm đến là sử dụng hiệu ứng quang nhiệt của cấu trúc nano trong lĩnh vực y sinh, đặc biệt là điều trị bệnh ung thư. Dưới tác dụng của chùm laser chiếu tới, các hạt nano trong mẫu vật sẽ hấp thụ năng lượng điện từ và làm nóng cả hệ lên. Các tế bào trong cơ thể sống đều có thể bị phá hủy khi nhiệt độ tăng đến 45 °C. Nếu việc làm nóng này được tiến hành cục bộ tại vị trí của khối u hay khu vực mang bệnh, nó có thể loại bỏ khối u hay phá hủy vùng chứa bệnh mà không làm ảnh hưởng tới những phần lành lặn khác trong cơ thể. Đây là ưu điểm rất lớn của liệu pháp quang nhiệt so với các phương pháp truyền thống khác như xạ trị hay hóa trị. Nhưng việc kiểm soát nhiệt độ trong mẫu vật phải tuyệt đối chính xác, phụ thuộc rất lớn vào nồng độ hạt nano, cường độ chùm laser chiếu tới, và thời gian chiếu sáng. Phương pháp tính lý thuyết cho sự tăng nhiệt độ của đơn hạt nano, dung dịch và mô gà chứa hạt nano của tác giả Vu. T. T. Duong et al. [17], được chúng tôi trình bày trong luận án này. Tính toán lý thuyết của nhóm tác giả hoàn toàn trùng khớp định lượng với thực nghiệm đo được ở nhóm của PGS. Trần Hồng Nhung và TS. Nghiêm Thị Hà Liên, và giải thích định tính được một số thí nghiệm khác trên thế giới. Từ trước đến nay chưa từng có nghiên cứu lý thuyết ở Việt Nam trong lĩnh vực này. Tính chất plasmonic của các cấu trúc nano cũng có thể được sử dụng để làm các cảm biến và các máy dò, do sự phụ thuộc của các phổ quang học vào yếu tố bên ngoài cũng như môi trường xung quanh là rất lớn và rõ ràng. Trong luận án này, chúng tôi thử đề xuất một loại máy dò dựa trên cơ chế cơ-quang nhiệt. Cũng từ việc nóng lên của hạt nano dưới tác dụng của ánh sáng laser, sự chênh lệch giữa giãn nở nhiệt của hạt nano và môi trường ngoài tạo ra các trường đàn hồi của môi trường phụ thuộc vào khoảng cách tính từ tâm của hạt nano. Nếu trong hệ vật liệu có khuyết tật (defects) hay các dị vật (impurity) thì lập tức dạng hàm của trường đàn hồi bị thay đổi. Từ đó ta có thể đề xuất chế tạo máy dò dị vật và khuyết tật trong các hệ cô đặc. Công trình của chúng tôi theo hướng này đã được đăng trên tạp chí *ISI Journal of the Physical Society of Japan*.

Các hệ số trong lý thuyết Mie toàn phần đang được một số nhóm nghiên cứu ở Đan Mạch phát triển để tính phổ truyền năng lượng giữa hạt nano với các nguyên tử sinh học. Các tính toán lý thuyết này có thể được kiểm chứng bằng các thực nghiệm ở Việt Nam như nhóm của PGS. Trần Hồng Nhung (Viện Vật lý) hay PGS. Chu Việt Hà (Đại học Thái Nguyên). Đây là nghiên cứu bên ngoài khuôn khổ của luận án và được sử dụng để thực hiện đề tài nghiên cứu khoa học cơ bản Nafosted "Mô hình vật lý và mô phỏng cấu trúc nano plasmonic trong ứng dụng quang nhiệt và khai thác năng lượng mặt trời" của chúng tôi. Nó sẽ tạo điều kiện cho nhóm nghiên cứu tiếp tục theo đuổi hướng nghiên cứu này.

Vật liệu hai chiều graphene đang thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học cũng như các công ty trên toàn thế giới. Graphene là vật liệu chỉ có đơn lớp nguyên tử cacbon mà có ứng suất đàn hồi tương đương kim cương. Không chỉ có vậy, khe năng lượng cũng như thế hóa học của graphene hoàn toàn có thể thay đổi được dưới tác dụng của trường điện từ bên ngoài đặt vào hoặc tạo ra các khuyết tật trên graphene. Chúng tôi đã sử dụng sự thay đổi này để nghiên cứu phổ quang học của hạt nano bọc lớp graphene ở ngoài bằng lý thuyết Mie mở rộng. Tuy được sử dụng rất rộng rãi trên thế giới hiện nay nhưng lý thuyết Mie chỉ cho phép người dùng tính phổ quang học với các hệ có kích thước hữu hạn theo cả ba chiều. Để tính phổ quang học hấp thụ cho các hệ có chứa graphene hữu hạn theo một chiều và vô hạn theo các chiều còn lại, chúng tôi đã sử dụng cách giải các phương trình Maxwell để tìm ra các hệ số truyền qua và hệ số phản xạ. Từ đó ta có thể tính được được độ hấp thụ của cả hệ. Thay đổi tính chất của graphene sẽ làm thay đổi hệ số hấp thụ của toàn bộ hệ. Các kết quả của chúng tôi đã được đăng trên tạp chí *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*.

Thông thường, các ứng dụng quang nhiệt sử dụng kim loại như vàng hay bạc vì chúng có mật độ electron tự do khá cao và chuyển hóa quang năng sang nhiệt năng tốt. Tuy nhiên, thời gian sống của plasmons trong những kim loại này lại có giới hạn vì vậy mà tuổi thọ thiết bị cũng như giam cầm

quang học bị rút ngắn đi rất nhiều. Trong khi đó, graphene được biết đến như là vật liệu plasmonic tiềm năng, có thể giam cầm rất mạnh trường điện từ nhưng lại làm thất thoát rất ít năng lượng. Do đó, các hệ phức hợp có chứa graphene đang thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trên thế giới và nó cũng thể hiện được rất nhiều tính chất lý thú. Với nghiên cứu quá trình tăng nhiệt của hệ phức hợp chứa graphene dựa trên tính chất plasmonics, kết quả nghiên cứu của chúng tôi đã được công bố trên *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters* là tạp chí ISI uy tín hạng Q1.

2. Mục đích nghiên cứu

Mục đích nghiên cứu của bản luận án là phát triển lý thuyết Mie hiện tại để nghiên cứu tính chất plasmonic của các cấu trúc nano từ đơn giản đến phức tạp, được nghiên cứu bởi các nhóm thực nghiệm và mô phỏng. Nghiên cứu sự biến thiên nhiệt độ của các cấu trúc nano plasmonic này dưới tác dụng của laser. Từ đó, tìm ra tính chất và thiết kế mới cho các hệ để tối ưu hóa hiệu quả sử dụng, đồng thời nhằm khai thác và khảo sát cách sử dụng hiệu ứng quang nhiệt của hệ trong các ứng dụng khác nhau.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Nghiên cứu lý thuyết tính chất plasmonic của các cấu trúc nano bao gồm các hạt nano cấu trúc lõi-vỏ như hoa nano, các cấu trúc nano phức hợp chứa graphene bao gồm: graphene trên đế khối, hạt nano SiO₂ bọc graphene và một mạng ô vuông của các đĩa graphene đa lớp đặt trên lớp điện môi mỏng nằm trên đế silicon. Khảo sát hiệu ứng quang nhiệt của các cấu trúc nano plasmonic này dưới tác dụng của laser và đề xuất cách sử dụng hiệu ứng quang nhiệt của hệ trong các ứng dụng thực tiễn khác nhau.

4. Phương pháp nghiên cứu

Luận án sử dụng phương pháp xây dựng mô hình lý thuyết bán thực nghiệm để nghiên cứu tính chất plasmonic của các cấu trúc nano. Cụ thể là sử dụng lý thuyết Mie và các cải tiến để xác định các phổ quang học

cho hệ nano cấu trúc lõi-vỏ, đặc biệt là cho hệ hoa nano và hạt nano bọc graphene. Đối với cấu trúc nano phức hợp gồm mạng ô vuông của các đĩa graphene đa lớp đặt trên lớp điện môi mỏng nằm trên đế silicon, luận án sử dụng mô hình lưỡng cực kết hợp với gần đúng giả tĩnh để tính độ phân cực của các đĩa graphene trên bề mặt lớp điện môi từ đó có thể tính được tiết diện hấp thụ và dập tắt. Cùng với đó là những tính toán giải tích phức tạp cho hiệu ứng quang nhiệt đã được đưa ra đó là lý thuyết cơ học liên tục và giải các phương trình truyền và tán xạ nhiệt, kết hợp phương pháp tính số, phương pháp mô phỏng và phân tích số liệu bằng các phần mềm Fortran và Matlab. Đối chiếu các kết quả thu được với các dữ liệu thực nghiệm và kết quả nghiên cứu của các tác giả khác.

5. Ý nghĩa khoa học của luận án

Luận án đã đưa ra một cách tiếp cận lý thuyết bán thực nghiệm để có thể kết hợp với các nhóm thực nghiệm ở Việt Nam nhằm giải thích kết quả và cùng nhau đề xuất ra những ứng dụng mới. Không chỉ dừng lại ở việc tính toán lý thuyết Mie cho hệ lõi-vỏ bình thường với các bề mặt tròn và nhẵn tuyệt đối, phương pháp của chúng tôi cho phép tính toán các hệ lõi-vỏ có bề mặt nhám và có thể áp dụng cho các hệ hoa nano, sao nano. Từ đó đưa ra một phương pháp nghiên cứu hiệu ứng quang nhiệt tổng quát cho các cấu trúc khác nhau. Phương pháp này khá đơn giản, đã được đăng trên các tạp chí khoa học chuyên ngành uy tín và hoàn toàn có thể giúp các nhóm thực nghiệm kiểm chứng số liệu và dự đoán kết quả của các hệ chưa từng được nghiên cứu. Những kết quả mà luận án thu được có ý nghĩa khoa học và thực tiễn, đã đóng góp nhất định vào hiểu biết chung về các tính chất plasmonic và ứng dụng quang nhiệt của các cấu trúc nano.

6. Những đóng góp mới của luận án

- Phát triển thành công lý thuyết Mie toàn phần nghiên cứu tính chất plasmonic (phổ hấp thụ, tán xạ và dập tắt) cho hệ hạt nano lõi-vỏ kích thước

bất kì. Lý thuyết Mie hoàn chỉnh này có thể tính chính xác được tới hệ có kích thước 160 nm khi so sánh với các số liệu thực nghiệm.

- Luận án đã xây dựng mô hình và tính toán theo lý thuyết Mie toàn phần cho phổ hấp thụ của các hoa nano $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$, đồng thời tính nhiệt độ tăng lên và trường đàn hồi tạo ra bởi sự sai khác trong giãn nở nhiệt giữa hạt nano và môi trường. Kết quả cho thấy trường đàn hồi có dạng nghịch đảo của lập phương khoảng cách tính từ tâm hạt nano. Kết quả này phù hợp với kết quả thực nghiệm và có thể đề xuất ứng dụng chế tạo máy dò tìm khuyết tật và vùng pha tạp dựa trên cơ chế cơ-quang nhiệt do sự nóng lên của hạt hoa nano dưới tác dụng của ánh sáng laser.

- Nghiên cứu tính chất plasmonic của graphene trên đế khối và của hạt nano được bọc graphene. Nghiên cứu khả năng ứng dụng của linh kiện plasmonic dựa trên cấu trúc của hạt nano SiO_2 bọc graphene bằng việc khai thác các tần số cộng hưởng plasmon trong vùng ánh sáng nhìn thấy và vùng terahertz, có thể được sử dụng để tạo ra các bộ chuyển đổi năng lượng sử dụng hiệu ứng plasmon-điện.

- Đưa ra phương pháp tính lý thuyết cho quá trình tăng nhiệt plasmonic của hệ phức hợp graphene bao gồm một mạng ô vuông của các đĩa graphene đa lớp đặt trên lớp điện môi mỏng nằm trên đế silicon dưới tác dụng của laser hồng ngoại. Kết quả thu được cho thấy sự có mặt của các lớp graphene làm tăng mạnh sự hấp thụ quang học. Nhiệt độ của hệ do chuyển hóa quang năng bị hấp thụ thành nhiệt năng tăng lên khi số lớp graphene tăng, đồng thời cũng tăng tuyến tính với công suất của chùm sáng chiếu tới và giảm theo nghịch đảo của bình phương độ rộng chùm laser nếu cố định số lớp graphene. Các kết quả này trùng với kết quả thực nghiệm.

Các kết quả mới này đã được công bố trong 02 bài báo trên tạp chí chuyên ngành uy tín trong danh mục ISI và 01 bài trên tạp chí thuộc Scopus, Q1.

7. Cấu trúc của luận án

Ngoài phần mở đầu, kết luận và danh mục tài liệu tham khảo, luận án

được chia thành 4 chương:

Chương 1: Trình bày tổng quan lý thuyết hàm điện môi, các tính chất plasmonic của vật liệu dưới tác động của trường điện từ. Sau đó trình bày lý thuyết Mie toàn phần để tính các phổ quang học cho hạt nano cầu đơn vật liệu, cho các vật liệu phi cầu như đĩa nano và thanh nano. Từ đây thiết lập phương pháp tính toán lý thuyết cho việc tăng nhiệt độ của đơn cấu trúc nano và của dung dịch hay mô sinh học chứa tập hợp các hạt nano được phân bố đồng nhất trên toàn hệ dưới sự chiếu sáng của laser.

Chương 2: Trình bày lý thuyết Mie toàn phần cho hệ lõi vỏ tròn tuyệt đối và cách xử lý cho hệ lõi vỏ có bề mặt nhám, kết quả nghiên cứu thu được cho phổ hấp thụ của các hoa nano và đề xuất ứng dụng chế tạo máy dò tìm khuyết tật và vùng pha tạp dựa trên cơ chế cơ-quang nhiệt do sự nóng lên của hạt hoa nano dưới tác dụng của ánh sáng laser, sự chênh lệch giữa giãn nở nhiệt của hoa nano và môi trường ngoài tạo ra các trường đàn hồi của môi trường phụ thuộc vào khoảng cách tính từ tâm của hoa nano.

Chương 3: Trình bày các kết quả nghiên cứu về tính chất plasmonic của graphene trên đế khối và của hạt nano bọc graphene.

Chương 4: Trình bày quá trình tăng nhiệt của cấu trúc nano gồm có dãy các đĩa graphene xếp theo mạng ô vuông đặt trên lớp màng điện môi mỏng dựa trên tính chất plasmonic.

Chương 1

Hệ thống các lý thuyết cơ bản liên quan đến vấn đề nghiên cứu

Chương này trình bày hệ thống các lý thuyết cơ bản để xây dựng mô hình nghiên cứu hiệu ứng plasmon bề mặt và hiệu ứng quang nhiệt của các cấu trúc nano plasmonic. Tất cả tính toán và những phát triển xuyên suốt toàn luận án được dựa trên kiến thức nền tảng của chương này. Các đại lượng vật lý và tham số quan trọng quyết định tính chất và các biểu hiện của plasmon bề mặt cũng sẽ được đưa ra thảo luận.

1.1 Mô hình lý thuyết cho hàm điện môi

Hàm điện môi là đại lượng vật lý cơ bản và đặc trưng cho tương tác giữa vật liệu và trường điện từ. Các hàm điện môi $\varepsilon(\omega)$ thường được biết đến như một hàm phức có chứa các phần thực $\varepsilon_1(\omega)$ và phần ảo $i\varepsilon_2(\omega)$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1.1)$$

Công thức tổng quát của hàm điện môi cho tất cả các loại vật liệu có thể thu được dựa trên mô hình đơn giản của cơ học cổ điển là dao động điều

hòa. Trong mô hình này, các electron hay điện tử trong vật liệu mang điện tích q_j và khối lượng m_j dao động điều hòa xung quanh vị trí cân bằng dưới tác dụng của điện trường xoay chiều điều hòa $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ của trường điện từ. Tuy nhiên, trong thực tế luôn xuất hiện các lực cản, có tính chất tương tự như lực ma sát và làm dập tắt dao động điều hòa. Phương trình chuyển động được mô tả bằng định luật II Newton

$$\sum_j m_j \frac{d^2 \mathbf{r}_j}{dt^2} + m_j \gamma_j \frac{d\mathbf{r}_j}{dt} + m_j \omega_j^2 \mathbf{r}_j = \sum_j q_j \mathbf{E} \quad (1.2)$$

ở đây, γ_j là hệ số dập tắt của dao động điều hòa đặc trưng cho ma sát hay lực cản của các điện tử khác hoặc của mạng tinh thể tới chuyển động của điện tử q_j , và ω_j là tần số đặc trưng cho tần số dao động điều hòa chung của cả hệ điện tử. Đối với các vật liệu điện môi, $\omega_j \neq 0$. Từ phương trình chuyển động này, ta có thể thu được độ dịch chuyển của điện tử so với vị trí cân bằng và hàm điện môi

$$\mathbf{r}_j = \frac{q_j}{m_j} \frac{\mathbf{E}_0}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \quad (1.3)$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{\omega_P^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \quad (1.4)$$

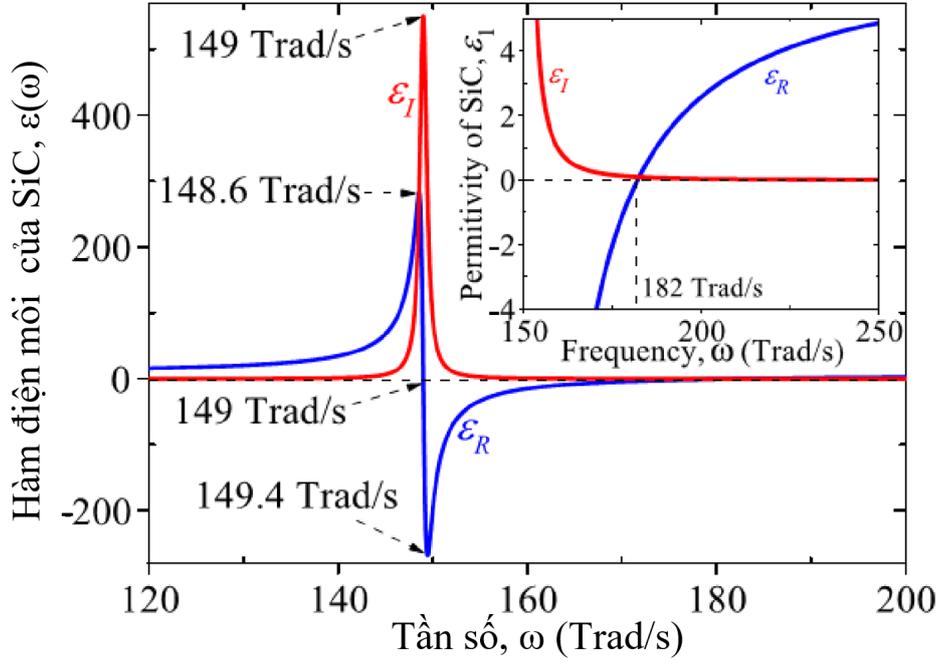
trong đó, ω_P là tần số plasma. Mô hình này còn được biết đến là mô hình Drude-Lorentz như một sự ghi nhận cho đóng góp của hai nhà khoa học nổi tiếng Drude và Lorentz cho mô hình hàm điện môi từ những năm đầu thế kỷ 20.

Ở tần số thấp ($\omega \rightarrow 0$), phần ảo của hàm điện môi bằng 0, hàm điện môi được đánh giá bằng giá trị của phần thực

$$\varepsilon_1(\omega \rightarrow 0) = 1 + \sum_j \frac{\omega_P^2}{\omega_j^2} \quad (1.5)$$

Giá trị của ε_1 cũng chính là hằng số điện môi tĩnh mà ta hay biết trong các vật liệu điện môi. Như nhìn trên hình 1.1, phần ảo hàm điện môi của SiC

(đường màu đỏ) gần như bằng 0 tại tất cả các điểm khảo sát ngoại trừ điểm cộng hưởng. Trong khi ở vùng tần số thấp, phần thực của hàm điện môi của SiC (đường màu xanh nước biển) gần như là hằng số.



Hình 1.1: Phần thực và phần ảo của hàm điện môi $\varepsilon(\omega)$ của SiC như là hàm của tần số [18].

Với các vật liệu kim loại, hàm điện môi của vật liệu được quyết định bởi các electron tự do, chứ không phải các electron liên kết. Với các electron tự do, $\omega_j = 0$ vì các electron này có thể chuyển động tự do trong mạng tinh thể mà không chịu ảnh hưởng bởi bất cứ liên kết nào. Do đó, hàm số điện môi cho kim loại có thể đơn giản hóa thành

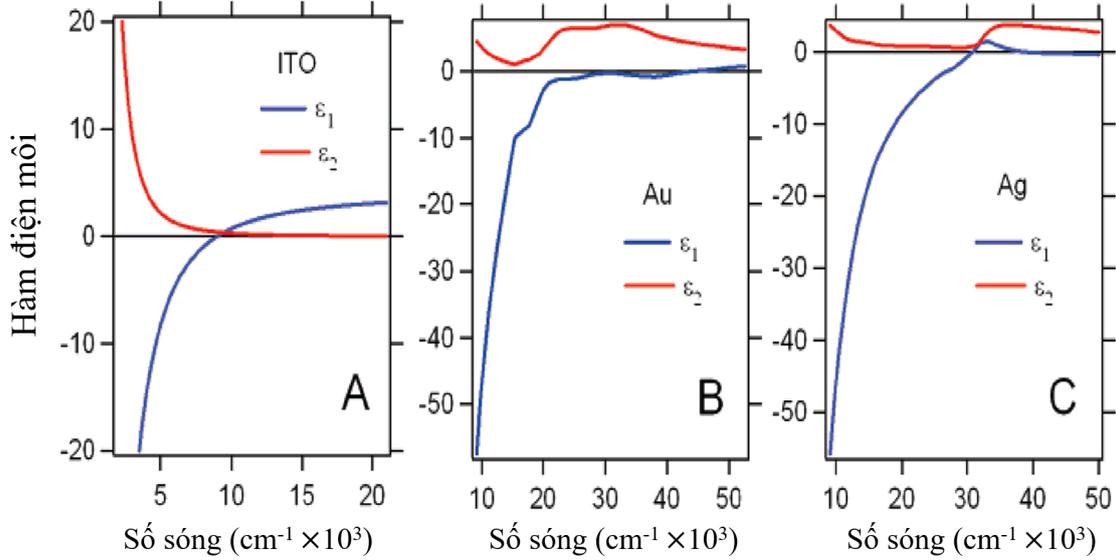
$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.6)$$

Hệ số dập tắt γ có thể được đánh giá bằng thời gian chuyển động tự do của electron trong kim loại. Có rất nhiều yếu tố quyết định đến chuyển động của điện tử trong kim loại như sự khuyết thiếu trong mạng tinh thể (point defects), sự rối loạn trong mạng tinh thể (dislocation), độ nhám của bề mặt

vật liệu, tương tác tại bề mặt biên, tương tác electron-phonon, tương tác electron-electron. Theo nguyên lý Mathiessen,

$$\gamma \equiv \tau^{-1} = \tau_{defect}^{-1} + \tau_{dislocation}^{-1} + \tau_{grain}^{-1} + \tau_{interface}^{-1} + \tau_{e-phonon}^{-1} + \tau_{e-e}^{-1} \quad (1.7)$$

trong đó τ là thời gian hồi phục.



Hình 1.2: Hàm điện môi được vẽ bằng việc sử dụng các hằng số quang học electron tự do (cho ITO) và các hằng số quang học thực nghiệm (cho Au và Ag). (A) ITO; (B) Au; (C) Ag [19].

Hình vẽ 1.2 miêu tả hàm điện môi thực và ảo của vàng, bạc và ITO (indium tin oxide) biến thiên theo số sóng. Mô hình lý thuyết của Drude cho thấy tính phân kỳ của hàm điện môi ở vùng năng lượng thấp và các chuyển pha giữa các vùng năng lượng phần lớn chỉ gây ảnh hưởng cho phần ảo của hàm điện môi. Đối với kim loại vàng, gần như cả vùng ánh sáng nhìn thấy từ 400 nm tới 700 nm đều bị ảnh hưởng. Tuy nhiên với kim loại bạc, các electron có thể chuyển vùng năng lượng trong vùng tử ngoại (bắt đầu từ 308 nm). Tuy nhiên tần số plasma của bạc lại khá thấp, cũng vẫn nằm trong vùng tử ngoại. Vì vậy mà cả phần thực và ảo của bạc đều khá lớn trong vùng hồng ngoại. Bên cạnh đó, mô hình lý thuyết Drude cũng được

sử dụng để miêu tả rất tốt cho ITO. Tần số plasma của ITO khoảng 1 eV, rất thấp so với khe năng lượng của nó (3.2 eV). Vì vậy, ITO gần như rất trong suốt trong vùng gần hồng ngoại và ánh sáng nhìn thấy. Điều đó có nghĩa là không có chuyển dịch giữa các mức năng lượng trong khoảng hoạt động xung quanh tần số plasma. Ngoài ra, hình 1.2a cũng cho thấy không có nhiều sự khác biệt giữa đường điện môi thực nghiệm của ITO với Au hay Ag. Vì vậy hoàn toàn có thể sử dụng mô hình điện tử tự do để miêu tả hàm điện môi của ITO.

1.2 Lý thuyết Mie cho tính chất quang của hạt nano đơn vật liệu

Tính chất quang học của các hạt có kích thước nhỏ đã được nghiên cứu rất nhiều từ những năm đầu thế kỉ 20. Đây là một bài toán khó, đặt ra thách thức rất lớn cho các nhà khoa học vì độ phức tạp trong sự phụ thuộc của nó vào kích thước, hình dạng, các điều kiện biên, tính chất bề mặt của các loại vật liệu, mối tương quan giữa các môi trường, và thậm chí các tương tác hóa và sinh học cũng có thể thay đổi tính chất quang học của hệ. Những năm 1908, nhà vật lý học Mie [20] đã đưa ra được lời giải giải tích cho trường hợp đơn giản nhất: hạt cầu đơn kim loại. Ông đã sử dụng phương trình Maxwell trong hệ tọa độ cầu, đi kèm với các điều kiện biên thích hợp cho bề mặt cầu kim loại. Từ đó Mie có thể tính được một cách chính xác độ hấp thụ và tán xạ của hạt cầu. Những kết quả gốc của Mie còn có thể giải thích được sự biến thiên của hệ số dập tắt và vị trí các đỉnh phổ trong các thí nghiệm hạt nano ngày nay. Về sau lý thuyết của Mie còn được Gans phát triển để tính cho các hạt không phải hình cầu, như hình elip, hình trụ, hình hộp chữ nhật, hay hình dẹt như bánh mì. Những tính toán này chỉ chính xác với điều kiện kích thước của hạt phải rất nhỏ so với vùng bước sóng chiếu tới. Không dừng lại ở đó, ngày nay lý thuyết Mie còn được phát triển để tính phổ quang

học cho hệ đa lớp (multilayer). Gần đây người ta đã sử dụng phép so sánh phổ quang học tính bởi lý thuyết Mie với quang phổ năng lượng mặt trời để tối ưu hóa cấu trúc và tìm vật liệu mới thích hợp cho việc chế tạo pin mặt trời. Ngoài ra, các tính toán dựa trên lý thuyết Mie cho phép dự đoán định lượng sự tăng nhiệt độ trong các dung dịch chứa hạt nano dưới tác dụng của laser. Cơ chế của quá trình tăng nhiệt độ này đang được nghiên cứu để sử dụng cho điều trị ung thư.

1.2.1 Lý thuyết Mie cho hạt nano cầu đơn vật liệu

Các phương trình điện động lực học Maxwell miêu tả các tương tác của bức xạ điện từ với vật chất. Với hạt nano cầu được đặt trong môi trường điện môi liên tục, hệ phương trình Maxwell cho điện từ trường được viết như sau:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (1.8)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad (1.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu\mathbf{H} \quad (1.10)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\varepsilon(\omega)\mathbf{E} \quad (1.11)$$

ở đây ta đã giả thiết rằng không có điện tích trong môi trường cũng như trong hạt cầu. Môi trường được cho rằng đồng tính và đồng nhất. Các trường điện từ biến thiên điều hòa và sự phụ thuộc thời gian tuân theo hàm $e^{-i\omega t}$ chứ không bị ảnh hưởng bởi sự tồn tại của vật chất. Ở đây, ω là tần số dao động của trường điện từ, $\varepsilon(\omega)$ là hàm điện môi, và μ là độ từ thẩm. Trong trường hợp đơn giản nhất là môi trường và hạt cầu đều là vật liệu phi từ tính, $\mu = 1$. Lấy *rot* hai vế phương trình (1.10), (1.11) và sử dụng phương trình (1.8), (1.9) ta thu được

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\omega) + k^2 \mathbf{E}(\omega) = 0 \quad (1.12)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H}(\omega) + k^2 \mathbf{H}(\omega) = 0 \quad (1.13)$$

trong đó, k là số sóng được xác định bởi

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\mu(\omega)\varepsilon(\omega)} \quad (1.14)$$

ở đây c là vận tốc ánh sáng.

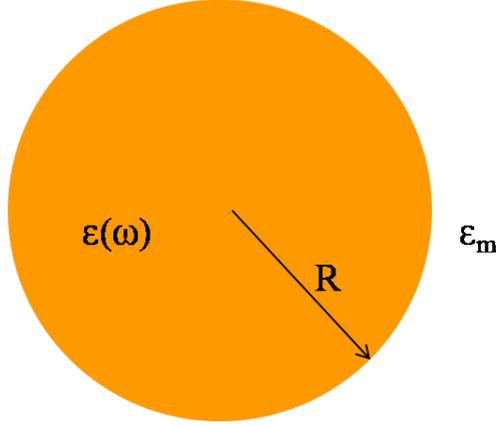
Sau khi giải hệ phương trình (1.12) và (1.13), để thu được nghiệm giải tích, các điều kiện biên trên bề mặt hạt cầu cần được đưa ra để liên kết trường điện từ bên trong ($\mathbf{E}_{int}, \mathbf{H}_{int}$) và bên ngoài ($\mathbf{E}_{inc}, \mathbf{E}_{scat}, \mathbf{H}_{inc}, \mathbf{H}_{scat}$) hạt cầu. Các kí hiệu dưới *inc* và *scat* là đại diện cho trường đến và trường tán xạ. Các điều kiện biên gồm có:

$$(\mathbf{E}_{inc} + \mathbf{E}_{scat}) \times \mathbf{n}|_{surface} = \mathbf{E}_{int} \times \mathbf{n}|_{surface} \quad (1.15)$$

$$(\mathbf{H}_{inc} + \mathbf{H}_{scat}) \times \mathbf{n}|_{surface} = \mathbf{H}_{int} \times \mathbf{n}|_{surface} \quad (1.16)$$

ở đây, \mathbf{n} là vectơ pháp tuyến của bề mặt hạt cầu. Nếu hạt có hình dạng phức tạp hơn dạng cầu hoặc các dạng không thể xác định được bằng công thức toán học, việc xác định vectơ \mathbf{n} chung cho cả hệ là rất khó. Đây cũng là lý do chính giải thích tại sao lý thuyết Mie chỉ có nghiệm giải tích trong một số hệ có cấu trúc hình học đơn giản và có tính đối xứng cao. Sự phát triển của công nghệ máy tính trong những thập kỉ gần đây đã cho phép tính số được những hệ phức tạp sử dụng các cách tính gần đúng, ví dụ như phương pháp gần đúng lưỡng cực rời rạc (discrete dipole approximation) hay T-matrix. Tuy nhiên trong nghiên cứu của chúng tôi, lý thuyết Mie chỉ sử dụng cho việc tính các phổ hấp thụ và phát xạ quang học. Nghiệm giải tích của lý thuyết Mie cho hạt cầu trong môi trường điện môi liên tục cho ra tiết diện tán xạ (scattering), hấp thụ (absorption), và dập tắt (extinction) quang học như sau [22]

$$\begin{aligned} Q_{ext} &= \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n), \\ Q_{scat} &= \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \\ Q_{abs} &= Q_{ext} - Q_{scat}, \end{aligned} \quad (1.17)$$



Hình 1.3: Minh họa hạt nano cầu có bán kính R có hằng số điện môi $\varepsilon(\omega)$ đặt trong môi trường có hằng số điện môi ε_m .

ở đây $k_m = 2\pi\sqrt{\varepsilon_m}/\lambda$, ε_m là hằng số điện môi của môi trường, và λ là bước sóng của trường điện từ chiếu tới, các hệ số tán xạ [22]

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{\psi_n(x)\psi'_n(mx) - m\psi_n(mx)\psi'_n(x)}{\xi_n(x)\psi'_n(mx) - m\psi_n(mx)\xi'_n(x)}, \\ b_n &= \frac{m\psi_n(x)\psi'_n(mx) - \psi_n(mx)\psi'_n(x)}{m\xi_n(x)\psi'_n(mx) - \psi_n(mx)\xi'_n(x)} \end{aligned} \quad (1.18)$$

trong đó $\psi_n(x) = xj_n(x)$ và $\xi_n(x) = xh_n^{(1)}(x)$ là các hàm Riccati-Bessel, ở đây $j_n(x)$ và $h_n^{(1)}(x)$ tương ứng là hàm Bessel cầu loại 1 và hàm Hankel cầu loại 1, $x = k_m R$ với R là bán kính của hạt cầu, $m = \sqrt{\varepsilon(\omega)/\varepsilon_m}$ là tỉ số giữa chiết suất của hạt cầu và môi trường ở tần số ω , dấu phẩy trên đầu các hàm nghĩa là phép lấy đạo hàm của hàm số theo các đối số trong dấu ngoặc đơn. $n = 1$ và $n = 2$ tương ứng ảnh hưởng với các tương tác lưỡng cực và tứ cực cho quá trình tán xạ trường điện từ.

Trong trường hợp hạt rất nhỏ so với bước sóng của trường điện từ chiếu tới ($2R/\lambda \ll 1$), tương tác lưỡng cực ($n = 1$) đóng vai trò chủ chốt trong quá trình tán xạ. Các tương tác khác hoàn toàn có thể bỏ qua. Do đó,

$$\begin{aligned} Q_{ext} &= 12\pi R^3 \varepsilon_m^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + [\varepsilon_2(\omega)]^2}, \\ Q_{scat} &= 4\pi R^3 \varepsilon_m^{1/2} \frac{\omega}{c} \text{Im} \left[\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right] \end{aligned} \quad (1.19)$$

Chú ý rằng trong hầu hết các bài toán sử dụng lý thuyết Mie, điện môi của môi trường là một hằng số không phụ thuộc vào bước sóng ánh sáng chiếu tới. Trong khi hàm điện môi lại phụ thuộc rất lớn vào bước sóng hay tần số trường điện từ chiếu tới, đặc biệt với kim loại. Vì vậy, quá trình cộng hưởng tán xạ và hấp thụ hay năng lượng của trường điện từ được truyền cực đại vào trong hạt cầu xảy ra khi $|\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m| = 0$. Sự cộng hưởng này còn được biết đến như cộng hưởng plasmon hay cộng hưởng plasmon bề mặt.

Ngoài ra tiết diện hấp thụ của hạt cũng cho phép tính độ hấp thụ A của một dung dịch chứa nhiều hạt nano với mật độ N và quang trình của sóng điện từ trong dung dịch là L . Công thức để tính độ hấp thụ A là

$$A = \frac{NQ_{abs}L}{\ln 10} \quad (1.20)$$

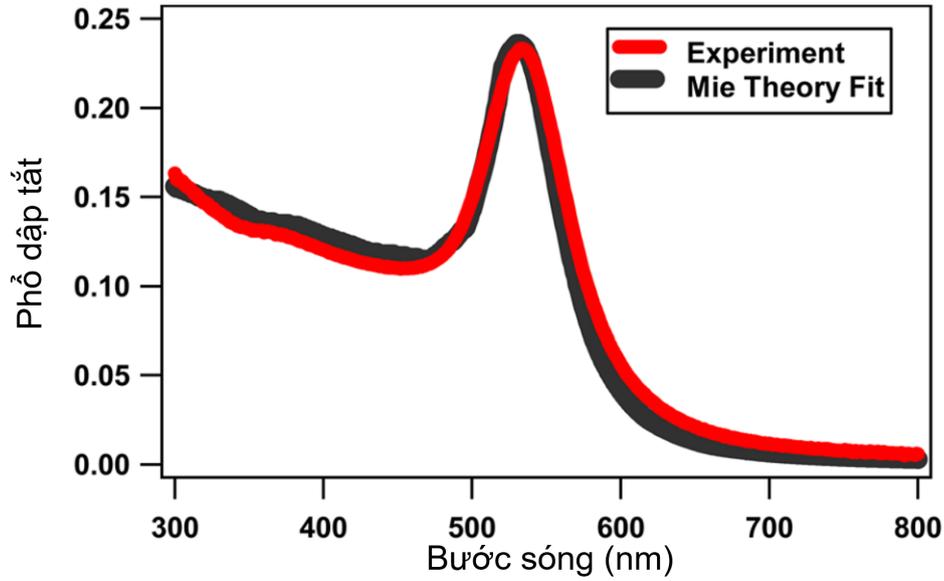
Cách tính lý thuyết cho độ hấp thụ A của dung dịch đã được áp dụng phổ biến trong rất nhiều nghiên cứu để giải thích định tính và định lượng các phổ hấp thụ quang năng đo được trong thực nghiệm.

Đối với các hạt có kích thước lớn hơn, cách tính tiết diện hấp thụ và phát xạ như trên không còn chính xác vì vai trò các tương tác tứ cực hay các tương tác phức tạp hơn tương tác lưỡng cực đối với quá trình hấp thụ và phát xạ quang học trở nên quan trọng hơn rất nhiều. Các hạt có kích thước càng lớn thì các bậc (modes) tương tác điện từ cao lại càng quan trọng. Khi đó, sử dụng công thức giải tích gốc của Mie là điều cần thiết để thu được kết quả chính xác nhất. Hàm điện môi sử dụng trong tính toán của lý thuyết Mie thường được lấy từ số liệu thực nghiệm khi đo đặc vật liệu ở kích thước lớn hoặc các công thức giải tích hoặc các hàm fitting số liệu thực nghiệm với mô hình Drude và Drude-Lorentz. Tuy nhiên ở kích thước nano, tất cả các tính chất điện, nhiệt, quang học đều có khác biệt rất lớn so với những gì có trong cùng vật liệu đó nhưng kích thước lớn. Để tính đến ảnh hưởng của kích thước lên hàm điện môi, hệ số dập tắt trong mô hình Drude được biến đổi thành

$$\gamma \equiv \gamma + \frac{Bv_F}{R} \quad (1.21)$$

ở đây, v_F là vận tốc của electron ở mức Fermi của vật liệu và B là tham số sử dụng trong việc cân đối giữa tính toán lý thuyết và thực nghiệm để có độ trùng khớp tính toán cao nhất có thể. Thông thường, tham số B thay đổi trong khoảng từ 0 đến 1. Công thức toán học được đưa ra dựa trên yếu tố độ nhám bề mặt trong nguyên lý Mathiessen. Khi xuất hiện một bề mặt trong hệ sự thay đổi phụ thuộc rất lớn vào kích thước của hệ. Sự phụ thuộc này tuân theo đúng dạng công thức giống công thức bên trên. Ngoài ra $B = 0$ tương ứng với bề mặt nhám 100%, điều đó tương ứng với việc toàn bộ năng lượng của trường điện từ khi chạm tới bề mặt thì được giam giữ hoàn toàn tại bề mặt. Trong khi đó, $B = 1$ tương ứng với bề mặt tuyệt đối nhẵn. Điều đó có nghĩa là sóng điện từ chiếu tới bề mặt được phản xạ toàn phần trở lại môi trường giống hệt như cách thức một tấm gương cho phản xạ ánh sáng khi được chiếu tới. Đây chính là ý nghĩa vật lý của tham số B . Tuy nhiên, khi so sánh giữa tính toán lý thuyết và thực nghiệm, nhiều nhà khoa học đã chọn giá trị tham số này lớn hơn 1. Điều này cho thấy vẫn còn một số yếu tố khác ảnh hưởng tới kết quả thực nghiệm nhưng chưa được tính đến trong mô hình lý thuyết. Tuy nhiên ưu thế của lý thuyết Mie là đơn giản, dễ sử dụng và sử dụng ít các tham số fitting nhất có thể nhưng vẫn giải thích được chính xác hiện tượng vật lý. Từ đó, chúng ta có thể biết được những yếu tố nào là yếu tố chính quyết định chất lượng của độ hấp thụ và phát xạ của vật liệu.

Hình vẽ 1.4 thể hiện một ví dụ quang phổ dập tắt của dung dịch hạt nano vàng với kích thước 50 nm được tính bằng lý thuyết Mie và đo đạc thực nghiệm. Rõ ràng đường tính toán lý thuyết rất gần với thực nghiệm. Trong hàng chục thập kỷ qua, lý thuyết Mie cũng đã được áp dụng cho rất nhiều vật liệu và cấu trúc khác nhau. Điều này cho chúng ta một sự tin tưởng rằng sử dụng lý thuyết Mie để dự đoán các thí nghiệm mới nhằm tìm ra các cấu trúc, vật liệu mới và các thiết kế tối ưu. Hơn nữa nếu các cấu trúc được tạo ra đồng nhất và có độ chính xác cao về kích thước, khoảng bước sóng cho thấy sự trùng khớp giữa thực nghiệm và lý thuyết là khá lớn. Như trên hình



Hình 1.4: Quang phổ dập tắt của hạt keo nano vàng 50 nm trong nước (đường màu đỏ) được so sánh phù hợp nhất với lý thuyết Mie [21]

vẽ 1.4, hai đường tính toán trùng khít từ 300 nm tới 800 nm.

1.2.2 Lý thuyết Mie cho hạt nano đơn vật liệu không có dạng cầu

Độ hấp thụ của vật liệu hay tính chất plasmon bề mặt vật liệu phụ thuộc rất nhiều yếu tố. Như đã tìm hiểu ở trên, tính chất plasmonic phụ thuộc rất mạnh vào kích thước của vật được nghiên cứu. Ngoài ra, nó còn phụ thuộc vào hình dạng của vật. Trong trường hợp vật không còn là dạng cầu nhưng vẫn có thể miêu tả được bằng công thức toán học như hình elip thon dài hay hình oblate elip, công thức tính tiết diện hấp thụ được cho bởi lý thuyết Mie-Gans mở rộng [23]

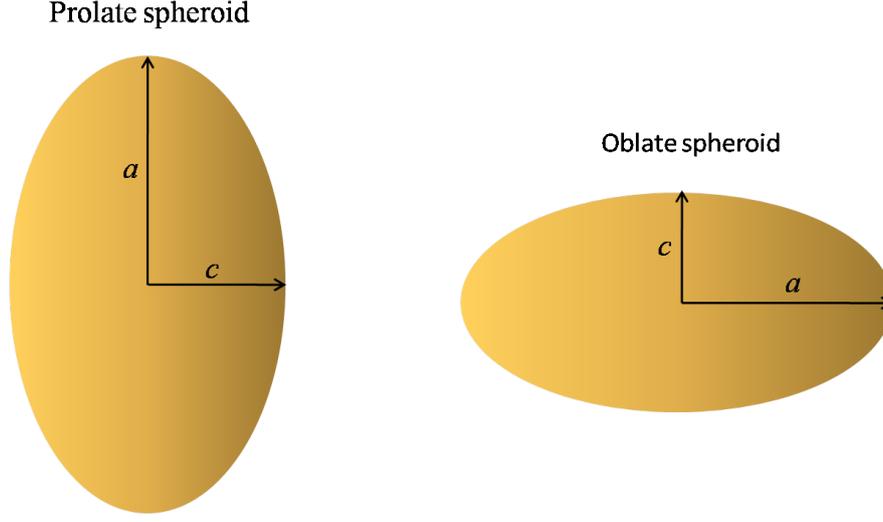
$$Q_{abs} = \frac{2\pi\epsilon_m^{1/2}}{3\lambda} \text{Im}[\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c] \quad (1.22)$$

ở đây α_j là độ phân cực của vật liệu chiếu theo trục j , $j = a, b, c$ là các bán trục trong hình elip 3 chiều. Độ phân cực của vật liệu được tính bởi lý

thuyết Mie mở rộng [23] theo hệ thức

$$\alpha_j = \frac{4\pi abc}{3} \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_j[\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m]} \quad (1.23)$$

trong đó, L_j là thừa số khử cực theo trục j . Giả sử rằng a và c là tương ứng với các bán trục lớn và nhỏ của hình elip. Trong trường hợp hình dạng thon



Hình 1.5: Minh họa elip thon dài (prolate spheroid) và elip dẹt (oblate spheroid).

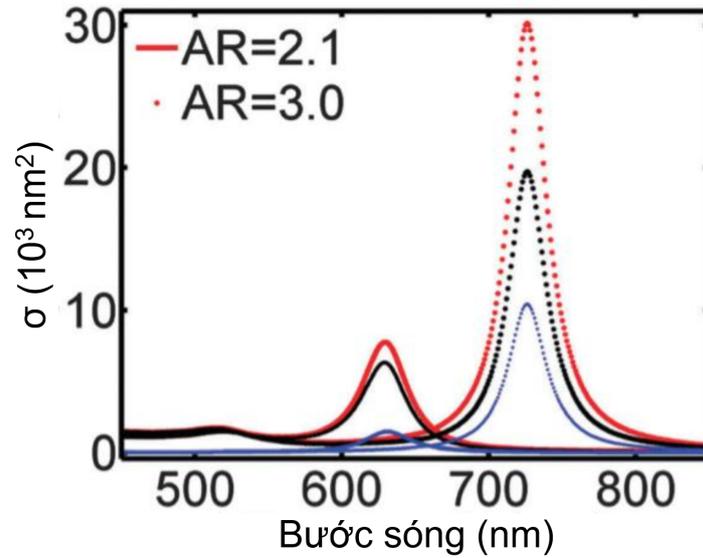
dài elip ($a \geq b = c$),

$$\begin{aligned} L_a &= \frac{1 - e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right) - 1 \right], \\ L_b &= L_c = \frac{1 - L_a}{2} \end{aligned} \quad (1.24)$$

với tâm sai của elip là $e = \sqrt{1 - c^2/a^2}$. Hình dạng thon dài elip trong một số tính toán còn được áp dụng để miêu tả tính chất plasmon của que nano (nanorods).

Đối với trường hợp vật có hình dạng elip dẹt (oblate), $a = b \geq c$

$$\begin{aligned} L_a &= L_b = \frac{\sqrt{1 - e^2}}{2e^3} \left[\frac{\pi}{2} - \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{1 - e^2}}{e} \right) \right] - \frac{1 - e^2}{2e^2}, \\ L_c &= 1 - 2L_a \end{aligned} \quad (1.25)$$

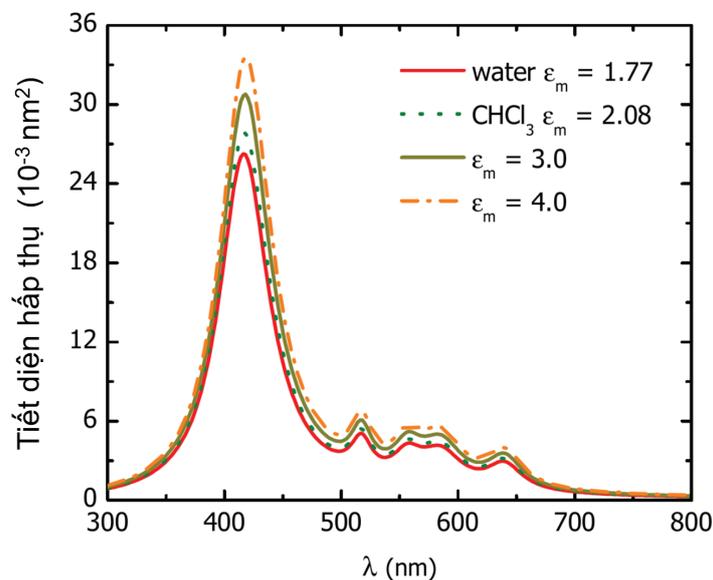


Hình 1.6: Quang phổ dập tắt (màu đỏ), phổ tán xạ (màu xanh) và phổ hấp thụ (màu đen) của que nano vàng (elip thon dài) với các tỉ lệ tương quan giữa hai trục của elip là 2.1 (đường liền nét) và 3.0 (đường chấm) được tính toán sử dụng lý thuyết Gans với hằng số điện môi của môi trường được chọn là 2.25 [24].

Đáp ứng quang học của một que nano cho thấy hai cộng hưởng plasmon không suy biến, các mode dọc và các mode ngang. Mode dọc mạnh hơn nhiều và năng lượng thấp hơn, tương ứng với dao động điện tử dọc theo trục dài của que nano, trong khi mode ngang năng lượng cao hơn bị phân cực theo hướng vuông góc. Hình 1.6 mô tả phổ dập tắt (màu đỏ), phổ tán xạ (màu xanh) và phổ hấp thụ (màu đen) của que nano vàng với các tỉ lệ tương quan giữa hai trục của que khác nhau được tính toán sử dụng lý thuyết Gans. Khi tỉ lệ tương quan giữa hai trục tăng lên, các mode dọc bị dịch về phía bước sóng dài hơn. Ngoài sự phụ thuộc mạnh vào tỉ lệ tương quan giữa hai trục, mode dọc cũng rất nhạy với điện môi của môi trường ϵ_m , tạo ra các chất nền que plasmon tốt cho cảm biến cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ. Các phương pháp giải tích như lý thuyết Mie và lý thuyết Gans chỉ có thể áp dụng được cho các hình dạng hạt nano đối xứng cao. Tuy nhiên, các phương pháp tiếp cận lưới cơ sở như gần đúng lưỡng cực rời rạc

(DDA), miền thời gian khác nhau hữu hạn (FDTD), và các phương pháp phần tử hữu hạn (FEM) có khả năng mô phỏng đáp ứng plasmonic của hạt nano có hình dạng bất kỳ bằng cách chia hạt nano đang xét thành các miền tương tác nhỏ hơn và giải số hệ phương trình Maxwell trong miền thời gian hoặc tần số. Vì các phương pháp này cũng sử dụng các hàm điện môi kim loại được lập bảng phụ thuộc vào hệ, vào cải tiến thích hợp, vào các nguyên lý cơ bản của tương tác giữa các hạt nano plasmonic với ánh sáng đã đạt được tốt bởi lý thuyết Mie và lý thuyết Gans, và vì vậy chúng tôi bỏ qua các thảo luận chi tiết hơn về các mô phỏng số. Chúng ta lưu ý rằng, mặc dù trong thực tế với sự sẵn có của các tài nguyên máy tính được cải thiện DDA, FDTD, và FEM đã trở thành phương pháp chuẩn.

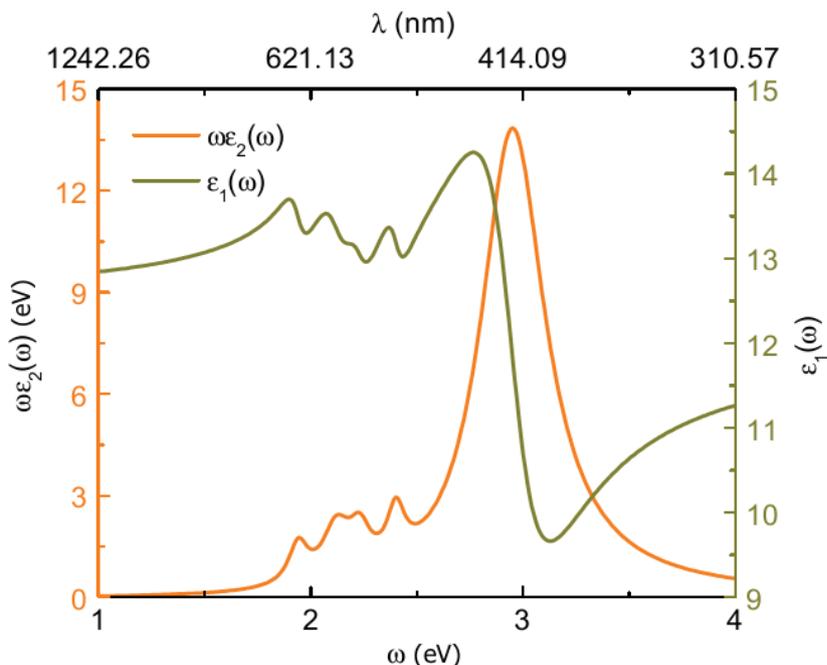
Lý thuyết Mie-Gans cho vật dạng hình elip dẹt có thể được sử dụng để miêu tả các phân tử sinh học như porphyrin và đã cho kết quả tương đối phù hợp với thực nghiệm [28]. Hình 1.7 trình bày phổ hấp thụ quang học



Hình 1.7: Phổ hấp thụ quang học của porphyrin H_2TPyP trong nước với $\epsilon_{water} = 1.77$, $CHCl_3$ với $\epsilon_{CHCl_3} = 2.07$ và một số loại dung môi khác như là hàm của bước sóng ánh sáng tới, được tính theo lý thuyết Mie [28].

của porphyrin H_2TPyP trong các dung dịch khác nhau như nước và $CHCl_3$, được tính theo lý thuyết Mie cho hạt keo hình dạng dị hướng. Sự hấp thụ

mạnh nhất vào khoảng 414 nm (3 eV), tương ứng với dải Soret. Bốn đỉnh hấp thụ yếu là do các dải Q. Những đỉnh cực đại này phù hợp rất tốt với các dữ liệu thực nghiệm trong các nghiên cứu trước đó [8]. Vị trí các đỉnh quang



Hình 1.8: Phần ảo và phần thực của hàm điện môi $\varepsilon(\omega)$ của porphyrin là hàm của ω [28].

học và độ lớn của chúng trong hình 1.7 liên quan chặt chẽ đến hàm điện môi của porphyrin. Do đó, khảo sát phần ảo và phần thực của hàm điện môi của porphyrin cho chúng ta một số dự đoán về vị trí của các cực đại hấp thụ quang học. Hình 1.8 biểu diễn hàm điện môi của porphyrin như một hàm của bước sóng. Như thể hiện trong hình 1.8, $\varepsilon_1(\omega)$ gần như không thay đổi và lớn hơn nhiều so với $\varepsilon_2(\omega)$ đối với $\omega < 2.5$ eV. Cộng hưởng và xu hướng đường cong của Q_{abs} cho dải tần số này là phụ thuộc mạnh vào $\omega\varepsilon_2(\omega)$. Các vị trí cực đại trong phổ hấp thụ cũng giống hệt với vị trí cực đại trên đường cong của phần ảo của hàm điện môi porphyrin. Dải Soret tạo thành do đỉnh cao nhất trong $\omega\varepsilon_2(\omega)$ và sự giảm đáng kể của $\varepsilon_1(\omega)$ ở vào khoảng 2,95 eV.

Trong tính toán lý thuyết của Gans, ông đã giả sử rằng quá trình hấp

thụ và tán xạ ánh sáng là do tương tác lưỡng cực dipole gây ra. Khi $a = c$, $L_j = 1/3$, và tất cả các tính toán bên trên trở về đúng những gì tính toán của hạt cầu có kích thước nhỏ rất nhiều so với bước sóng chiếu tới. Với những vật có hình dạng phi cầu như dạng tròn dẹt hay dạng elip thon dài, vì kích thước của vật là khác nhau theo các chiều khác nhau, phân cực và cộng hưởng plasmon theo các trục (chiều) khác nhau sẽ không còn tương đương. Hiệu ứng giam cầm electron phụ thuộc rất mạnh vào kích thước của vật. Tính bất đối xứng của vật liệu gây ra cộng hưởng plasmon theo trục chính và trục phụ của hình elip 3 chiều. Những đỉnh plasmon này còn được biết đến như cộng hưởng plasmon phân cực dọc và ngang. Mối liên hệ giữa vị trí của các đỉnh plasmon cũng liên quan chặt chẽ đến tỉ lệ kích thước giữa các chiều trong vật.

1.3 Lý thuyết cơ bản cho việc làm nóng hệ theo cơ chế plasmon

Quá trình làm nóng trong các hệ khác nhau liên quan đến rất nhiều cơ chế như vật lý, hóa học và sinh học. Ngày nay, rất nhiều ứng dụng được đưa ra dựa vào những nghiên cứu plasmonic nhiệt trên toàn thế giới. Đặc biệt là các nhà khoa học hiện nay đều rất quan tâm tới các ứng dụng trong lĩnh vực y sinh. Một số ứng dụng có thể kể đến như chụp ảnh quang nhiệt, chụp ảnh quang âm, tiêu diệt tế bào ung thư bằng cách làm nóng trúng đích dưới tác dụng của ánh sáng chiếu tới, và kỹ thuật in thạch bản dựa trên tác dụng plasmonic nhiệt. Trong phần tiếp theo, chúng tôi sẽ trình bày các mô hình lý thuyết cơ bản áp dụng cho sự nóng lên của hệ theo cơ chế plasmon.

1.3.1 Sự nóng lên của đơn hạt nano dưới tác dụng của trường điện từ

Khi trường điện từ chiếu tới hạt nano kim loại, các electron trên bề mặt của hạt được kích thích tập thể và vật bắt đầu hấp thụ năng lượng. Vì vậy vật bắt đầu được nóng lên theo cơ chế plasmon hay cơ chế kích thích đồng thời các dao động tập thể của electron. Thông thường tính chất plasmon được tìm thấy trong các vật liệu kim loại vì có nhiều electron tự do dễ bị kích thích bởi trường ngoài. Nhưng ngày nay người ta cũng quan sát được trong các vật liệu nitride là vật liệu gốm sứ chẳng hạn như TiN, WN, TaN, v.v. . Tuy nhiên không có vật liệu nào là dẫn điện tuyệt đối, luôn có lực cản hay quá trình dập tắt dao động (chẳng hạn như tương tác electron và phonon). Quá trình dập tắt dao động chỉ ảnh hưởng tới các đám mây electron dao động bên trong các hạt nano, từ đó sản sinh ra nhiệt lượng. Lượng nhiệt này làm tăng nhiệt của hạt so với môi trường bên ngoài. Do đó, hệ rơi vào trạng thái không cân bằng. Quá trình thải nhiệt ra môi trường xung quanh giúp cho hệ quay trở lại trạng thái cân bằng hoặc đạt được trạng thái cân bằng mới.

Chúng ta sẽ bắt đầu bằng hệ đơn giản nhất là một hạt nano kim loại được đặt trong dung dịch và được chiếu bằng ánh sáng đơn sắc với điện trường $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$. Quá trình tương tác giữa ánh sáng và hạt nano sẽ tạo ra dòng mật độ điện tử $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ chạy trong hạt. Mật độ công suất nhiệt lượng sinh ra do dòng điện này được tính dựa trên công thức Joule

$$\bar{q}(\mathbf{r}) = \langle q(\mathbf{r}, t) \rangle_t = \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \rangle_t \quad (1.26)$$

ở đây,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}[\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)e^{-i\omega t}] = \frac{1}{2}[\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)e^{-i\omega t} + \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)^*e^{i\omega t}] \quad (1.27)$$

Từ đó, mật độ công suất dòng nhiệt sinh ra trung bình được tính bằng

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \rangle &= \frac{1}{4} \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)^* + \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega)^* \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \rangle, \\ &= \frac{1}{2} \text{Re}[\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)^*]\end{aligned}\quad (1.28)$$

Vì $\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = -i\omega\varepsilon_0[\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m]\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$, công thức của mật độ công suất dòng nhiệt có thể được đơn giản hóa và trở thành

$$\bar{q}(\mathbf{r}) = \frac{\omega}{2} \text{Im}(\varepsilon(\omega)) |\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)|^2 \quad (1.29)$$

Công suất nhiệt hấp thụ tổng cộng trên toàn bộ hạt nano kim loại được tính bằng tích phân của mật độ công suất dòng nhiệt theo toàn bộ thể tích của hạt kim loại

$$Q = \frac{\omega}{2} \text{Im}(\varepsilon(\omega)) \int_V |\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)|^2 dV \quad (1.30)$$

Đây là công thức được sử dụng để tính nhiệt lượng sinh ra và tiêu hao trong rất nhiều nghiên cứu mô phỏng hạt plasmonic. Trong trường hợp mà kích thước hạt nhỏ hơn nhiều so với bước sóng chiếu tới, nhiệt lượng hấp thụ có thể được biểu diễn như là hàm của cường độ chiếu sáng I_0 và tiết diện hấp thụ

$$Q = I_0 Q_{abs} \quad (1.31)$$

Đối với năng lượng giải phóng gây ra bởi sự tản của ánh sáng tới, trong trường hợp đang xét, gần đúng tốt được sử dụng là mật độ thể tích đồng nhất theo không gian của nguồn, $q = Q_{abs} I_0 / V$, trong đó $V = (4/3)\pi R^3$ là thể tích của hạt nano. Trường nhiệt độ trong vùng lân cận hạt nano là giả tĩnh (số hạng đạo hàm theo thời gian của nhiệt độ T trong bài toán dẫn nhiệt có thể được bỏ qua so với các số hạng đạo hàm theo không gian). Vì vậy, chúng ta thu được

$$\kappa \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{3Q_{abs} I_0}{4\pi R^3} = 0 \quad \text{tại } r < R, \quad (1.32)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \quad \text{tại } r > R, \quad (1.33)$$

ở đây κ là độ dẫn nhiệt của môi trường. Giải phương trình (1.32) và (1.33), với các điều kiện biên như sau

$$T(t, R - 0) = T(t, R + 0), \quad (1.34)$$

$$\kappa_p \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{R-0} = \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{R+0}, \quad (1.35)$$

$$T \rightarrow 0, \quad \text{khi } R \rightarrow \infty, \quad (1.36)$$

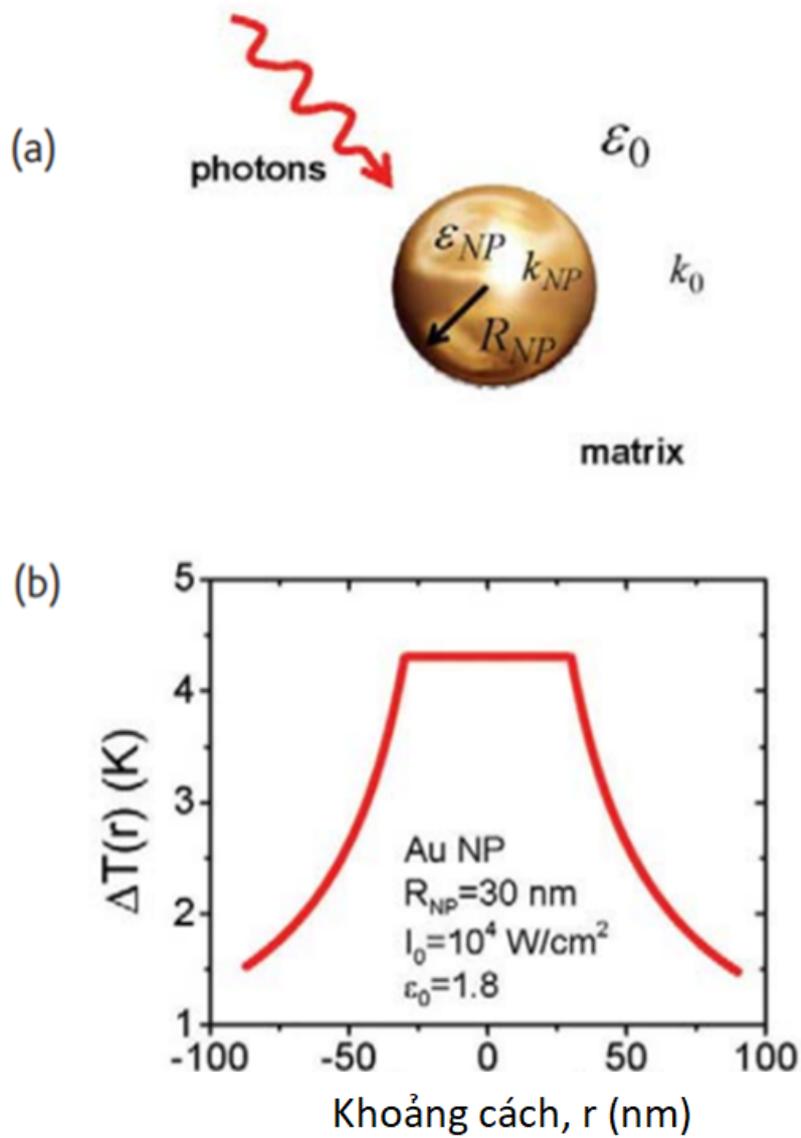
Sự gia tăng nhiệt độ bề mặt của hạt nano ΔT có thể được xác định dễ dàng từ điều kiện cân bằng năng lượng, cụ thể là, $Q_{abs}I_0 = -4\pi R^2 \kappa \partial T / \partial r$ tại $r = R$, kết quả thu được trong biểu thức sau

$$\Delta T = \frac{I_0 Q_{abs}}{4\pi R \kappa} \quad (1.37)$$

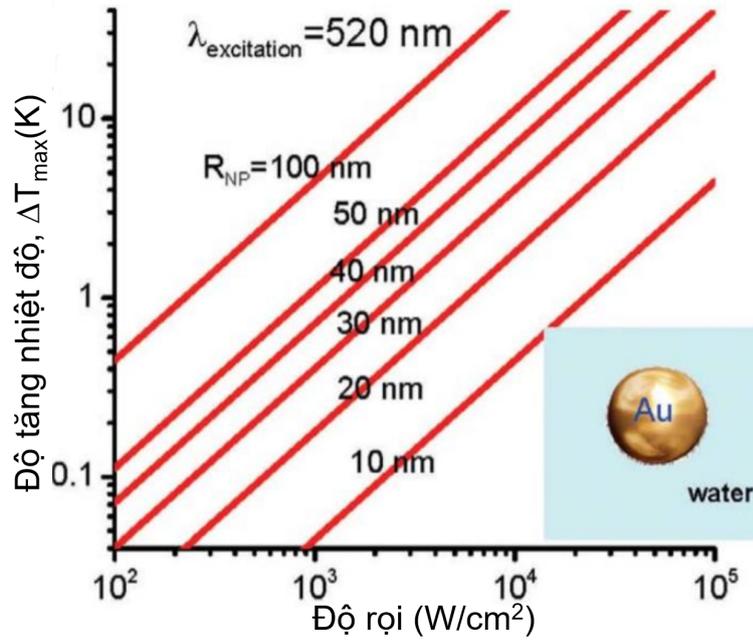
Vì các hạt nano vàng là các tinh thể nano phổ biến nhất cho các ứng dụng nano và sinh học, tính toán sự tăng nhiệt độ ở bề mặt của các hạt nano vàng có kích thước khác nhau được biểu diễn trên hình 1.10. Chúng ta có thể thấy rằng, sự gia tăng nhiệt độ trở nên đáng chú ý (một vài độ) nếu kích thước của hạt nano là đủ lớn. Một lần nữa, chúng ta lưu ý rằng đối với các hạt nano vàng có kích thước xác định, sự gia tăng nhiệt độ có thể mạnh gấp 10 lần.

1.3.2 Sự nóng lên của dung dịch do tập thể hạt nano plasmonic dưới tác dụng của trường điện từ

Ở phần trước, chúng ta nghiên cứu cách mà laser làm nóng một đơn hạt nano. Trong phần này, chúng ta sẽ nghiên cứu tác động của laser lên sự tăng nhiệt của cả hệ dung dịch hoặc một hệ sinh học có chứa các hạt nano. Chúng ta sẽ thấy sự khác nhau cơ bản giữa quá trình tăng nhiệt của đơn hạt và tăng nhiệt tập thể. Ánh sáng laser với bước sóng trong vùng cận hồng ngoại (NIR) có thể xuyên qua nước và mô sinh học để kích thích cộng hưởng bề mặt định xứ của các cấu trúc nano kim loại. Trong các tính toán, sử dụng



Hình 1.9: (a) Sơ đồ của một hạt nano cầu hướng quang học. (b) Sự gia tăng nhiệt độ được tính cho đơn hạt nano vàng như là hàm của khoảng cách từ tâm của hạt nano với môi trường xung quanh là nước [29].



Hình 1.10: Sự tăng nhiệt độ được tính ở bề mặt của đơn hạt nano vàng trong nước như là hàm của công suất chiếu ở cộng hưởng plasmon [29].

laser có bước sóng 808 nm, tương tự như hầu hết các thí nghiệm. Các cấu trúc nano hấp thụ quang năng và tiêu tán thành nhiệt. Giả định rằng hiệu suất chuyển đổi quang thành nhiệt là 100% và các hạt nano được phân bố ngẫu nhiên trong một hình cầu hiệu dụng có bán kính R . Bán kính R được ước tính bằng bán kính của một quả cầu có thể tích đo được của hệ. Sự gia tăng nhiệt độ trong các mẫu thực nghiệm dưới sự chiếu sáng của laser được mô tả bởi hai quá trình khác biệt nhưng tương quan mạnh mẽ: sự tiêu tán nhiệt từ các hạt và sự truyền nhiệt đối lưu trong môi trường. Sự gia tăng nhiệt độ phụ thuộc vào thời gian $\Delta T(r, t)$ được mô phỏng lý thuyết bằng phương trình truyền nhiệt sinh học Pennes [25–27] trong hệ tọa độ cầu

$$\frac{1}{\kappa} \frac{\partial \Delta T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Delta T}{\partial r} \right) - \frac{\Delta T}{\kappa \tau} + \frac{A}{k}, \quad (1.38)$$

trong đó k và $\kappa = k/(\rho c)$ tương ứng là độ dẫn nhiệt và độ khuếch tán nhiệt của môi trường, ρ là mật độ khối lượng, c là nhiệt dung riêng, τ là hằng số thời gian truyền dịch (perfusion), $A = N Q_{abs} I_0$ là mật độ nguồn nhiệt do năng lượng được hấp thụ trên các hạt nano kim loại, N là số hạt trên một

đơn vị thể tích trong các mẫu, và I_0 là cường độ bức xạ. Sự tạo ra nguồn nhiệt bị hạn định nhiệt trong vùng hình cầu hiệu dụng. Bên ngoài vùng đó, không có sự hấp thụ để sinh ra nhiệt. Như vậy, phương trình (1.38) có thể được viết lại như sau

$$\begin{aligned}\frac{1}{\kappa} \frac{\partial \Delta T}{\partial t} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Delta T}{\partial r} \right) - \frac{\Delta T}{\kappa \tau} + \frac{A}{k}, \quad 0 \leq r \leq R, \\ \frac{1}{\kappa} \frac{\partial \Delta T}{\partial t} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Delta T}{\partial r} \right) - \frac{\Delta T}{\kappa \tau}, \quad R \leq r.\end{aligned}\quad (1.39)$$

Sự biến thiên nhiệt độ và đạo hàm theo không gian của nó phải liên tục tại $r = R$. Lời giải tổng quát của phương trình (1.39) có thể được giải giải tích với các điều kiện biên này để thu được các phân bố nhiệt độ theo không gian và thời gian trong miền hình cầu. Nhiệt độ tại tâm của miền hình cầu hạn định của các hạt nano được đo bằng đầu dò nhiệt [25]. Nhiệt độ tại $r = 0$ là

$$\begin{aligned}\Delta T(r = 0, t) &= \frac{A}{k} \left[-\kappa \int_0^t e^{-t'/\tau} \operatorname{erfc} \left(\frac{R}{2\sqrt{\kappa t'}} \right) dt' \right. \\ &\quad - R \int_0^t e^{-t'/\tau} \sqrt{\frac{\kappa}{\pi t'}} \exp \left(\frac{-R^2}{4\kappa t'} \right) dt' \\ &\quad \left. + \kappa \tau (1 - e^{-t/\tau}) \right].\end{aligned}\quad (1.40)$$

1.4 Kết luận

Trong chương này, chúng tôi đã trình bày tổng quan lý thuyết hàm điện môi, các tính chất plasmonics của vật liệu dưới tác động của trường điện từ. Sau đó trình bày lý thuyết Mie toàn phần để tính các phổ quang học cho hạt nano cầu đơn vật liệu, cho các vật liệu phi cầu như đĩa nano và thanh nano. Từ đây thiết lập phương pháp tính toán lý thuyết cho việc tăng nhiệt độ của đơn cấu trúc nano và của dung dịch hay mô sinh học chứa tập hợp các hạt nano được phân bố đồng nhất trên toàn hệ dưới sự chiếu sáng của laser.

Chương 2

Lý thuyết Mie và mô hình quang nhiệt cho hệ nano cấu trúc lõi-vỏ

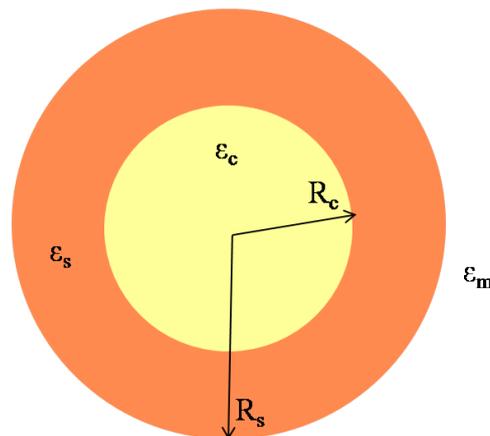
Trong chương 1, chúng tôi đã trình bày cơ sở lý thuyết của lý thuyết Mie đối với hạt nano đơn vật liệu. Trong chương này, chúng tôi sẽ nghiên cứu cách sử dụng lý thuyết Mie trong các hệ nano cấu trúc lõi-vỏ và hạn chế của nó khi so sánh với thực nghiệm. Mọi lý thuyết cũng như cách làm tròn, lấy xấp xỉ cho hệ cầu lõi-vỏ sẽ giúp đơn giản hóa các tính toán, từ đó có thể hiểu được áp dụng lý thuyết Mie cho các hệ phức tạp hơn. Ví dụ như hệ y sinh – các hạt nano được bọc bởi các phân tử sinh học [16], đây cũng là điển hình tiêu biểu cho hệ lõi-vỏ mặc dù lớp vỏ sinh học thực chất có thể rất gồ ghề và có độ nhám cao. Tuy nhiên chúng ta hoàn toàn có thể giả thiết lớp vỏ cũng là hình cầu tuyệt đối bao gồm cả phân tử sinh học lẫn môi trường dung dịch. Hàm điện môi của lớp vỏ sẽ được quyết định bởi tỉ lệ thể tích của phân tử sinh học chiếm trong lớp vỏ và được tính dựa trên lý thuyết xấp xỉ Maxwell-Garnett cho môi trường hiệu dụng trung bình [16]. Phương pháp tính này cũng được chúng tôi áp dụng để nghiên cứu tính chất quang học trong hệ hoa nano gồm các cánh hoa làm bằng chất sắt từ Fe_3O_4 được

cấy trên lõi kim loại hình cầu. Trong phần 2.1, chúng tôi sẽ trình bày lý thuyết Mie toàn phần cho hệ nano lõi-vỏ tròn tuyệt đối và hiệu ứng quang nhiệt của nó. Nội dung 2.2 của chương này sẽ trình bày nghiên cứu tính chất plasmonic của hệ hoa nano và ứng suất quang nhiệt của nó, đây là các kết quả của chúng tôi đã được công bố trên tạp chí ISI uy tín [83].

2.1 Hệ nano cầu hai lớp

2.1.1 Lý thuyết Mie cho phổ quang học

Lý thuyết gốc của Mie đã được áp dụng rộng rãi và rất thành công khi tính phổ hấp thụ và phát xạ của hạt nano cầu đơn vật liệu được đặt trong môi trường liên tục và đồng nhất. Các kết quả tính lý thuyết có độ trùng khớp rất cao khi so sánh với thực nghiệm. Lý thuyết Mie cho hệ cầu lõi-vỏ (như miêu tả trên hình 2.1) có kích thước lớn đang được phát triển và áp dụng để giải thích thực nghiệm trong những năm gần đây. Lý thuyết Mie



Hình 2.1: Sơ đồ minh họa mô hình hệ cầu lõi-vỏ đặt trong môi trường.

được cải tiến cho hệ cầu hai lớp cho ta biểu thức của tiết diện tán xạ, hấp

thụ và dập tắt là [30]

$$\begin{aligned}
Q_{ext} &= \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n), \\
Q_{scat} &= \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \\
Q_{abs} &= Q_{ext} - Q_{scat},
\end{aligned} \tag{2.1}$$

trong đó,

$$\begin{aligned}
a_n &= -\frac{U_n^{TM}}{U_n^{TM} + iV_n^{TM}}, \quad b_n = -\frac{U_n^{TE}}{U_n^{TE} + iV_n^{TE}}, \\
U_n^{TM} &= \begin{vmatrix} j_n(k_c R_c) & j_n(k_s R_c) & y_n(k_s R_c) & 0 \\ \Psi'_n(k_c R_c) & \Psi'_n(k_s R_c) & \Phi'_n(k_s R_c) & 0 \\ \varepsilon_c & \varepsilon_s & \varepsilon_s & 0 \\ 0 & j_n(k_s R_s) & y_n(k_s R_s) & j_n(k_m R_s) \\ 0 & \frac{\Psi'_n(k_s R_s)}{\varepsilon_c} & \frac{\Phi'_n(k_s R_s)}{\varepsilon_s} & \frac{\Psi'_n(k_m R_s)}{\varepsilon_m} \end{vmatrix}, \\
V_n^{TM} &= \begin{vmatrix} j_n(k_c R_c) & j_n(k_s R_c) & y_n(k_s R_c) & 0 \\ \Psi'_n(k_c R_c) & \Psi'_n(k_s R_c) & \Phi'_n(k_s R_c) & 0 \\ \varepsilon_c & \varepsilon_s & \varepsilon_s & 0 \\ 0 & j_n(k_s R_s) & y_n(k_s R_s) & y_n(k_m R_s) \\ 0 & \frac{\Psi'_n(k_s R_s)}{\varepsilon_c} & \frac{\Phi'_n(k_s R_s)}{\varepsilon_s} & \frac{\Phi'_n(k_m R_s)}{\varepsilon_m} \end{vmatrix},
\end{aligned} \tag{2.2}$$

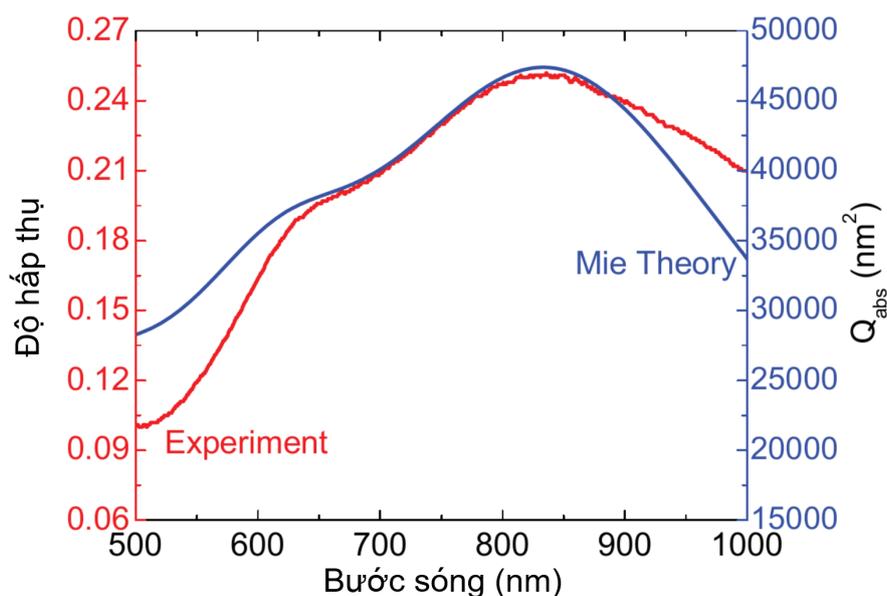
trong đó, R_c và R_s lần lượt tương ứng là bán kính trong và bán kính ngoài của các cấu trúc nano lõi-vỏ, V_n và U_n là các định thức, $j_n(x)$ là các hàm Bessel cầu loại 1, $y_n(x)$ là các hàm Neumann cầu, $\Psi(x) = xj_n(x)$ và $\xi_n(x) = xy_n(x)$ là các hàm Riccati-Bessel. U_n^{TE} và V_n^{TE} thu được bằng cách thay thế các hàm điện môi trong phương trình (2.2) thành độ từ thẩm. Các hàm điện môi của lõi, vỏ và môi trường xung quanh (nước) của hạt nano lõi vỏ tương ứng là ε_c , ε_s và $\varepsilon_m = 1.77$. Số sóng là $k_i = 2\pi\sqrt{\varepsilon_i}/\lambda$ với $i = s, c$, và m . λ là bước sóng của ánh sáng tới trong chân không.

Trong phần này, chúng tôi sẽ trình bày kết quả quang phổ học thu được cho hạt nano cầu lõi SiO₂ được bọc bởi lớp vỏ vàng đã được công bố bởi Vu T. T. Duong et al. [17]. Trong các tính toán, hàm điện môi của SiO₂(ϵ_c) được lấy từ tài liệu [31], trong khi đó hàm điện môi của Au(ϵ_s) được mô tả bởi mô hình Lorentz-Drude với một vài dao động tử điều hòa [32]

$$\epsilon_s = 1 - \frac{f_0 \omega_P^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma_0} + \sum_{j=1}^5 \frac{f_j \omega_P^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_j} \quad (2.3)$$

ở đây, f_0 và f_j là các cường độ dao động, ω_P là tần số plasma của vàng, Γ_0 và Γ_j là các hệ số tắt dần. Tất cả các tham số trong mô hình này được lấy từ tài liệu [32]. Tuy nhiên, do độ dày thực tế của lớp vỏ là 16 nm nên hiệu ứng kích thước hữu hạn trở nên quan trọng. Hiệu ứng này có thể được thêm vào mô hình bằng cách điều chỉnh tham số $\Gamma_0 \equiv \Gamma_0 + Bv_F/(R_s - R_c)$, trong đó v_F là vận tốc Fermi của vàng, và B là tham số đặc trưng cho quá trình tán xạ trong lớp vật liệu kim loại. Giá trị của B được chọn từ 0.1 đến 5 [33–35]. Điều chỉnh giá trị của tham số B để đường hấp thụ lý thuyết có đỉnh cộng hưởng tại 830 nm, hình dạng của vai ở xung quanh 650 nm. $B = 1.5$ được chọn cho sự phù hợp tốt nhất giữa các tính toán lý thuyết và thực nghiệm.

Hình 2.2 cho thấy phổ hấp thụ dải UV-Vis thu được bởi tính toán lý thuyết và thực nghiệm của dung dịch hạt nano vỏ vàng có đỉnh cộng hưởng hấp thụ gần 836 nm. Có sự phù hợp tuyệt vời giữa phổ hấp thụ được đưa ra bởi thực nghiệm và lý thuyết Mie cho cấu trúc nano với lõi silica 128 nm và độ dày vỏ 16 nm. Sự khác nhau giữa tính toán lý thuyết Mie và thực nghiệm có thể là do sự kết tụ hạt cục bộ hoặc do kích thước các hạt không đồng đều. Đây là vấn đề rất thường gặp trong thực nghiệm. Trong khi các tính toán lý thuyết đi kèm với giả thiết rằng kích thước và cấu trúc các hạt là giống nhau. Đỉnh quang học tại $\lambda_{max} \approx 836$ nm là do cộng hưởng plasmon bề mặt lưỡng cực trong khi mode tứ cực chịu trách nhiệm cho vai gần 640 nm. Đối với các cấu trúc lõi vỏ lớn hơn, tính chất hấp thụ của vật liệu trở nên lớn hơn. Năng lượng ánh sáng hấp thụ góp phần vào quá trình truyền



Hình 2.2: Phổ hấp thụ UV-Vis lý thuyết và thực nghiệm thu được từ thể huyền phù nước của các hạt nano vỏ Au với bán kính trong và ngoài tương ứng là 64 và 80 nm [17].

nhiệt ra môi trường xung quanh, dẫn đến sự tăng nhiệt độ của các mẫu.

2.1.2 Hiệu ứng quang nhiệt trong hệ nano lõi-vỏ dưới tác dụng của laser hồng ngoại

Khoa học thế giới những thập kỉ qua đã dành rất nhiều nỗ lực cho nghiên cứu hiệu ứng quang nhiệt do một loạt các ứng dụng như phá hủy có chọn lọc tế bào ung thư, dịch chuyển thuốc đến đúng vị trí lựa chọn và nâng cao chất lượng hình ảnh cộng hưởng từ. Liệu pháp quang nhiệt phụ thuộc vào các hành vi lượng tử của vật liệu nano, đặc biệt là hạt nano kim loại, dưới sự chiếu sáng của laser cận hồng ngoại (NIR). Tương tác mạnh giữa hạt nano và ánh sáng tới từ kích thích dao động tập thể của cộng hưởng plasmon điện tử dẫn bề mặt [36, 37]. Do kích thích cộng hưởng plasmon bề mặt này, các mẫu hạt nano kim loại có thể được làm nóng cục bộ đến một vài trăm độ °C khi chiếu xạ bởi ánh sáng cường độ tương đối thấp [38]. Các nghiên cứu chỉ ra rằng các tế bào ung thư có thể bị phá hủy ở nhiệt độ trên 43 °C [39, 40]

do đặc tính phụ thuộc không thuận nghịch của protein theo nhiệt độ. Để giảm sự tẩy trắng quang (photobleaching) và phá hủy quang của các sinh vật, nguồn ánh sáng NIR là cực kỳ hữu ích như công cụ cho liệu pháp quang nhiệt. Ánh sáng NIR bị hấp thụ ít và đâm xuyên qua các mô mà không phá hủy nhiều. Kết quả là các vùng bệnh có thể bị tiêu diệt khu trú mà không ảnh hưởng đến các tế bào khỏe mạnh. Dải bước sóng laser được sử dụng trong liệu pháp quang nhiệt nằm trong khoảng từ 650 đến 900 nm [38, 41]. Dải tần số này được coi là cửa sổ sinh học trong suốt vì khoảng cách xuyên sâu qua mô ≈ 10 cm [42, 43].

Chế tạo chính xác kích thước của cấu trúc nano có thể điều chỉnh bước sóng plasmon cho vùng NIR để tối ưu hóa sự hấp thụ năng lượng ánh sáng của các cấu trúc nano vàng mà còn giải phóng nhiệt một cách hiệu quả. Sự phát triển của công nghệ chế tạo nano đã cho phép thiết kế các cấu trúc nano với hình dạng và kích thước mong muốn. Trong số đó, vỏ Au của hạt nano đã được khai thác rộng rãi như tác nhân chuyển đổi quang nhiệt NIR hiệu quả.

Các mô hình lý thuyết đã được đưa vào để mô tả chuyển đổi quang nhiệt plasmonic và đưa ra cách mà các yếu tố quan trọng tác động lên mẫu nhiệt. Trong các tài liệu [44, 47], các tác giả đã chỉ ra biến thiên nhiệt độ theo khoảng cách bên ngoài các hạt nano đặt trong một môi trường sử dụng các điều kiện khuếch tán nhiệt ở mặt phân cách. Cách tiếp cận này giải thích thành công sự phụ thuộc định tính của nhiệt độ trạng thái ổn định T_{max} vào ánh sáng laser kích thích và độ hấp thụ của các cấu trúc nano, nhưng không thể ước tính định lượng được nhiệt độ của mẫu vì những lý thuyết này chỉ xem xét phân bố nhiệt độ của đơn hạt nano. Trong bối cảnh này, Govorov và các cộng sự [45] đã mô tả biên dạng làm nóng bằng laser sử dụng phương trình truyền nhiệt và lời giải tương đương của phương trình Poisson từ tĩnh điện học. Mô hình của Govorov có tính đến hiệu ứng truyền nhiệt tập thể của các hạt nano đối với sự tăng nhiệt độ chứ không đơn thuần là mô hình nhiệt đơn hạt trước đó. Tuy nhiên, lý thuyết của Govorov đã bỏ qua vai trò

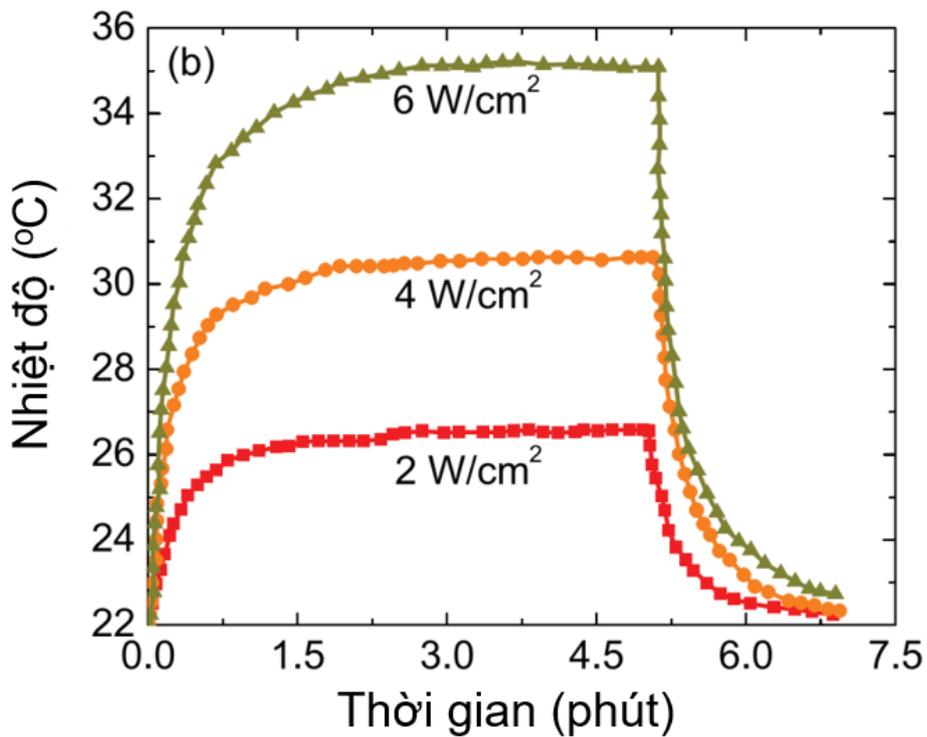
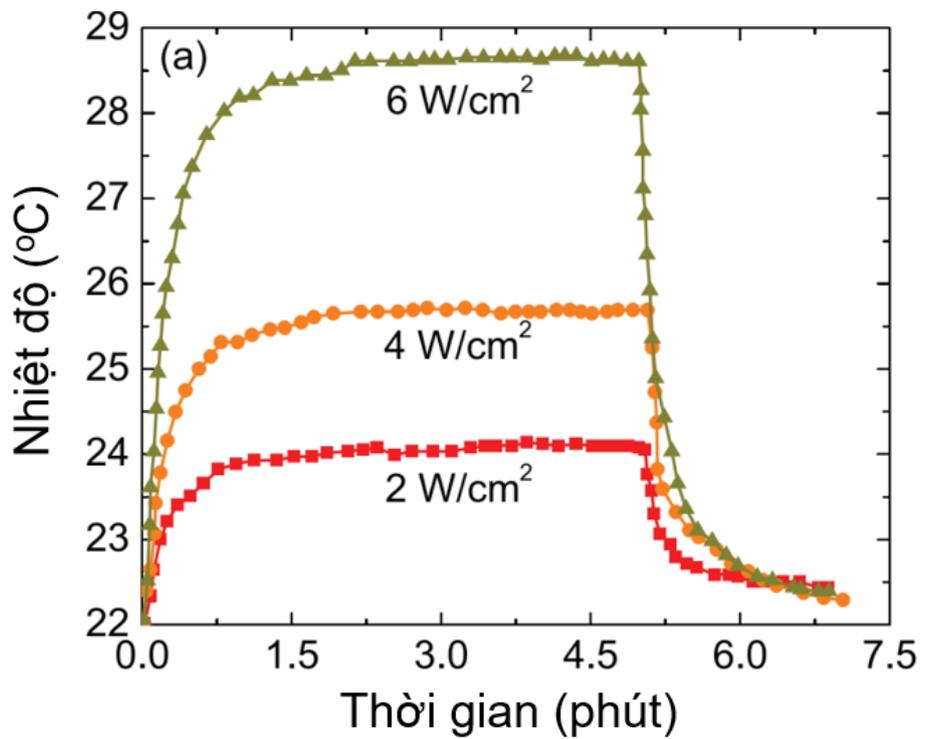
truyền nhiệt do hệ thống mao mạch trong các mô sinh học tạo ra. Một mô hình khác [45, 48] dựa trên phương trình cân bằng năng lượng trong các hệ mở và đồng nhất, cung cấp các hàm khớp giải tích $T(t) = T_0 + \frac{A}{B}(1 - e^{-Bt})$ và $T(t) = T_0 + (T_{max} - T_0)e^{-Bt}$ cho nhiệt độ phụ thuộc thời gian tương ứng khi mở và tắt kích thích laser, trong đó T_0 là nhiệt độ môi trường xung quanh, A và B là các tham số chứa đựng các tính chất vật lý của hệ. Phân tích lý thuyết kết hợp với dữ liệu thực nghiệm đã được sử dụng để xác định hiệu suất quang nhiệt nhưng nó khó dự đoán một cách đáng tin cậy các hệ thí nghiệm chưa biết. Trong công trình nghiên cứu [17], các tác giả thêm vào các tác động của môi trường truyền dịch (medium perfusion) lên quá trình truyền nhiệt trong mô sinh học trong phương trình khuếch tán nhiệt chuẩn của mô hình của Govorov để phát triển một mô hình đơn giản khảo sát hiệu ứng quang nhiệt của các hạt nano lõi-vỏ silica-vàng được tiêm vào các mô gà, ở đó ảnh hưởng của môi trường truyền dịch không thể bỏ qua. Các tính toán lý thuyết phù hợp rất tốt với các đo đạc thực nghiệm của biến thiên nhiệt độ tại các cường độ laser khác nhau. Phương pháp này có thể cung cấp dự đoán định lượng tốt cho nhiệt độ phụ thuộc thời gian của các thí nghiệm chưa được khám phá.

Trong thực nghiệm được tiến hành bởi nhóm của PGS. TS. Trần Hồng Nhung [17], sau khi tiêm $2 \mu\text{l}$ dung dịch hạt nano vỏ vàng (nồng độ 1011 hạt/ml) vào mẫu mô gà, các mẫu được chiếu sáng bằng laser bước sóng 808 nm trong vùng cửa sổ trị liệu. Do đó, ánh sáng laser có thể đi qua, chạm vào các hạt nano và kích thích cộng hưởng bề mặt định xứ. Các cấu trúc nano được làm nóng lên và được chuyển thành năng lượng nhiệt. Giả sử rằng hiệu suất chuyển đổi ánh sáng thành nhiệt là 100% và các hạt bị phân tán ngẫu nhiên trong một vùng hình cầu bán kính R , mật độ nguồn nhiệt do năng lượng được hấp thụ trên các hạt nano là $A = NQ_{abs}I_0$, trong đó N là số hạt trên một đơn vị thể tích trong mô gà và I_0 là cường độ chiếu sáng. Mật độ hạt N là số hạt nano được tiêm chia cho thể tích của mô gà. Ở đây, tác giả cũng giả định rằng nồng độ hạt là đồng nhất. Biến thiên nhiệt độ của các

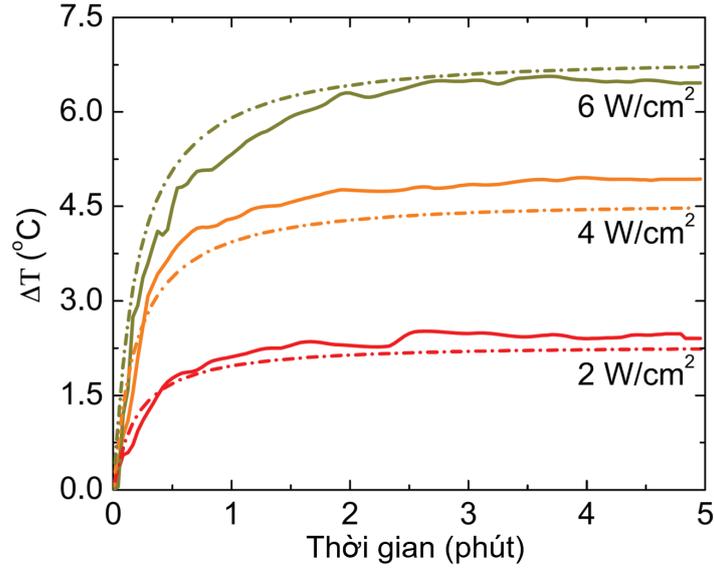
mẫu thí nghiệm $\Delta T(r, t)$ gây ra bởi hiệu ứng quang nhiệt của vật liệu vàng được mô tả lý thuyết bởi phương trình truyền nhiệt sinh học Pennes trong hệ tọa độ cầu (1.38).

Sau khi tiêm hạt nano vỏ vàng, các hạt nano được giả định là phân bố đều trong mô. Bán kính giả định R được xét như là bán kính hiệu dụng cái mà tương đương giữa thể tích của vùng hình cầu và thể tích của mô gà. Nhiệt độ phụ thuộc vào thời gian của các mẫu mô gà có và không có các cấu trúc nano lõi vỏ được thể hiện trong hình 2.3. Trong đo đạc, các thí nghiệm được tiến hành ở 22 °C. Cả khối mô gà được nóng lên và đạt đến trạng thái ổn định sau khoảng 1 phút kích thích, trong khi tắt ánh sáng laser dẫn đến giảm nhiệt độ rất nhanh từ nhiệt độ cực đại đến nhiệt độ phòng. Trong trường hợp không có vật liệu vàng, phơi nhiễm laser làm tăng nhiệt độ trong các mô gà. Kết quả cũng đã được báo cáo trong nhiều nghiên cứu trước. Nhiệt gây ra bởi nguồn laser không chỉ làm tăng nhiệt độ môi trường gần thí nghiệm thiết lập, mà còn cả các mẫu thí nghiệm. Nhiễu loạn là không thể giải quyết được. Điều thú vị là, biến thiên nhiệt độ của mô gà dưới chiếu xạ laser với $I_0 = 2 \text{ Wcm}^{-2}$ biểu hiện định tính và định lượng theo cùng một cách như một bài báo trước đó thực hiện quá trình tương tự với nước cất. Hơn nữa, nước chiếm 90% các mô gà. Những phát hiện này cho thấy rằng các đại lượng vật lý của các mẫu mô gà là rất giống với nước $k = 0.6 \text{ W / m / K}$, $\kappa = 1.4310^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Sự hiện diện của các hạt nano vỏ Au tạo ra nhiều nhiệt hơn trong các mẫu thí nghiệm do ảnh hưởng rõ rệt của sự làm nóng plasmonic.

Hình 2.4 trình bày hiệu ứng quang nhiệt của các hạt nano vỏ vàng về sự tăng nhiệt độ như một hàm của thời gian tại $I_0 = 2, 4$ và 6 Wcm^{-2} . Giả sử rằng quá trình tăng nhiệt độ gây ra bởi sự hấp thụ cộng hưởng plasmon bề mặt của cấu trúc nano silica-vàng là hoàn toàn độc lập với sự nóng lên của các mô gà không có các hạt nano vỏ vàng. Do đó, ΔT có thể được ước tính bằng cách trừ dữ liệu thực nghiệm trong hình 2.3. Kết quả tính số phù hợp tốt với các phép đo thực nghiệm.



Hình 2.3: Đường cong sự nóng lên do quang nhiệt của các mô gà trong sự thiếu vắng (a) và sự hiện diện (b) các hạt nano vỏ Au dưới ánh sáng NIR với các cường độ laser khác nhau [17].



Hình 2.4: Sự tăng nhiệt độ do năng lượng được hấp thụ của các hạt nano vò Au trong các mẫu mô gà như là hàm của thời gian với các cường độ laser khác nhau [17]. Các đường đứt nét tương ứng với các tính toán lý thuyết trong cùng điều kiện với các phép đo tương đương và $\tau = 200$ s [49, 50].

Theo tài liệu [45], sự tăng nhiệt độ trạng thái ổn định có thể được ước tính bằng cách sử dụng

$$\Delta T = 2\Delta T_{max} R_s N A_{beam} \ln \left[\frac{l_{opt}}{R_{beam}} \right],$$

$$\Delta T_{max} = \frac{Q_{abs} I_0}{4\pi k R_s}, \quad (2.4)$$

trong đó ΔT_{max} là nhiệt độ cực đại ở bề mặt của hạt nano, l_{opt} là độ dài quang trình, $A_{beam} \approx 0.785 \text{ mm}^2$ và $R_{beam} \approx 0.5 \text{ mm}$ tương ứng là diện tích vết sáng và bán kính chùm. các tham số khác là $Q_{abs} \approx 47400 \text{ nm}^2$ và $R_s \approx 72.5 \text{ nm}$. Đối với các thí nghiệm trong mô gà, độ hấp thụ là ≈ 0.015 , hệ số dập tắt mol là $7.53 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, và độ dài quang trình là $l_{opt} \approx 0.4 \text{ cm}$. Thay tất cả các tham số vào phương trình (2.4), nhiệt độ thay đổi là $\Delta T \approx 1.4, 2.8$ và $4.2 \text{ }^\circ\text{C}$ tương ứng với $I_0 = 2, 4$ và 6 Wcm^{-2} . Rõ ràng là, mô hình này mô tả các dữ liệu thực nghiệm tốt hơn các nghiên cứu trước.

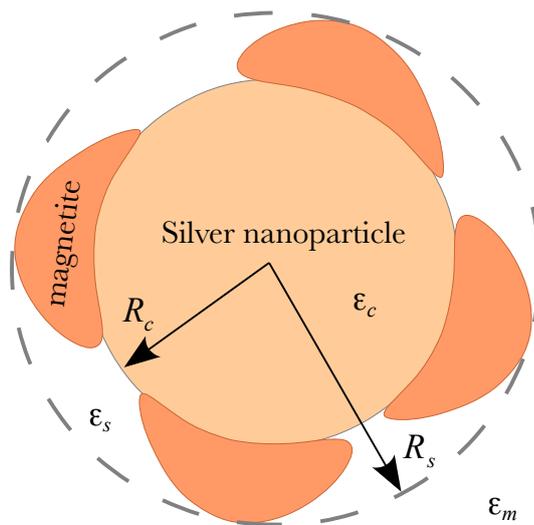
Có ba điểm khác nhau cơ bản giữa phương pháp tiếp cận này và mô hình của Govorov trong tài liệu [45]. Đầu tiên, mô hình Govorov coi nguồn

nhiệt là cấu trúc nano trong vùng chùm laser tụ vào. Trong khi mô hình này cho rằng tất cả các hạt nano trong hệ được nghiên cứu đều đóng vai trò vào quá trình nóng lên. Do đó, các tính toán này bắt giữ được nhiều tác dụng làm nóng tập thể hơn. Thứ hai, phương trình truyền nhiệt được giải giải tích theo nhiều cách khác nhau: giải phương trình khuếch tán nhiệt kết hợp với các điều kiện liên tục của nhiệt độ và dòng nhiệt tại mặt phân cách, và việc áp dụng lời giải của phương trình Poisson trong nghiên cứu trước [45]. Thứ ba là, mô hình này tính đến ảnh hưởng của sự truyền dịch trong quá trình làm nóng. Khi ảnh hưởng của dịch truyền được bỏ qua, kết quả là $\Delta T \approx 3.04, 6.08$ và 9.12 °C tương ứng với $I_0 = 2, 4$ và 6 Wcm^{-2} . Tính toán nhiệt này cao hơn so với thực tế vì số hạng truyền dịch mô tả việc năng lượng tiêu hao và truyền đi do hệ mao mạch. Điều này cho thấy rằng tác dụng truyền dịch lên quá trình truyền nhiệt đóng một vai trò quan trọng.

2.2 Tính chất plasmonic và ứng suất quang nhiệt của hệ hoa nano

Trong những năm gần đây, tính chất đặc biệt của các cấu trúc nano tích hợp (composite nanostructures) đã trở thành mối quan tâm lớn vì chúng có nhiều ứng dụng công nghệ và y sinh khác nhau [22, 51–55]. Sự phát triển của khoa học nano cho phép tổng hợp một loạt các hệ ghép với kích thước và cấu trúc mong muốn, có thể thiết kế và tạo ra các hệ đa chức năng và các hệ phức hợp. Các hạt nano từ có những đặc điểm mới lạ như độ nhạy mạnh với từ trường [53], tính tương thích sinh học cao và độc tính tương đối thấp đối với cơ thể người, cùng với khả năng loại bỏ các ion kim loại nặng [56]. Trong khi các cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ của các hạt nano bạc tăng cường đáng kể điện trường xung quanh các cấu trúc nano và tạo ra các tính năng hấp dẫn khác trong dải nhìn thấy được. Hạt nano bạc còn được biết đến là tác nhân kháng khuẩn hiệu quả nhưng là kim loại

độc hại [57]. Sự gia tăng nhiệt cục bộ của hoa nano $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ sử dụng cả hiệu ứng quang nhiệt và hiệu ứng tăng nhiệt từ đã được chứng minh là làm tăng đáng kể sự tăng nhanh nhiệt độ so với việc chỉ sử dụng một phương pháp [53], và có thể được sử dụng để điều trị ung thư. Hơn nữa, nhiệt cục bộ tạo ra sự phân bố nhiệt độ không đồng nhất theo không gian và có thể cải thiện hình ảnh siêu âm [58, 59]. Do đó, kết hợp Ag và Fe_3O_4 đã mở rộng đáng kể các hiệu ứng cộng hưởng và bổ trợ các tác dụng mong muốn. Trong phần này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu lý thuyết tính chất plasmonic và ứng suất quang nhiệt của hệ hoa nano lõi-vỏ $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ (hình 2.5) đã được chế tạo trong một thí nghiệm gần đây [53] trong vùng ánh sáng nhìn thấy.



Hình 2.5: Sơ đồ minh họa hoa nano $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$.

2.2.1 Lý thuyết Mie cho phổ quang học của hạt hoa nano $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$

Trong các hoa nano được tổng hợp trong tài liệu [53], các cánh hoa ôxit sắt được cấy trên bề mặt hạt nano bạc, vì vậy lớp vỏ bao gồm Fe_3O_4 và môi

trường (xem trong hình 2.5). Vì tất cả các vật liệu có độ từ thẩm $\mu = 1$ trong vùng ánh sáng nhìn thấy, do đó ảnh hưởng của các tính chất từ của Fe_3O_4 đến phổ quang học là có thể bỏ qua được. Chúng tôi sử dụng lý thuyết Mie cho hệ cầu lõi vỏ như trình bày ở phần 2.1 để nghiên cứu phổ quang học của hệ hoa nano. Các biểu thức của tiết diện tán xạ, hấp thụ và dập tắt tán xạ của hệ hoa nano được xác định bởi hệ thức (2.1) và (2.2). Nhưng vì phần vỏ của cấu trúc hoa nano có chứa cả Fe_3O_4 và nước nên để đơn giản hóa tính toán, chúng tôi sử dụng phương pháp hiệu dụng hóa hàm điện môi của môi trường. Hàm điện môi hiệu dụng của lớp vỏ có thể được mô hình hóa bởi mô hình Lichtenecker [61–63]

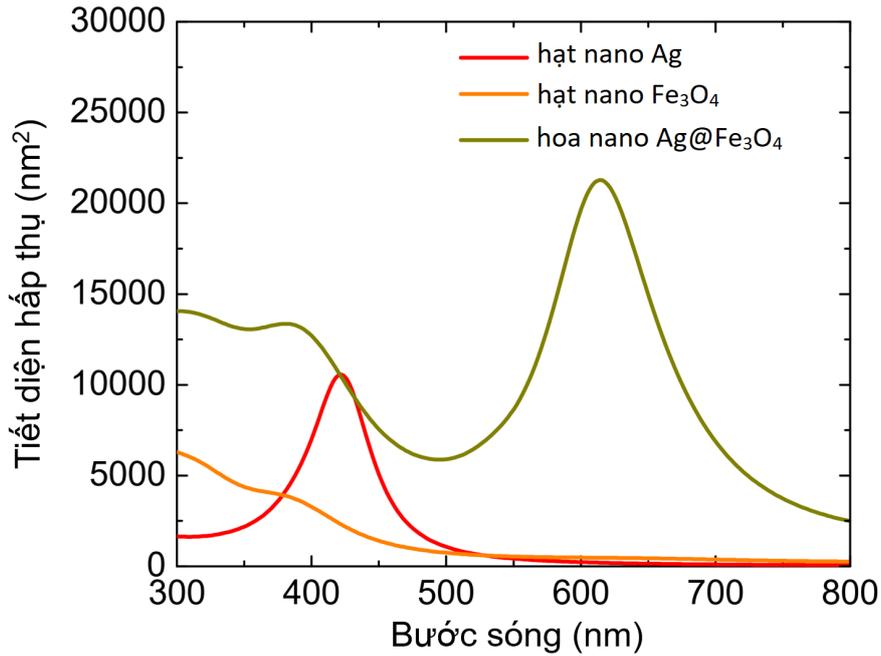
$\varepsilon_s(\omega) = f\varepsilon_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + (1-f)\varepsilon_m$, trong đó f là tỉ lệ ôxit sắt từ Fe_3O_4 có trong vỏ. Trong khi $\varepsilon_c(\omega) = \varepsilon_{\text{Ag}}(\omega)$. $R_c = 24$ nm là bán kính của lõi bạc và $R_s = 60$ nm là bán kính ngoài của hạt hoa nano.

Hàm điện môi của Ag thu được bằng việc làm khớp dữ liệu thực nghiệm trong [64] với mô hình Lorentz-Drude

$$\varepsilon_c(\omega) = 2 - \frac{f_0\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega(\gamma_0 + \frac{Av_F}{R_c})} + \frac{f_1\omega_p^2}{\omega_1^2 - i\omega\gamma_1 - \omega^2}, \quad (2.5)$$

trong đó v_F là vận tốc Fermi của Ag, $A = 0.6$ là tham số đặc trưng cho hiệu ứng kích thước đối với thuộc tính plasmonic, $f_0 = 1.04$ và $f_1 = 1.13$ là các cường độ dao động, $\omega_p = 9.01$ eV là tần số plasma của Ag, $\omega_1 = 5.98$ eV là tần số Lorentz tương ứng với cộng hưởng đầu tiên, các tham số tắt dần $\gamma_0 = 0.0165$ eV và $\gamma_1 = 0.43$ eV. Hàm điện môi của Fe_3O_4 và các tham số của nó được lấy từ tài liệu [65].

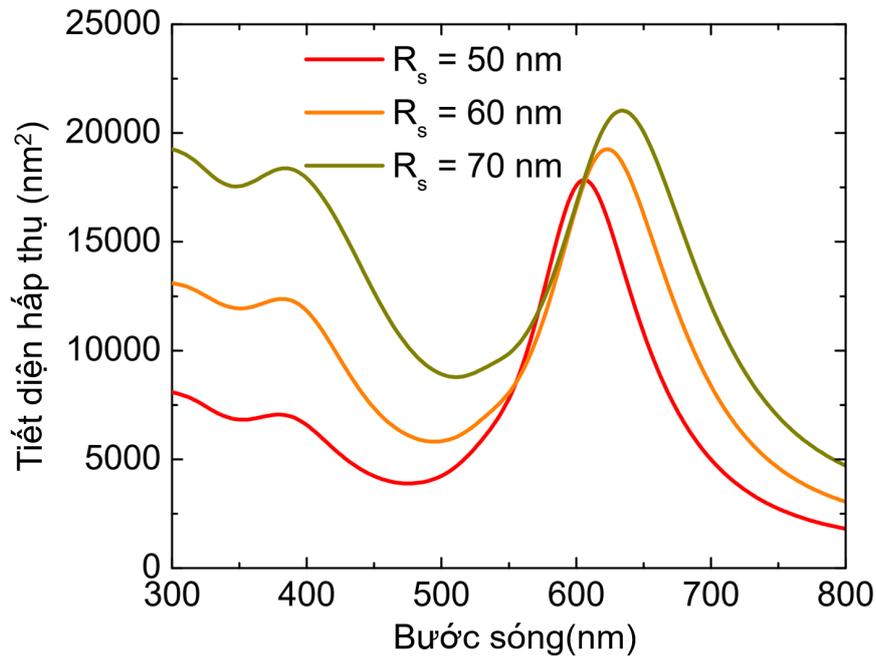
Hình 2.6 cho thấy các tính toán lý thuyết sử dụng lý thuyết Mie cho phổ hấp thụ của các hoa nano $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4$, các hạt nano cầu nguyên chất Ag và Fe_3O_4 phân tán trong nước. Bước sóng đỉnh cộng hưởng của các hạt nano bạc với bán kính 24 nm là vào khoảng 415 nm. Cộng hưởng plasmon bề mặt của bạc và sự chuyển tiếp điện tử của magnetite ở 400 nm [66–68] chủ yếu chịu trách nhiệm cho dải đầu tiên của các hạt nano $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4$. Trong khi



Hình 2.6: Tiết diện hấp thụ của các hạt nano Ag, Fe₃O₄ và hoa nano Ag@Fe₃O₄ trong nước ($\epsilon_m = 1.77$) được tính bởi lý thuyết Mie tổng quát.

khe năng lượng 2.2 eV (~ 565 nm) của cấu trúc nano magnetite giảm đáng kể ảnh hưởng của các kích thích năng lượng thấp hơn trên phổ hấp thụ [69], nó dẫn đến việc không tồn tại của một cực đại quang học của các hạt nano Fe₃O₄ được quan sát thực nghiệm và được tính toán lý thuyết trong dải ánh sáng nhìn thấy [66, 68]. Khi magnetite được phủ trên bề mặt của các hạt nano bạc, các khuyết tật bề mặt có thể thu hẹp khe năng lượng của cánh hoa magnetite [69] và dẫn đến sự xuất hiện của đỉnh thứ hai trong phổ hấp thụ của các vật liệu hoa nano Ag@Fe₃O₄. Trong khuôn khổ của lý thuyết Mie, hàm điện môi của Fe₃O₄ được tích hợp trong Q_{abs} thông qua trung bình hóa không gian. Do đó, băng tần thứ hai có thể được giải thích khi hiệu ứng hình học và tương tác giao thoa đóng vai trò nhỏ trong phổ hấp thụ. Để có sự phù hợp tốt nhất giữa các tính toán lý thuyết của chúng tôi và thí nghiệm trước đó [53], một tham số có thể điều chỉnh f được thay đổi để đạt được đỉnh thứ hai ở 620 nm (gần 615 nm trong tài liệu [53]) và độ hấp thụ 620 nm cao hơn cộng hưởng 400 nm với hệ số 1,5. Dựa trên các tiêu chuẩn này,

magnetite được tìm thấy bao phủ 40 % thể tích của lớp vỏ ($f \approx 0.4$).



Hình 2.7: Tiết diện hấp thụ của các hạt nano $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ được tính toán bởi lý thuyết Mie tổng quát trong SiO_2 ($\epsilon_m = 2.25$) với các kích thước vỏ khác nhau.

Hình 2.7 biểu diễn cách mà phổ hấp thụ của các hạt nano trong silica bị thay đổi khi kích thước Fe_3O_4 thay đổi ($R_c = 24$ nm). Khi thay thế môi trường nước bằng silica, sự sai khác hằng số điện môi nhỏ dẫn đến sự dịch chuyển đỏ của đỉnh cộng hưởng plasmon thứ hai về phía vùng cận hồng ngoại và một dịch chuyển xanh tương đối nhỏ ở đỉnh hấp thụ đầu tiên. Sự gia tăng độ dày của lớp Fe_3O_4 làm tăng đáng kể cường độ hấp thụ gần bước sóng 400 nm do sự liên kết giữa các chuyển tiếp điện tử của magnetite và dải plasmon của bạc. Ngoài ra, một mô hình thô có thể giải thích sự tăng cường hấp thụ khi kích thước hạt nano tăng lên bằng cách coi các hạt nano như các hạt nano cầu một thành phần hiệu dụng. Mặc dù thực tế rằng hàm điện môi của các hạt nano hiệu dụng phụ thuộc hoàn toàn vào R_s , nó cũng được biết đến trong lý thuyết Mie $Q_{abs} \sim 4\pi R_s^3$ [22]. Do đó, nếu chúng ta giả sử rằng ảnh hưởng của R_s đối với hàm điện môi hiệu dụng là nhỏ thì tiết diện hấp thụ tăng lên theo độ dày lớp vỏ.

2.2.2 Sức căng nhiệt của các hạt hoa nano Ag@Fe₃O₄

Khi đơn hạt hoa nano Ag@Fe₃O₄ được chiếu bởi ánh sáng laser bước sóng 400 nm, các hạt nano hấp thụ quang năng ở bước sóng cộng hưởng plasmon và tạo ra nhiệt hiệu quả. Đối với trạng thái ổn định, sự phân bố nhiệt độ đối xứng xuyên tâm tăng lên bên ngoài hoa nano ($r \geq R_s$) được cho bởi [70]

$$T(r) = \frac{Q_{abs} I_0}{4\pi\kappa_m} \frac{1}{r} = T_s \frac{R_s}{r}, \quad (2.6)$$

ở đó, $\kappa_m = 0.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ là độ dẫn nhiệt của nước, T_s là sự gia tăng nhiệt độ trên bề mặt của hệ hoa nano, và I_0 là cường độ của ánh sáng laser. Nhiệt độ bên trong hệ hoa nano có thể thu được bằng cách sử dụng các điều kiện khuếch tán nhiệt ở mặt phân cách

$$T(r) = \begin{cases} -T_s \left[\frac{\kappa_m r^2}{2\kappa_c R_s^2} - \frac{2\kappa_s + \kappa_m}{2\kappa_s} + \frac{R_c^2 \kappa_m (\kappa_c - \kappa_s)}{2R_s^2 \kappa_s \kappa_c} \right] & \text{trong lõi} \\ T_s \left[-\frac{\kappa_m r^2}{2\kappa_s R_s^2} + \frac{2\kappa_s + \kappa_m}{2\kappa_s} \right] & \text{trong vỏ} \end{cases} \quad (2.7)$$

trong đó, $\kappa_s = f\kappa_{Fe_3O_4} + (1-f)\kappa_m \approx 2.76 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\kappa_c = 430 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ tương ứng là độ dẫn nhiệt của vỏ và lõi, và $\kappa_{Fe_3O_4} \approx 6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ là độ dẫn nhiệt của magnetite nguyên chất [71, 72]. Vì $\kappa_c \gg \kappa_m$, số hạng đầu tiên của nhiệt độ lõi trong phương trình (2.7) có thể được bỏ qua, vì vậy $T(r)$ trong lõi và vỏ là tương đối khác nhau nhưng gần như không đổi.

Vì hệ hoa nano được mô hình hóa là dạng hình cầu ghồ ghề và phụ thuộc vào gradient nhiệt, chúng tôi giả định biến dạng gây ra bởi các hiệu ứng nhiệt đàn hồi là đối xứng cầu và hoàn toàn xuyên tâm. Một giả định khác là cấu trúc lõi-vỏ có thể được coi là một hình cầu nano đồng nhất với bán kính R_s . Phương trình cân bằng cho vật liệu đẳng hướng và đồng nhất khi không có các lực khối tác dụng [73]

$$G_j \nabla^2 \mathbf{u}_j + \left(K_j + \frac{G_j}{3} \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}_j) - \alpha_j K_j \nabla T = 0, \quad (2.8)$$

trong đó, α là hệ số giãn nở nhiệt, $\mathbf{u} \equiv \mathbf{u}(r)$ là trường biến dạng, $K_j = E_j/3(1 - 2\nu_j)$ và $G_j = E_j/2(1 + \nu_j)$ tương ứng là các mô đun khối và mô đun cắt (shear modulus) của môi trường j ($j = c, s, m$), $\nu_j = (3K_j - 2G_j)/2(3K_j + G_j)$ là tỷ số Poisson và E_j là mô đun Young. Các tính toán của chúng tôi sử dụng các tham số $\nu_c = 0.37$, $K_c = 84$ GPa, $G_c = 24$ GPa [74], $\nu_{Fe_3O_4} = 0.37$, $K_{Fe_3O_4} = 227$ GPa, và $G_{Fe_3O_4} = 63$ GPa [75]. Vì lớp vỏ gồm có môi trường và Fe_3O_4 (làm tròn $f = 0.4$), mô đun khối và mô đun cắt được tính một cách tương ứng bằng $K_s = fK_{Fe_3O_4} + (1 - f)K_m \approx 112.8$ GPa và $G_s = fG_{Fe_3O_4} + (1 - f)G_m \approx 43.9$ GPa. Sự giãn nở nhiệt của vỏ được biểu diễn bởi $\alpha_s = f\alpha_{Fe_3O_4} + (1 - f)\alpha_m$. Phương trình cân bằng kết hợp với $\nabla \times \mathbf{u}_j = 0$ (không quay) có thể rút gọn thành [73]

$$\nabla^2 \mathbf{u}_j = \alpha_j \frac{1 + \nu_j}{3(1 - \nu_j)} \nabla T(r). \quad (2.9)$$

Trường biến dạng trong lõi $u_c(r)$, trong vỏ $u_s(r)$, và bên ngoài hoa nano [$u_m(r)$] có thể thu được bằng cách giải phương trình (2.9), sử dụng tính hữu hạn của các trường biến dạng tại $r = 0$ và $r = \infty$

$$\begin{aligned} u_c(r) &= A_c r, \\ u_s(r) &= -\alpha_s \frac{1 + \nu_s}{3(1 - \nu_s)} \frac{\kappa_m T_s}{2\kappa_s R_s^2} \frac{r^3}{5} + A_s r + \frac{B_s}{r^2}, \\ u_m(r) &= \frac{T_s R_s}{2} \frac{\alpha_m (1 + \nu_m)}{3(1 - \nu_m)} + \frac{B_m}{r^2}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

trong đó, các hệ số A_c , A_s , B_s và B_m có thể được tìm thấy bằng cách áp dụng tính liên tục của sức kéo và các trường qua mặt phân cách. Các kết quả chỉ ra rằng độ dịch chuyển biến dạng bên ngoài hệ hoa nano suy giảm ở vô cực và nhiệt độ cục bộ đạt lại được nhiệt độ phòng. Tuy nhiên, trường biến dạng trong lõi bạc tăng tuyến tính theo khoảng cách từ tâm của lõi. Các phân tích của chúng tôi phù hợp với các nghiên cứu thực nghiệm trước đó [76].

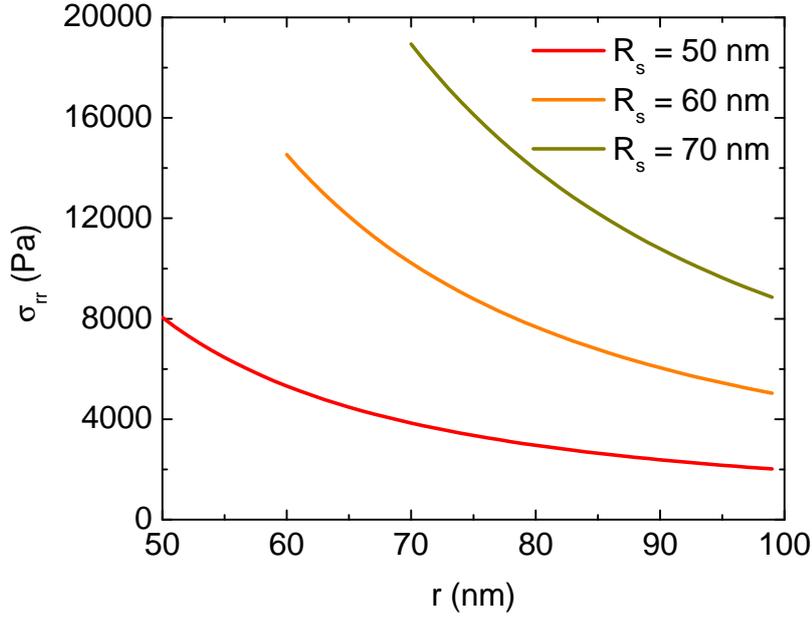
Thay thế độ dịch chuyển biến dạng trong các hệ thức ứng suất-biến dạng

cho các ứng suất xuyên tâm trong các vùng như sau

$$\begin{aligned}
\sigma_{c,rr}(r) &= 3K_c A_c, \\
\sigma_{s,rr}(r) &= -K_s \alpha_s \frac{3 - \nu_s}{1 - \nu_s} \frac{\kappa_m T_s}{2\kappa_s R_s^2} \frac{r^2}{5} + 3K_s A_s - \frac{4G_s B_s}{r^3}, \\
\sigma_{m,rr}(r) &= \alpha_m \frac{\nu_m K_m}{1 - \nu_m} \frac{T_s R_s}{r} - \frac{4G_m B_m}{r^3}.
\end{aligned} \tag{2.11}$$

Phương trình (2.11) biểu thị phân bố không gian và sự phụ thuộc mạnh vào kích thước của các ứng suất đàn hồi. Trong khi áp lực xuyên tâm (radial pressure) bên trong lõi vẫn không thay đổi, các ứng suất trong vỏ hoa nano và trong môi trường phụ thuộc mạnh vào r . Dưới bức xạ laser, hoa nano với đường kính lớn hơn mang lại sự chuyển đổi ánh sáng thành nhiệt tốt hơn so với các bản sao nhỏ hơn [52]. Sự gia tăng nhiệt độ trong phương trình (2.6) hiện đang dựa trên các hiệu ứng quang nhiệt của đơn hạt nano. Các nghiên cứu trước đây [53] cho thấy rằng có thể thu được sự gia tăng nhiệt đáng kể bằng cách tiếp cận quang nhiệt kết nối với các hiệu ứng tăng thân nhiệt sử dụng các từ trường AC bên ngoài. Do đó, các ứng suất đàn hồi có thể được tăng cường đáng kể bằng cách sử dụng cả từ trường ngoài và phơi sáng laser. Các trường biến dạng có thể được đo bằng kỹ thuật nhiễu xạ bột neutron [77], phân tích pha hình học [76, 78] và phân tích tương quan số của hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscopy, SEM) [79].

Đối với môi trường nước, mô đun Young E_m được cho là bằng không, chúng ta có thể đo độ dịch chuyển không gian cả hai ứng suất đàn hồi bên ngoài hệ hoa nano. Vì $G_m = 0$, $\nu_m = 1/2$, và T_s thay đổi nhỏ hơn 100°C , $\sigma_{m,rr}(r) = \alpha_m K_m T_s R_s / r$ là tương đối nhỏ so với K_m . Ứng suất xuyên tâm là tầm xa và chỉ đơn giản là tỷ lệ nghịch với khoảng cách r . Dạng chắc chắn thay đổi khi môi trường xung quanh là chất lỏng siêu lạnh hoặc chất rắn. Ứng suất nhiệt do ánh sáng laser gây ra trên hạt nano rời khỏi màng mỏng [80] và do các hạt nano kim loại trong ma trận silica [81] là bằng chứng thuyết phục.



Hình 2.8: Ứng suất xuyên tâm bên ngoài theo khoảng cách từ tâm của hoa nano Ag@Fe₃O₄ với các đường kính khác nhau.

Khi môi trường xung quanh là thủy tinh silica, $\nu_m = 0.17$, $E_m = 73.1$ GPa, $\kappa_m = 1.38 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, và $\alpha_m = 0.55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [82], ứng suất trong silica sử dụng chiếu xạ laser 400 nm ở mật độ công suất 10^4 W/cm^2 cho các kích thước khác nhau của hoa nano được biểu diễn trong hình 2.8. Các thành phần ứng suất trong silica gần như suy giảm theo nghịch đảo lũy thừa ba của khoảng cách gần bề mặt bên ngoài nhưng tỷ lệ thuận với $1/r$ ở khoảng cách xa. Sự thay đổi này giống với kết quả tìm thấy trước đó trong tài liệu [81]. Nếu ứng suất không tuân theo định luật nghịch đảo lũy thừa ba, hệ có thể có tạp chất, trở lực hoặc các yếu tố gián đoạn không đối xứng. Kết quả là, các hiệu ứng nhiệt đàn hồi do laser tạo ra có thể được khai thác để phát hiện khuyết tật trong các chất và thiết bị.

2.3 Kết luận

Trong chương này, chúng tôi đã trình bày lý thuyết Mie và mô hình quang nhiệt cho hệ nano cấu trúc lõi-vỏ dưới tác dụng của laser hồng ngoại. Các kết quả nghiên cứu của chúng tôi về tính chất quang học và ứng suất cảm ứng nhiệt trong môi trường xung quanh của các bông hoa nano $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ trong các môi trường khác nhau, sử dụng Mie lý thuyết và lý thuyết cơ học liên tục đã được đưa ra. Tính toán của chúng tôi chỉ ra rằng bước sóng cộng hưởng vào khoảng 400 nm trong phổ hấp thụ được quy cho sự cộng hưởng plasmon bề mặt của bạc và sự chuyển dịch điện tử của oxit sắt. Đỉnh quang học thứ hai ở 620 nm là do hiệu ứng hình học. Sự tác động qua lại tinh vi giữa lõi và vỏ được cho là có ảnh hưởng không đáng kể đến phổ hấp thụ. Sự dịch đỉnh quang học phụ thuộc mạnh vào kích thước hữu hạn của cấu trúc nano và cách cấy Fe_3O_4 trên bề mặt bạc. Sử dụng chiếu xạ laser hoặc từ trường AC dẫn đến sự tăng nhiệt độ, nó tạo ra trường biến dạng bên trong các hoa nano và môi trường xung quanh chúng. Các biến đổi ứng suất nhiệt đã được tìm thấy bằng tính toán giải tích. Ứng suất tầm xa suy giảm theo nghịch đảo của khoảng cách và phát hiện này là phù hợp tốt với nghiên cứu trước đó.

Chương 3

Tính chất plasmonic của cấu trúc nano dựa trên graphene trong dải tần số terahertz

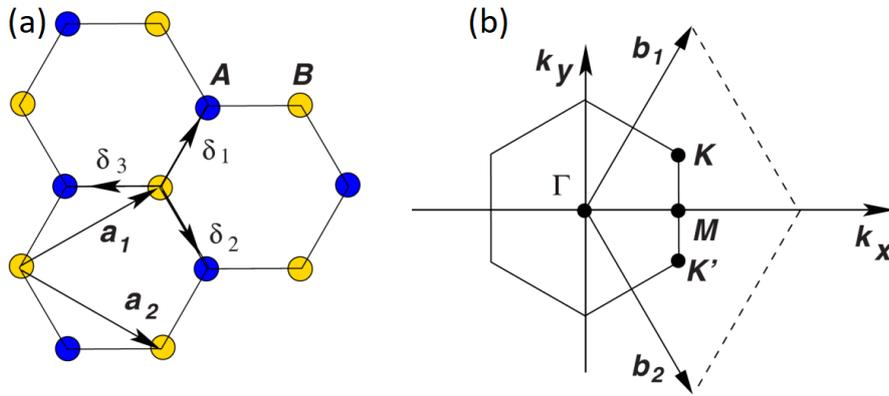
Graphene ngày càng trở nên hấp dẫn do tính chất điện tử, quang học và cơ học độc đáo của nó, cũng như các ứng dụng công nghệ khác nhau của nó trong một loạt các lĩnh vực [84–86]. Một trong những ứng dụng đáng chú ý nhất, đã thu hút được nhiều sự quan tâm, là các thiết bị quang điện có chứa graphene [87]. Tính chất plasmonic của graphene có thể dễ dàng được điều chỉnh thông qua doping, đặt vào một trường ngoài, hoặc thay đổi nhiệt độ. Graphene tự do trong chân không khá trong suốt, có mức hấp thụ 2.3 % trong vùng nhìn thấy được. Sự kết hợp của các vật liệu khác nhau như hạt nano hoặc phân tử sinh học với graphene đã được chứng minh là một cách tiếp cận đầy hứa hẹn và đáng tin cậy để tăng cường sự hấp thụ ánh sáng khả kiến trong các detector quang học dựa trên graphene [88, 89]. Độ hấp thụ tăng đáng kể trong miền tần số GHz-THz [90]. Do đó, các thiết bị plasmonic dựa trên graphene khai thác các tần số cộng hưởng plasmon bề mặt trong

cả hai vùng nhìn thấy và terahertz. Chúng có nhiều ưu điểm so với các thiết bị plasmonic thông thường sử dụng bước sóng thang nano. Dải tần số GHz và THz có một loạt các ứng dụng đã được sử dụng rộng rãi trong cuộc sống hàng ngày và kinh doanh công nghiệp. Ví dụ, tín hiệu wifi phổ biến hiện được truyền ở tần số GHz. Tuy nhiên, trong thời đại công nghệ thông tin này, dữ liệu được tạo ra tăng lên mỗi ngày gây ra sự tắc nghẽn cho truyền thông không dây hiện tại. Dải tần THz có thể trở thành một tương lai hứa hẹn cho công nghệ không dây, dải tần này hỗ trợ các liên kết không dây terabit/s [91,92]. Khi sóng GHz và THz bao quanh chúng ta bất cứ nơi nào, việc thiết kế các thiết bị plasmonic để tận dụng các sóng có trong không khí này giúp tránh lãng phí năng lượng. Trong chương này, chúng tôi sẽ trình bày các nghiên cứu lý thuyết tính chất plasmonic của graphene trên đế khối và hạt nano được bọc graphene trong dải tần số GHz và THz. Plasmon bề mặt của các hệ như vậy phụ thuộc mạnh vào khe năng lượng và mức Fermi của graphene. Mức Fermi có thể điều chỉnh được bằng cách đặt các trường ngoài vào hoặc pha tạp. Độ rộng vùng cấm của graphene tăng lên ngăn cản cộng hưởng plasmon bề mặt cho miền tần số từ GHz tới THz. Trong khi đó, sự tăng mức Fermi lại làm tăng cường hấp thụ của các cấu trúc nano dựa trên graphene trong dải tần số này của sóng wifi. Phát hiện của chúng tôi được sử dụng để đề xuất một mô hình lý thuyết cho các linh kiện nano chuyển đổi năng lượng wifi thành năng lượng điện dựa trên sự hiểu biết về phổ hấp thụ của graphene đơn lớp trên các chất nền. Kết quả thu được của chúng tôi [106] phù hợp tốt với các nghiên cứu thực nghiệm và có thể mở đường cho việc thiết kế các thiết bị nano điện tử tiên tiến tích hợp graphene hoạt động trong miền bức xạ GHz-THz.

3.1 Cơ sở lý thuyết

3.1.1 Cách tiếp cận liên kết chặt cho graphene

Graphene là một vật liệu 2 chiều mà ở đó các nguyên tử cacbon được sắp xếp trong một mạng tổ ong. Đặt $a = 0.142$ nm là độ dài của các liên kết lân cận gần nhất. Hai vectơ mạng có thể được biểu diễn bởi $\mathbf{a}_1 = a(3/2, \sqrt{3}/2)$ và $\mathbf{a}_2 = a(3/2, -\sqrt{3}/2)$ [86]. Hamiltonian liên kết chặt của electron trong



Hình 3.1: (a) Cấu trúc ô cơ sở của mạng Bravais trong graphene. (b) Các vectơ ô cơ sở của mạng đảo và vùng Brillouin thứ nhất của graphene [86].

graphene được cho bởi

$$H = E_a \sum_i a_i^+ a_i + E_b \sum_i b_i^+ b_i - t \sum_{\langle i,j \rangle} a_i^+ b_j - t \sum_{\langle i,j \rangle} b_i^+ a_j, \quad (3.1)$$

trong đó $\langle i, j \rangle$ chỉ các lân cận gần nhất, a_i và a_i^+ là các toán tử hủy và sinh. Đối với graphene thuần, $E_a = E_b = 0$. Ba vectơ lân cận gần nhất là $\boldsymbol{\delta}_1 = (1, \sqrt{3})a/2$, $\boldsymbol{\delta}_2 = (1, -\sqrt{3})a/2$, và $\boldsymbol{\delta}_3 = (-1, 0)a$. Hamiltonian có thể được viết lại như sau

$$\begin{aligned} H = & -t \sum_i a_{\mathbf{r}_i}^+ b_{\mathbf{r}_i + \boldsymbol{\delta}_1} - t \sum_i a_{\mathbf{r}_i}^+ b_{\mathbf{r}_i + \boldsymbol{\delta}_2} - t \sum_i a_{\mathbf{r}_i}^+ b_{\mathbf{r}_i + \boldsymbol{\delta}_3} \\ & - t \sum_i b_{\mathbf{r}_i}^+ a_{\mathbf{r}_i + \boldsymbol{\delta}_1} - t \sum_i b_{\mathbf{r}_i}^+ a_{\mathbf{r}_i + \boldsymbol{\delta}_2} - t \sum_i b_{\mathbf{r}_i}^+ a_{\mathbf{r}_i + \boldsymbol{\delta}_3}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

trong đó $t = 2.7$ eV là thế năng tương tác giữa 2 nguyên tử cacbon gần nhất. Chú ý rằng $\sum_i a_{\mathbf{r}_i}^+ b_{\mathbf{r}_i + \delta_1} = \sum_k a_k^+ b_k e^{-i\mathbf{k}\delta_1}$.

Làm tương tự với các số hạng khác, Hamiltonian có thể được viết lại như sau

$$H = \sum_k \begin{pmatrix} a_k^+ & b_k^+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & H_{12}(\mathbf{k}) \\ H_{21}(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \end{pmatrix}, \quad (3.3)$$

ở đó, $H_{12}(\mathbf{k}) = -t(e^{-i\mathbf{k}\delta_1} + e^{-i\mathbf{k}\delta_2} + e^{-i\mathbf{k}\delta_3})$ và $H_{21}(\mathbf{k}) = -t(e^{i\mathbf{k}\delta_1} + e^{i\mathbf{k}\delta_2} + e^{i\mathbf{k}\delta_3})$.

Hamiltonian cho các vùng năng lượng của graphene

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})}, \quad (3.4)$$

trong đó,

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos \sqrt{3} k_y a + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a \right) \cos \left(\frac{3k_x a}{2} \right). \quad (3.5)$$

Tại các điểm $\mathbf{K} = (2\pi\sqrt{3}, 2\pi)/3\sqrt{3}a$ và $\mathbf{K}' = (2\pi\sqrt{3}, -2\pi)/3\sqrt{3}a$, $E_{\pm} = 0$. Gần điểm K , $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$ với \mathbf{q} tương đối nhỏ, năng lượng của electron có thể được tính bởi

$$E_{\pm} = \pm \frac{3t}{2} q a. \quad (3.6)$$

Hamiltonian quanh điểm K có thể được viết lại bởi

$$H(\mathbf{q}) = \frac{3ta}{2} \begin{pmatrix} 0 & q_x - iq_y \\ q_x + iq_y & 0 \end{pmatrix} = v_F \hbar \boldsymbol{\sigma} \mathbf{q}, \quad (3.7)$$

trong đó, $v_F = 3ta/2\hbar = 10^6$ m/s là vận tốc Fermi, $\boldsymbol{\sigma}$ là các ma trận Pauli, và \hbar là hằng số Planck rút gọn.

3.1.2 Độ dẫn quang của graphene

Mật độ electron của trạng thái $|\Psi_n\rangle$ được cho bởi

$$\rho = |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|, \quad (3.8)$$

và thỏa mãn

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\rho, H]. \quad (3.9)$$

Từ phương trình (3.9), thăng giáng mật độ electron gây ra bởi một trường ngoài có thể được xác định bởi

$$-i\hbar\delta\dot{\rho} = [\delta\rho, H] + [\rho, \delta H]. \quad (3.10)$$

Giả sử rằng $\rho \sim e^{-i\omega t}$, phương trình trên có thể được viết lại như sau $\hbar\omega\delta\rho = [\delta\rho, H] + [\rho, \delta H]$. Từ đây,

$$\begin{aligned} -\hbar\omega \langle k | \delta\rho | k + q \rangle &= \langle k | [\delta\rho, H] | k + q \rangle + \langle k | [\rho, \delta H] | k + q \rangle \\ &= (E_{k+q} - E_k) \langle k | \delta\rho | k + q \rangle \\ &+ (f(E_k) - f(E_{k+q})) \langle k | \delta H | k + q \rangle, \end{aligned} \quad (3.11)$$

trong đó, $f(E)$ là hàm phân bố Fermi. Kết quả thu được

$$\langle k | \delta\rho | k + q \rangle = \frac{f(E_k) - f(E_{k+q})}{E_k - E_{k+q} - \hbar\omega} \langle k | \delta H | k + q \rangle, \quad (3.12)$$

Do trường ngoài, mật độ electron bị thăng giáng và các electron chuyển động dọc theo chiều của trường. Dòng điện có thể được tính bởi

$$\langle \delta j \rangle = Tr(\delta\rho j) = \sum_{k,q} \langle k | \delta\rho | k + q \rangle \langle k + q | j | k \rangle. \quad (3.13)$$

Không mất tính tổng quát, giả sử rằng trường điện dọc theo trục x . Kết hợp phương trình (3.13) với phương trình (3.12), dòng điện được viết lại như sau

$$\langle \delta j_x \rangle = \sum_{k,q} \frac{f(E_k) - f(E_{k+q})}{E_k - E_{k+q} - \hbar\omega} \langle k | \delta H | k + q \rangle \langle k + q | j_x | k \rangle, \quad (3.14)$$

trong đó, $\delta H = -eEx$, e là điện tích của electron, E là điện trường, và dòng điện $j_x = -ev_x = -(e/\hbar)\partial H/\partial k_x = -ev_F\sigma_x$. Với $v_x = [H, x]/(i\hbar)$.

$$\langle k | v_x | k + q \rangle = \frac{E_k - E_{k+q}}{i\hbar} \langle k | x | k + q \rangle, \quad (3.15)$$

Thế phương trình (3.15) vào phương trình (3.14), độ dẫn của graphene trở thành

$$\begin{aligned}\sigma(\omega) &= \sum_{k,q} \frac{f(E_k) - f(E_{k+q})}{E_k - E_{k+q} - \hbar\omega} \frac{ie^2\hbar}{E_k - E_{k+q}} |\langle k | v_x | k+q \rangle|^2 \\ &= \sigma_{intra}(\omega) + \sigma_{inter}(\omega).\end{aligned}\quad (3.16)$$

Với các chuyển dịch trong cùng vùng (intraband transition), các electron di chuyển trong một dải. Vì vậy, $|E_k - E_{k+q}| \ll k_B T$. Độ dẫn do các electron dịch chuyển trong cùng một vùng có thể được cho bởi

$$\sigma_{intra}(\omega) = -\frac{2ie^2\hbar}{\hbar\omega} \sum_{k,q} \frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} |\langle k | v_x | k+q \rangle|^2, \quad (3.17)$$

trong đó, thừa số 2 được đưa vào như là độ suy biến của năng lượng do spin up và down. Chú ý rằng $v_x = v_F \sigma_x$.

$$\begin{aligned}|k\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\phi_k} \\ 1 \end{pmatrix}, \\ \langle k | v_x | k+q \rangle &= \frac{v_F}{2} (e^{-i\phi_k} + e^{i\phi_{k+q}}), \\ |\langle k | v_x | k+q \rangle|^2 &= v_F^2.\end{aligned}\quad (3.18)$$

Để thu được phương trình (3.18), hai dải năng lượng E_k và E_{k+q} được cho rằng là đủ gần để có các pha tương tự giữa hai dải ($\phi_{k+q} - \phi_k \approx 0$). Chúng ta cũng có thể đưa vào tham số tắt dần trong độ dẫn graphene để xem xét quá trình tắt dần của chuyển động electron trong graphene. Độ dẫn quang trong cùng một vùng được biểu diễn bởi [93, 94]

$$\sigma_{intra}(\omega) = \frac{2ie^2 k_B T}{\pi \hbar^2 (\omega + i\Gamma)} \ln \left[2 \cosh \left(\frac{E_F}{k_B T} \right) \right], \quad (3.19)$$

ở đó, E_F là thế hóa học của graphene và k_B là hằng số Boltzmann.

Đối với graphene thuần, $E_F = 0$. Tuy nhiên, khi có sự xuất hiện của trường ngoài hoặc pha tạp (doping), E_F là khác không và có thể dương hoặc âm [95].

Độ dẫn liên vùng (interband conductivity) được gây ra bởi chuyển dịch electron giữa hai vùng. Vì vậy, $|E_k - E_{k+q}| \gg k_B T$. Để tính độ dẫn liên vùng phương trình (3.16) được mở rộng

$$\begin{aligned}\sigma_{inter}(\omega) &= \sum_{k,q} \frac{f(E_k) - f(E_{k+q})}{E_k - E_{k+q} - \hbar\omega} \frac{ie^2\hbar}{E_k - E_{k+q}} |\langle k | v_x | k+q \rangle|^2 \\ &= \int_0^\infty \frac{v_F^2 k dk d\phi_k}{\pi^2} \frac{f(E) - f(-E)}{4E^2 - (\hbar\omega)^2} \frac{ie^2\hbar^2\omega}{E} \\ &\times |\langle k | \sigma_x | k+q \rangle|^2,\end{aligned}\quad (3.20)$$

trong đó, thừa số 4 là do sự suy biến của hai trạng thái spin và hai thung lũng (two valleys).

$$\begin{aligned}|k\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\phi_k} \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |k+q\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -e^{i\phi_k} \\ 1 \end{pmatrix}, \\ \langle k | \sigma_x | k+q \rangle &= \frac{1}{2} (e^{-i\phi_k} - e^{i\phi_k}), \\ |\langle k | \sigma_x | k+q \rangle|^2 &= \frac{1 - \cos \phi_k}{2}.\end{aligned}\quad (3.21)$$

Bây giờ, chúng ta dễ dàng thấy rằng $\int_0^{2\pi} |\langle k | \sigma_x | k+q \rangle|^2 d\phi_k = \pi$.

Kết hợp hai phương trình (3.20) và (3.21), chúng ta thu được biểu thức độ dẫn liên vùng được viết dưới dạng

$$\sigma_{inter}(\omega) = \frac{ie^2\omega}{\pi} \int_0^\infty dE \frac{f(E) - f(-E)}{4E^2 - (\hbar\omega)^2}.\quad (3.22)$$

Nếu ảnh hưởng của quá trình tắt dần được xét đến trong các tính toán, $\omega \rightarrow \omega + i\Gamma$, khi đó độ dẫn liên vùng có thể được viết lại bởi

$$\sigma_{inter}(\omega) = \frac{ie^2(\omega + i\Gamma)}{\pi} \int_0^\infty dE \frac{f(E) - f(-E)}{4E^2 - \hbar^2(\omega + i\Gamma)^2}.\quad (3.23)$$

Sử dụng định nghĩa hàm Delta Dirac và ở giới hạn $\Gamma \rightarrow 0$ hoặc E rất

lớn, phần thực của độ dẫn liên vùng trở thành

$$\begin{aligned} \text{Re } \sigma_{inter}(\omega) &= -\frac{e^2}{2\hbar} \int_0^\infty dE [f(E) - f(-E)] \\ &\times (\delta(2E - \hbar\omega) + \delta(2E + \hbar\omega)), \\ &= \frac{e^2}{4\hbar} \frac{\sinh(\hbar\omega/2k_B T)}{\cosh(\hbar\omega/2k_B T) + \cosh(E_F/2k_B T)}, \end{aligned} \quad (3.24)$$

Ở giới hạn $E \gg k_B T$ hoặc giới hạn nhiệt độ cực thấp, $\tanh(\hbar\omega/4k_B T) \approx 1$. Khi đó, $\text{Re } \sigma_{inter}(\omega) = \sigma_0 = e^2/4\hbar$ là độ dẫn tổng quát của graphene được đo trong tài liệu [93]. Kết quả thực nghiệm trong tài liệu [93] và các tính toán lý thuyết của chúng tôi đề xuất rằng phần ảo của độ dẫn liên vùng có thể được bỏ qua trong giới hạn đang xét.

Đối với nghiên cứu các tính chất quang học của graphene có khe năng lượng, Hamiltonian Dirac được biểu diễn bởi

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \Delta & v_F \hbar (k_x - ik_y) \\ v_F \hbar (k_x + ik_y) & -\Delta \end{pmatrix}, \quad (3.25)$$

ở đó, 2Δ là khe năng lượng giữa hai dải. Các trị riêng của Hamiltonian này cho ta các giá trị năng lượng của graphene có khe năng lượng $E_\pm = \pm \sqrt{\Delta^2 + v_F^2 \hbar^2 k^2}$.

$$\begin{aligned} |k\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sqrt{(E + \Delta)/E} \\ \sqrt{(E - \Delta)/E} e^{i\phi_k} \end{pmatrix}, \\ |k + q\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -\sqrt{(E - \Delta)/E} e^{i\phi_k} \\ \sqrt{(E + \Delta)/E} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Sử dụng cùng cách tiếp cận cho tính toán độ dẫn quang của graphene thuần, độ dẫn liên vùng và trong cùng một vùng của graphene có vùng cấm (gapped graphene) có thể được thu được [95]

$$\begin{aligned} \sigma_{intra} &= \frac{ie^2/\pi\hbar^2}{\omega + i\tau^{-1}} \int_\Delta^\infty dE \left(1 + \frac{\Delta^2}{E^2}\right) [f(E) + 1 - f(-E)] \\ \sigma_{inter} &= \frac{ie^2\omega}{\pi} \int_\Delta^\infty dE \left(1 + \frac{\Delta^2}{E^2}\right) \frac{f(E) - f(-E)}{4E^2 - \hbar^2(\omega + i\Gamma)^2}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Trong tất cả các tính toán cho độ dẫn graphene, chúng tôi sử dụng bộ tham số $\tau = 20 \times 10^{-14}$ s và $\Gamma = 0.01$ eV. Thế hóa học của graphene có thể điều khiển được bằng cách đặt vào một điện trường E_d [96]

$$\frac{\pi\varepsilon_0\hbar^2v_F^2}{e}E_d = \int_0^\infty E[f(E) - f(E + 2E_c)]dE, \quad (3.28)$$

trong đó, ε_0 là hằng số điện môi chân không. Phương trình (3.28) cho một cách tương ứng thế hóa học $E_F = 0.2, 0.5$ và 1 eV ứng với điện trường $E_d = 0.33, 1.918$ và 7.25 V/nm. Những biên độ của điện trường lớn hơn 5 kV/cm đã được chứng minh là gây ra các hiệu ứng quang phi tuyến trong graphene [97]. Đáp ứng phi tuyến đã được tìm thấy có vai trò quan trọng hơn số hạng tuyến tính trong độ dẫn quang. Trong tính toán của chúng tôi và các nghiên cứu trước đây [96], chúng tôi giả sử rằng sự biến đổi của E_F chủ yếu là do pha tạp hóa học và do đó các tính toán sử dụng đáp ứng quang tuyến tính vẫn còn hiệu lực.

3.2 Hấp thụ quang học của graphene

Để đánh giá sự hấp thụ của graphene, chúng ta phải biết hệ số phản xạ và truyền qua của graphene trên bề mặt nền bán vô hạn. Các hệ số này được cho [98, 99]

$$\begin{aligned} r_{TE} &= \frac{k_1 - k_2 - \mu_0\sigma(\omega)\omega}{k_1 + k_2 + \mu_0\sigma(\omega)\omega}, \\ t_{TE} &= \frac{2k_1}{k_1 + k_2 + \mu_0\sigma(\omega)\omega}, \\ r_{TM} &= \frac{\varepsilon_2k_1 - \varepsilon_1k_2 + \sigma(\omega)k_1k_2/\varepsilon_0\omega}{\varepsilon_2k_1 + \varepsilon_1k_2 + \sigma(\omega)k_1k_2/\varepsilon_0\omega}, \\ t_{TM} &= \frac{2\varepsilon_1k_2}{\varepsilon_2k_1 + \varepsilon_1k_2 + \sigma(\omega)k_1k_2/\varepsilon_0\omega}, \end{aligned} \quad (3.29)$$

trong đó, TM và TE kí hiệu tương ứng cho các mode từ và điện ngang, μ_0 là độ từ thẩm chân không. $k_m = \sqrt{\varepsilon_m\omega^2/c^2 - k_{\parallel}^2}$, k_{\parallel} là thành phần của vecto

sóng song song với bề mặt, ε_m là hàm điện môi của môi trường m . Ánh sáng đến từ môi trường 1, một phần truyền qua môi trường 2 và một phần phản xạ quay trở lại môi trường 1. Khi ánh sáng tới vuông góc với bề mặt, $k_{\parallel} = 0$

$$\begin{aligned} r_{TE} &= -r_{TM} = r = \frac{\sqrt{\varepsilon_1} - \sqrt{\varepsilon_2} - \pi\alpha g(\omega)}{\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2} + \pi\alpha g(\omega)}, \\ t_{TE} &= t_{TM} = t = \frac{2\sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2} + \pi\alpha g(\omega)}, \end{aligned} \quad (3.30)$$

ở đó, $\alpha = 1/137$ là hằng số vi cấu trúc và $g(\omega) = \sigma(\omega)/\sigma_0$. Cường độ của ánh sáng tới và truyền qua tương ứng là $I_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}}|E_0|^2\text{Re}(\varepsilon_1)$ và $I_t = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}}|E_t|^2\text{Re}(\varepsilon_2)$. E_0 và E_t là biên độ của trường điện tới và truyền qua. Khi đó, độ hấp thụ của graphene có thể được tính bởi

$$A = 1 - |r|^2 - \text{Re}\left(\frac{\sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_1}}\right)|t|^2. \quad (3.31)$$

Đối với chất nền (substrate) là vàng, hàm điện môi được lấy mẫu bởi mô hình Drude [96, 99]

$$\varepsilon_{Au}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (3.32)$$

trong đó, $\omega_p = 9.01$ eV là tần số plasma của vàng, và $\gamma = 0.035$ eV là hệ số tắt dần.

Đối với đế bằng silica, hàm điện môi được cho bởi [100]

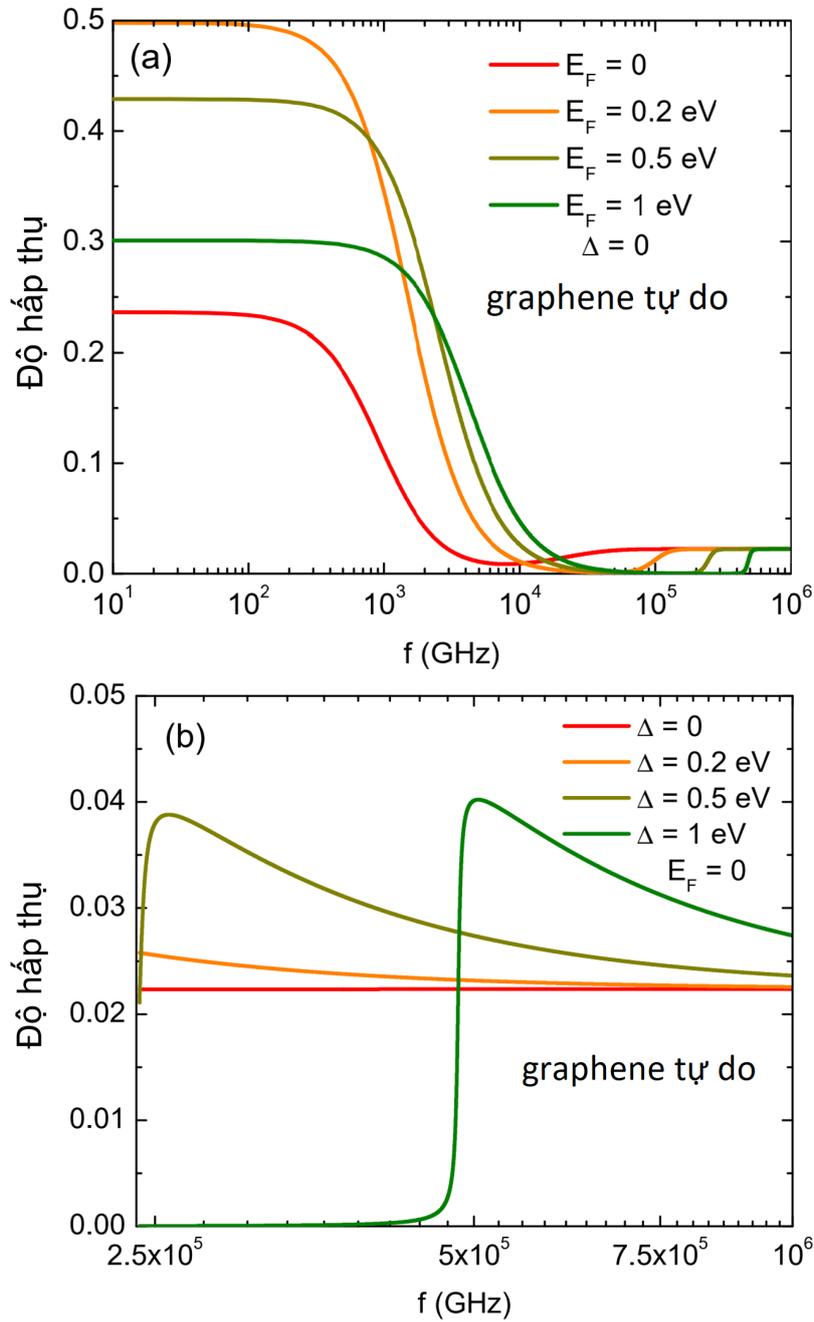
$$\varepsilon_{SiO_2}(\omega) = \varepsilon_{\infty} \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2 - i\gamma_0}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma_0}, \quad (3.33)$$

ở đó, $\varepsilon_{\infty} = 1.843$, $\omega_{LO} = 0.154$ eV, $\omega_{TO} = 0.132$ eV, và $\gamma_0 = 7.64$ meV.

3.3 Kết quả tính số và thảo luận

3.3.1 Phổ hấp thụ của graphene tự do

Hình 3.2 biểu diễn phổ hấp thụ của graphene tự do (graphene không bị chịu ảnh hưởng của chất nền) với các giá trị của thế hóa học và năng lượng



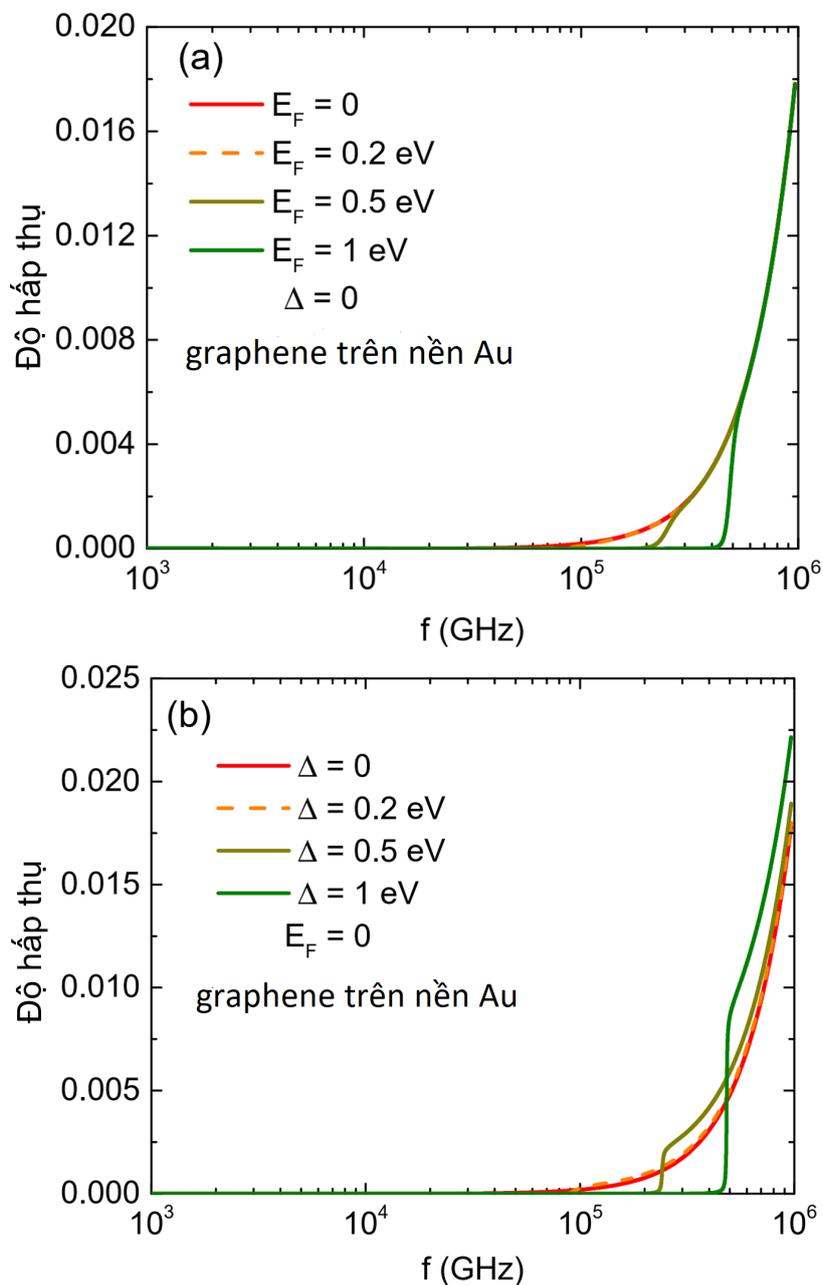
Hình 3.2: Phổ hấp thụ vuông góc của graphene tự do với (a) các năng lượng Fermi khác nhau khi $\Delta = 0$, và (b) các giá trị năng lượng vùng cấm khác nhau ở $E_F = 0$.

vùng cấm khác nhau. Biểu thức giải tích trong các phần trước đó chỉ ra sự phụ thuộc mạnh của sự hấp thụ vào độ dẫn quang của graphene. Do đó, sự chuyển tiếp trong cùng vùng và giữa các vùng tương ứng với sự hấp thụ của graphene ở chế độ năng lượng thấp và cao. Trong vùng ánh sáng nhìn thấy, các kết quả của chúng tôi phù hợp tốt với các kết quả thu được bởi [93] với $\sigma(\omega) = \sigma_0$, $A \approx \pi\alpha \approx 2.3\%$ và $T \approx 97.7\%$. Graphene là trong suốt gần như tuyệt đối trong không khí. Trong dải tần số GHz-THz $\omega \ll \Gamma$, khi đó ω trong mẫu số của phương trình (3.19) có thể được bỏ qua. Điều này cho thấy rằng $\sigma(\omega)$ và sự hấp thụ vẫn không đổi và có thể được tăng cường đáng kể bằng cách tăng E_F . Điều thú vị là, khoảng 50% quang năng của ánh sáng tới có thể được hấp thụ bởi graphene khi $E_F = 1$ eV.

Sự có mặt của khe năng lượng mở ra một vùng cấm chuyển dịch electron ở năng lượng $0 \leq \hbar\omega \leq 2\Delta$. Do đó, khe năng lượng lớn ngăn cản chuyển dịch trong cùng dải năng lượng. Như có thể thấy trong hình 3.2b, sự hấp thụ của graphene trong vùng THz gần bằng 0 và chỉ được đóng góp bởi độ dẫn liên vùng.

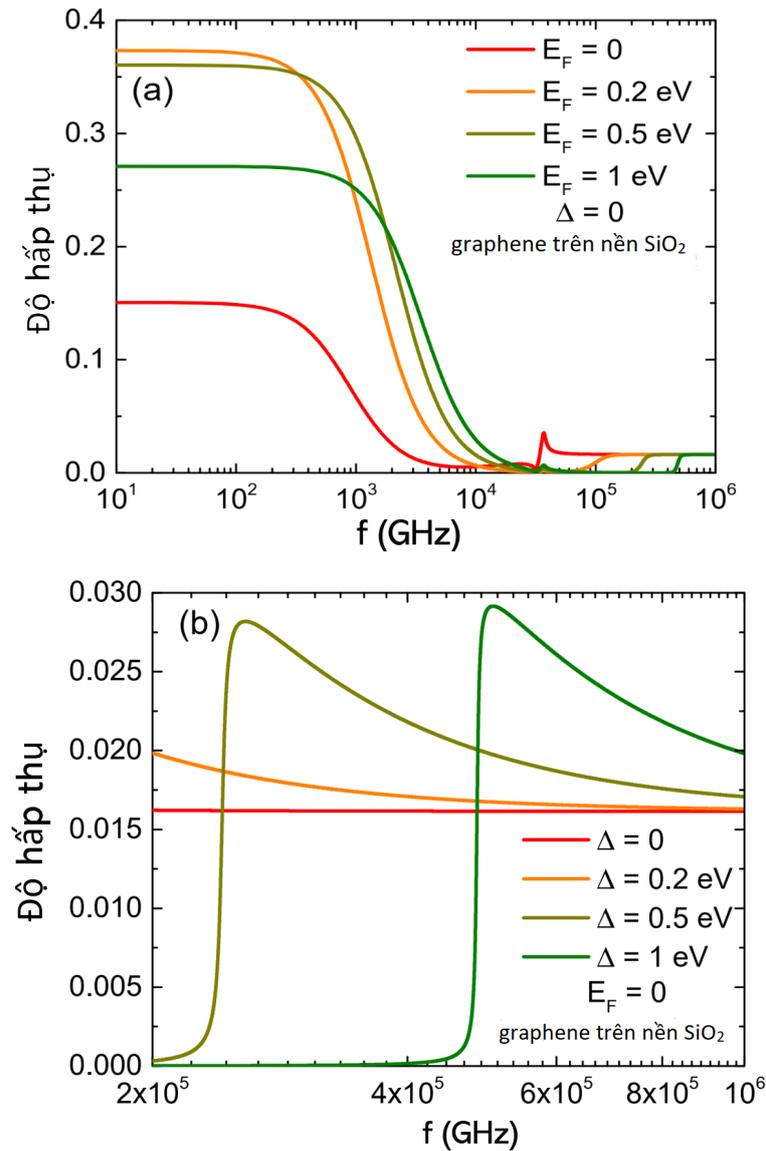
3.3.2 Phổ hấp thụ của graphene trên đế khối

Trong thực tế, graphene được tích hợp trên một chất nền. Vì vậy, nghiên cứu ảnh hưởng của chất nền lên tính chất quang học của graphene là một chìa khóa quan trọng để thiết kế các thiết bị quang học thế hệ tiếp theo dựa trên graphene. Có thể thấy, trong hình 3.3, sự hấp thụ graphene trên nền vàng bán vô hạn trong không khí, các electron tự do trên bề mặt vàng hấp thụ và tái phát ra các photon tới. Kết quả này cho thấy graphene thuần có độ hấp thụ cao hơn graphene trên đế vàng. $|r| \approx 1$ ở tần số thấp vì $\varepsilon_2(\omega) \rightarrow \infty$, trong khi $\varepsilon_1(\omega) = 1$ và $g(\omega)$ là các giá trị hữu hạn. Năng lượng quang toàn phần được phản xạ do sự hiện diện của vàng. Các đặc tính vẫn giữ nguyên bất kể sự biến thiên của năng lượng vùng cấm và mức năng lượng Fermi. Phát hiện này cũng giải thích tại sao tương tác van der Waals/Casimir giữa



Hình 3.3: Phổ hấp thụ vuông góc của graphene đơn lớp trên nền vàng với (a) các năng lượng Fermi khác nhau khi $\Delta = 0$, và (b) các giá trị năng lượng vùng cấm khác nhau ở $E_F = 0$.

hai vật liệu kim loại phẳng có và không có graphene phủ lên trên đều giống nhau [99]. Chú ý rằng lực tương tác này dựa trên sự phản xạ của trường điện từ trong không gian phân cách hai vật thể. Kết quả là, các đặc tính plasmon của graphene không thể được khai thác khi các chất nền là kim loại.



Hình 3.4: Phổ hấp thụ vuông góc của graphene đơn lớp trên nền SiO₂ với (a) các năng lượng Fermi khác nhau khi $\Delta = 0$, và (b) các giá trị năng lượng vùng cấm khác nhau ở $E_F = 0$.

Hình 3.4 trình bày tiết diện hấp thụ của một tấm graphene trên nền silica. Chất nền silica đã được sử dụng rộng rãi để hỗ trợ các tấm graphene

trong nhiều thí nghiệm và thiết bị. Graphene trên nền SiO₂ hấp thụ năng lượng điện từ ít hơn nhưng khoảng hấp thụ dao động từ 15 % đến 37 % khi E_F và Δ tiệm cận 0. Một lưu ý rằng năng lượng vùng cấm khác không gây ra sự giảm hấp thụ đáng kể ở năng lượng thấp. Giảm Δ nhiều nhất có thể để tối đa hóa đặc tính của plasmon trong graphene.

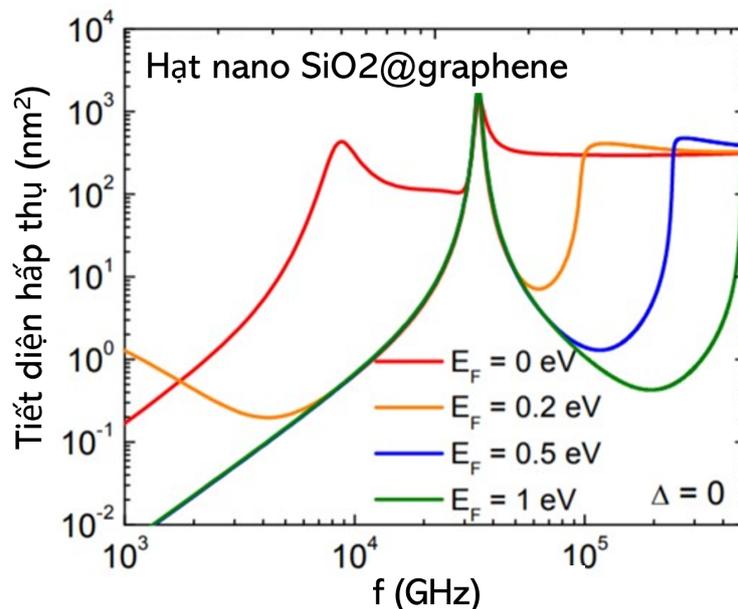
3.3.3 Phổ hấp thụ của hạt nano SiO₂ được bọc graphene

Các cấu trúc nano có đặc tính plasmonic mạnh hơn so với bản sao khối của chúng do hiệu ứng giam cầm lượng tử. Các tính toán lý thuyết trên cho thấy các đặc tính plasmon của các linh kiện nano silica tích hợp graphene có thể mang tới các tính chất thú vị hơn. Gần đây, các hạt nano điện môi được bọc graphene với kích thước hạt nano từ 16 nm đến 100 nm đã được tổng hợp và nghiên cứu chuyên sâu [101, 102] cho nhiều ứng dụng. Tiết diện hấp thụ A_{abs} của hạt nano SiO₂ được bọc graphene với bán kính R , được cho bởi lý thuyết Mie [103]

$$\begin{aligned}
a_l &= \frac{\Psi_l(x_m)\Psi'_l(x_p) - \frac{n_p}{n_m}\Psi'_l(x_m)\Psi_l(x_p) - i\sigma\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0\varepsilon_m}}\Psi'_l(x_m)\Psi'_l(x_p)}{\xi_l(x_m)\Psi'_l(x_p) - \frac{n_p}{n_m}\xi'_l(x_m)\Psi_l(x_p) - i\sigma\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0\varepsilon_m}}\xi_l(x_m)\Psi_l(x_p)}, \\
b_l &= \frac{n_p}{n_m} \frac{\Psi_l(x_m)\Psi'_l(x_p) - \Psi'_l(x_m)\Psi_l(x_p) - i\sigma\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0\varepsilon_m}}\Psi'_l(x_m)\Psi'_l(x_p)}{\frac{n_p}{n_m}\xi_l(x_m)\Psi'_l(x_p) - \xi'_l(x_m)\Psi_l(x_p) - i\sigma\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0\varepsilon_m}}\xi_l(x_m)\Psi_l(x_p)}, \\
A_{abs} &= \frac{\lambda^2}{2\pi\varepsilon_m} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \left(Re(a_l + b_l) - |a_l|^2 - |b_l|^2 \right), \quad (3.34)
\end{aligned}$$

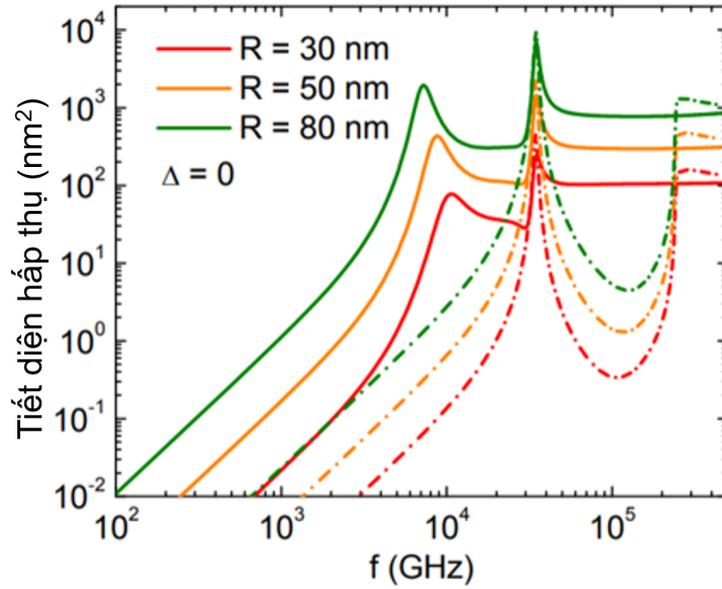
trong đó, $n_p = \sqrt{\varepsilon_{SiO_2}}$ là hệ số khúc xạ phức của hạt nano, $n_m = \sqrt{\varepsilon_m} = 1$ là chiết suất của chân không, $x_m = \frac{2\pi n_m R}{\lambda}$, $x_p = \frac{2\pi n_p R}{\lambda}$, $\Psi_l(x) = x j_l(x)$ và $\xi_l(x) = x h_l^{(1)}(x)$ tương ứng là các hàm Riccati-Bessel và Riccati-Hankel, $j_l(x)$ là hàm Bessel cầu loại 1 và $h_l^{(1)}(x)$ là hàm cầu Hankel loại 1. Hình 3.5 biểu diễn tiết diện hấp thụ của một hạt nano SiO₂ bán kính 50nm được phủ graphene. Lý thuyết Mie đã được sử dụng để thu được các phỏng đoán

về tính toán lý thuyết phù hợp tốt với các kết quả thực nghiệm [103, 104]. Những tính toán đầy đủ của phương trình (3.34) đã được hợp thức hóa cho mọi kích thước của hạt nano và dải bước sóng. Khi $\lambda \gg R$ và $\sigma = 0$, tiết diện hấp thụ có thể được tính toán sử dụng gần đúng giả tĩnh, trong tính toán đó chỉ số hạng $l = 1$ là quan trọng. Dễ dàng nhận thấy rằng hai cộng hưởng plasmon của hạt nano SiO₂ bọc graphene nằm trong miền tin cậy của lý thuyết nhưng độ dẫn quang học khác không của lớp graphene trên bề mặt hạt nano dẫn đến sự thất bại của gần đúng. Hai đỉnh trong phổ được quy cho sự chuyển dịch của các electron trong graphene và tần số của các phonon quang dọc và ngang của SiO₂. Vị trí của cộng hưởng đầu tiên rất nhạy với E_F và kích thước của hạt nano. Sự tăng thế hóa học làm suy yếu sự đóng góp của graphene đối với phổ hấp thụ. Những tiến bộ công nghệ đã cho phép đo chính xác kích thước của hạt nano. Điều thú vị là sự chênh lệch độ hấp thụ giữa hai cực đại quang học là vào khoảng 1-2 bậc của độ lớn. Hiện tượng này bị đảo ngược trong các cấu trúc khối.



Hình 3.5: Phổ hấp thụ của hạt nano SiO₂ được bọc graphene có bán kính hạt $R = 50$ nm tương ứng với các mức Fermi khác nhau.

Sự phụ thuộc mạnh của phổ quang học vào kích thước hạt nano được



Hình 3.6: Phổ hấp thụ của hạt nano SiO₂ được bọc graphene có bán kính hạt lần lượt là $R = 30$ (đỏ), 50 (cam) và 80 nm (xanh lá cây) với các thế hóa học khác nhau. Các đường liền nét và đường đứt nét lần lượt tương ứng với $E_F = 0$ và 0.5 eV.

thể hiện trong hình 3.6. Vị trí của đỉnh cộng hưởng đầu tiên bị chuyển dịch xanh khi kích thước hạt tăng lên. Độ lớn của các đỉnh cộng hưởng plasmon giảm một cách đáng kể khi bán kính giảm. Vị trí của đỉnh cộng hưởng thứ 2 giữ không đổi khi thay đổi bán kính của hạt nano và E_F của graphene vì nó chỉ phụ thuộc vào tính chất phonon của silica. Mặc dù hình 3.4 cho thấy độ hấp thụ của chất nền SiO₂ phủ graphene ở tần số thấp ($\leq 10^3$ GHz) là lớn hơn đáng kể so với nó ở tần số cao hơn, kết quả tính số trong hình 3.6 chỉ ra rằng các hiệu ứng hình học làm giảm bớt sự hấp thụ mạnh ở tần số thấp. Do đó, các hạt nano Silica @ graphene khai thác nhiều hơn ở bức xạ tần số cao hơn so với ở bức xạ tần số thấp hơn.

Một số điểm đặc biệt của phổ hấp thụ trong hình 3.5 có thể được khai thác để thiết kế các thiết bị chuyển đổi năng lượng của bức xạ GHz-THz thành năng lượng điện. Kết nối sóng GHz-THz với các cấu trúc graphene dẫn đến việc làm nóng cục bộ. Dây các hạt nano graphene này có thể được thiết kế để được chiếu sáng bởi dải THz. Nhiệt độ của các hạt này tăng lên và dẫn

đến sự truyền electron nếu chúng được nối với đất. Một ý tưởng tương tự đã được tiến hành thực nghiệm trong một nghiên cứu trước đó [105]. Sheldon và các cộng sự đã chỉ ra rằng các cấu trúc nano kim loại có thể chuyển đổi năng lượng ánh sáng nhìn thấy thành một điện thế. Điện thế điện-plasmon nằm trong khoảng từ 10 đến 100 mV. Do đó, các hệ được đề xuất của chúng tôi có thể có khả năng thu được các hiệu ứng điện-plasmon lớn, có ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

3.4 Kết luận

Trong chương này, chúng tôi đã nghiên cứu phổ hấp thụ của các hệ có chứa graphene. Graphene là khá trong suốt khi nó được đặt trên nền vàng vì chất nền kim loại phản xạ hầu hết năng lượng sóng điện từ. Chất nền silica cho phép khoảng 15 % đến 37 % năng lượng sóng tới bị hấp thụ trên graphene. Sự thay đổi của năng lượng bị hấp thụ phụ thuộc vào năng lượng Fermi và năng lượng vùng cấm của graphene. Sự hấp thụ mạnh của graphene trong dải tần số GHz-THz có thể bị triệt tiêu bằng cách tăng độ rộng khe năng lượng. Các tính chất plasmonic trong cấu trúc nano được chứng minh là lớn hơn nhiều so với các cấu trúc khối cùng loại. Hai đỉnh trong phổ hấp thụ của hạt nano SiO₂ bọc graphene có thể được sử dụng để tạo ra các bộ chuyển đổi năng lượng sử dụng hiệu ứng plasmon-điện.

Chương 4

Quá trình tăng nhiệt của hệ phức hợp graphene dựa trên tính chất plasmonic

Trong chương 3 chúng tôi đã trình bày và đưa ra các kết quả nghiên cứu cho tính chất plasmonic của một số cấu trúc nano phức hợp dựa trên graphene. Tuy nhiên, hiệu ứng quang nhiệt của các cấu trúc nano phức hợp chứa graphene vẫn chưa được nghiên cứu. Để nghiên cứu vấn đề này, chúng tôi sẽ trình bày phương pháp tính toán lý thuyết cho quá trình tăng nhiệt plasmonic của hệ phức hợp graphene đa lớp bao gồm một mạng ô vuông của các đĩa graphene đặt trên lớp điện môi mỏng nằm trên đế silicon dưới tác dụng của laser hồng ngoại. Phổ quang học và các đỉnh cộng hưởng phụ thuộc rất mạnh vào cấu trúc của hệ cũng như số lớp graphene trên một ô mạng. Dưới tác dụng của laser hồng ngoại, các đĩa graphene hấp thụ quang năng và giam cầm sóng điện từ, vì vậy mà nhiệt độ trong hệ tăng lên rất nhiều so với trường hợp không có graphene. Mô hình của chúng tôi tính toán được phân bố nhiệt của hệ ở trạng thái ổn định. Ngoài ra, các công thức giải tích mà chúng tôi đưa ra cho thấy mối tương quan chặt chẽ giữa cường độ chiếu sáng, độ rộng vùng chiếu, và độ dẫn nhiệt của lớp điện môi. Để

minh chứng cho tính ứng dụng của mô hình lý thuyết của mình, chúng tôi có so sánh các kết quả tính toán thu được bởi mô hình này và cho những dự đoán khá trùng khớp. Kết quả nghiên cứu trình bày trong chương này đã được đăng trên tạp chí *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters* là tạp chí ISI có uy tín hạng Q1.

4.1 Giới thiệu

Như đã thảo luận ở các chương trước, hiệu ứng quang nhiệt được quan tâm rất nhiều do các ứng dụng trong việc tăng cường quá trình bay hơi dưới tác dụng ánh sáng mặt trời [107], lưu trữ dữ liệu quang học [108], điều trị ung thư [109, 110], tiêu diệt vi khuẩn [111], và làm lạnh các thiết bị [112]. Ánh sáng tới sẽ kích thích plasmon bề mặt của các vật liệu có tính kim loại trong các hệ quang nhiệt và bị giam cầm lại bên trong những cấu trúc này. Sự giam cầm sóng điện từ này chính là quá trình hấp thụ ánh sáng. Phần quang năng bị hấp thụ sẽ chuyển hóa thành nhiệt. Do đó, điều khiển được mật độ electron hay các cấu trúc plasmonic trong hệ sẽ tạo ra hấp thụ nhiệt cục bộ và kiểm soát dòng nhiệt độ theo ý muốn. Thông thường, các ứng dụng quang nhiệt sử dụng kim loại như vàng hay bạc vì chúng có mật độ electron tự do khá cao và chuyển hóa quang năng sang nhiệt năng tốt [113, 114]. Tuy nhiên, thời gian sống của plasmon trong những kim loại này lại có giới hạn vì vậy mà tuổi thọ thiết bị cũng như giam cầm quang học bị rút ngắn đi rất nhiều. Trong khi đó, graphene được biết đến như là vật liệu plasmonic tiềm năng [115–117], có thể giam cầm rất mạnh trường điện từ nhưng lại làm thất thoát rất ít năng lượng [118]. Tính chất quang và điện của graphene có thể thay đổi dễ dàng bằng việc doping, đặt vào trường ngoài, và tiêm vào các dòng điện [117]. Vì số electron tự do trong graphene là khá nhỏ nên các cộng hưởng plasmon được ghi nhận nhiều nhất trong vùng hồng ngoại (như đã trình bày trong chương 3) và điều này làm giảm đi những thất thoát nhiệt so với các kim loại thông thường. Do đó, các hệ

phức hợp có chứa graphene đang thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trên thế giới và nó cũng thể hiện được rất nhiều tính chất rất lý thú.

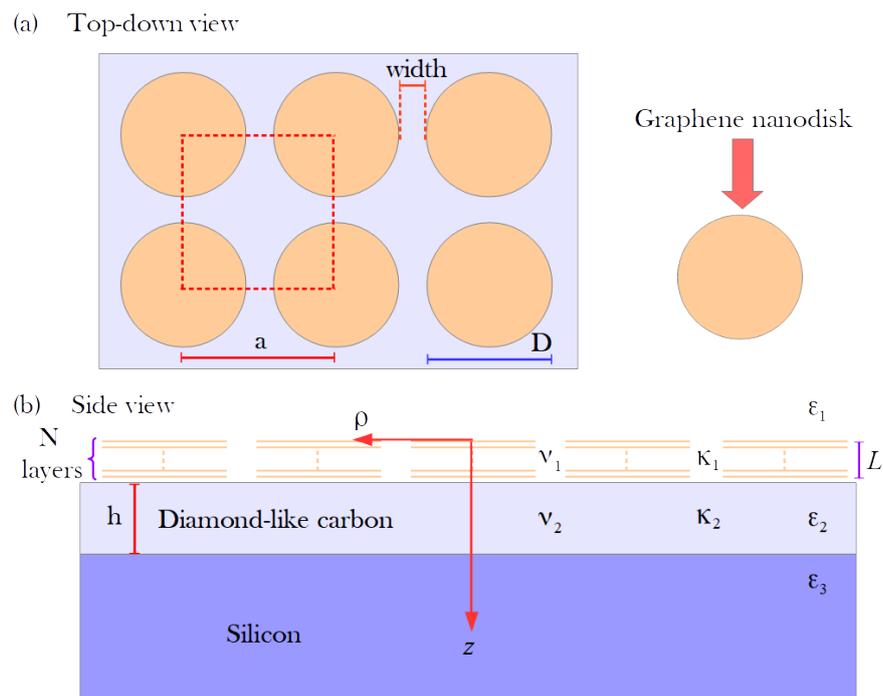
Có một số phương pháp hay dùng trong nghiên cứu tính chất của các thiết bị graphene. Trong khi tiến hành các thực nghiệm thì rất đắt đỏ và mô phỏng thì tốn rất nhiều thời gian mà tính chính xác cũng chưa thật sự rõ ràng, thì các phương pháp lý thuyết có thể tính hiệu quả và nhanh. Ngoài ra phương pháp tính lý thuyết giúp chúng ta hiểu được các cơ chế vật lý ẩn chứa đằng sau những thiết kế phức tạp của các thiết bị. Các kết quả tính lý thuyết này cũng có thể tạo ra một lượng cơ sở dữ liệu rất lớn để phục vụ cho nghiên cứu Machine Learning và Deep Learning. Vì vậy, việc tạo ra những mô hình lý thuyết hiệu quả cho chế tạo thiết bị trong thực tế cả về mặt kích thước và cấu hình là điều vô cùng cần thiết.

4.2 Tính chất plasmonic và phân bố nhiệt trong cấu trúc nano phức hợp chứa graphene

Trong phần này, chúng tôi sẽ đưa ra các tính toán lý thuyết cho tính chất plasmonic của cấu trúc nano chứa graphene và phân bố nhiệt độ trong hệ khi được chiếu sáng bởi đèn laser hồng ngoại. Hệ phức hợp mà chúng tôi nghiên cứu ở đây (như miêu tả trên hình 4.1) đã được chế tạo và công bố trong một bài báo trên tạp chí Nature Materials [115] năm 2018. Trong bài báo đó [115], các tác giả chế tạo hệ graphene phức hợp này để dùng cho ứng dụng cảm biến hồng ngoại. Những tính toán trong mô hình lý thuyết của chúng tôi cho phép đánh giá vai trò của graphene plasmon trong việc giam cầm quang năng và tạo ra phân bố nhiệt. Ngoài ra, chúng tôi cũng đưa ra những tính toán và phân tích cho ảnh hưởng của lớp điện môi lên những phân bố nhiệt này.

Như ta có thể nhìn trên hình 4.1, hệ phức hợp graphene của chúng tôi

gồm có một ô mạng hình vuông của các đĩa nano đặt trên lớp điện môi mỏng làm bằng vật liệu carbon gần với kim cương. Tất cả lại được đặt trên đế bằng silicon. Ô mạng vuông được đặc trưng bởi hằng số mạng $a = 270$ nm, kích thước của đĩa graphene $D = 210$ nm, và số lớp của graphene trên một đĩa N . Độ dày của lớp điện môi là $h = 60$ nm theo đúng thiết kế của bài báo Nature Materials [115]. Khi kích thước của các đĩa graphene rất nhỏ so



Hình 4.1: (a) Hệ graphene nhìn từ trên xuống và (b) nhìn theo mặt cắt ngang với các thông số cấu trúc.

với bước sóng của ánh sáng chiếu tới, chúng tôi sử dụng gần đúng giả tính kết hợp với mô hình lưỡng cực để đưa ra biểu thức giải tích cho độ phân cực của đĩa graphene [117, 119–121] như sau

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} D^3 \frac{\zeta^2}{-i\omega D \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2\sigma(\omega)} - \frac{1}{\eta}}, \quad (4.1)$$

ở đây, $\varepsilon_1 = 1$, $\varepsilon_2 = 6.25$, $\varepsilon_3 = 11.56$, ω là tần số, ζ và η là các tham số hình học được tính từ gần đúng bậc thấp nhất của mô hình lưỡng cực plasmon.

Biểu thức giải tích của ζ và η phụ thuộc vào cấu trúc hình học và độ dày của lớp graphene đã được đưa ra ở một nghiên cứu gần đây [120]. Trong gần đúng pha ngẫu nhiên với vectơ sóng song song bằng không, ở vùng tần số hồng ngoại, độ dẫn quang học của lớp graphene N lớp được tính bằng [117]

$$\sigma(\omega) = \frac{Ne^2i|E_F|}{\pi\hbar^2(\omega + i\tau^{-1})}, \quad (4.2)$$

trong đó, e là điện tích của electron, \hbar là hằng số Planck rút gọn, τ là thời gian suy thoái của điện tích, và E_F là thế hóa học. Ở đây, chúng tôi đã giả sử rằng ảnh hưởng của độ dẫn quang học theo phương thẳng đứng là rất nhỏ và có thể bỏ qua, độ dẫn theo mặt ngang đơn giản là sự chồng chập độ dẫn của từng lớp. Thông thường độ dẫn quang học $\sigma(\omega)$ chứa hai thành phần tương ứng với chuyển dịch của electron trong nội vùng (interband) hoặc liên vùng (intraband). Tuy nhiên, trong vùng hồng ngoại, độ dẫn do electron dịch chuyển trong cùng một vùng chiếm ưu thế hoàn toàn. Điều này đã được thể hiện và trình bày rõ ràng trong Chương 3.

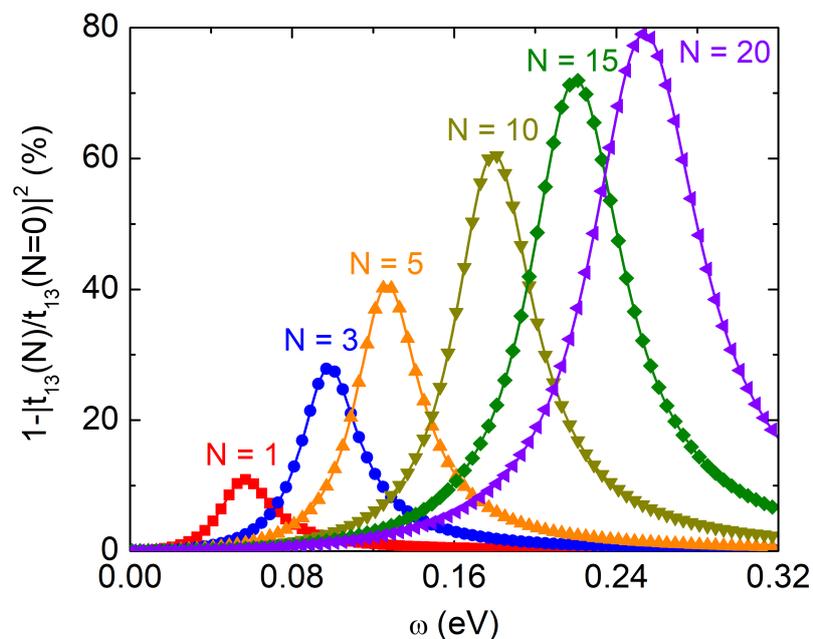
Hệ số phản xạ và truyền qua của cấu trúc nano dựa trên graphene là [117, 121]

$$\begin{aligned} t_{13} &= \frac{t_{12}t_{23}e^{i(\frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_2}h)}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2i(\frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_2}h)}}, \\ r_{13} &= \frac{r_{12} + r_{23}e^{2i(\frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_2}h)}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2i(\frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_2}h)}} \end{aligned} \quad (4.3)$$

trong đó,

$$\begin{aligned} r_0 &= \frac{\sqrt{\varepsilon_2} - \sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon_2} + \sqrt{\varepsilon_1}}, & t_0 &= \frac{2\sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon_2} + \sqrt{\varepsilon_1}}, \\ r_{12} &= r_0 - \frac{is(1 - r_0)}{\alpha^{-1} - \gamma}, & t_{12} &= t_0 + \frac{ist_0}{\alpha^{-1} - \gamma}, \\ r_{23} &= \frac{\sqrt{\varepsilon_3} - \sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_3} + \sqrt{\varepsilon_2}}, & t_{23} &= \frac{2\sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_3} + \sqrt{\varepsilon_2}}, \\ s &= \frac{4\pi}{a^2} \frac{\omega/c}{\sqrt{\varepsilon_2} + \sqrt{\varepsilon_1}}, & \gamma &\approx \frac{g}{a^3} \frac{2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} + is, \end{aligned} \quad (4.4)$$

ở đây, c là tốc độ của ánh sáng, $g \approx 4.52$ là tương tác lưỡng cực tổng cộng trên toàn mạng ô vuông, r_{pq} và t_{pq} là các hệ số phản xạ và truyền qua của các vật liệu 3D tại bề mặt phân cách khi trường điện từ đi từ môi trường p sang q . Từ đó, ta có thể tính được độ truyền qua $|t_{13}|^2 \equiv |t_{13}(N)|^2$ cho $N > 0$ và $N = 0$ tương ứng với hệ có và không có các đĩa graphene trên bề mặt. Đối với thực nghiệm, người ta đo phổ quang học dập tắt của hệ graphene này bằng độ lệch tương đối của độ truyền qua $1 - |t_{13}(N)|^2 / |t_{13}(N=0)|^2$. Cách tính này cho phép chúng ta đánh giá được khả năng giam cầm trường điện từ của graphene plasmons.



Hình 4.2: Kết quả tính toán lý thuyết của phổ dập tắt cho các hệ phức hợp graphene gồm một mạng ô vuông của các đĩa graphene đa lớp đặt trên lớp điện môi mỏng với $E_F = 0.45$ eV và $\hbar\tau^{-1} = 0.03$ eV, với số lớp graphene N khác nhau trên một đĩa.

Hình 4.2 biểu diễn phổ quang học dập tắt của hệ phức hợp graphene với số lớp graphene khác nhau trên một đĩa sử dụng phương trình (4.3) và (4.4). Kết quả tính số của chúng tôi đã cho thấy rằng đỉnh quang học của mạng

ô vuông các đĩa graphene 3 lớp ở khoảng 0.1 eV. Kết quả này hoàn toàn trùng khớp với kết quả thực nghiệm [115]. Sự tồn tại của graphene plasmon trên bề mặt lớp điện môi làm giảm độ truyền qua của trường điện từ xuyên qua các hệ này. Tăng số lớp graphene N sẽ làm đỉnh cộng hưởng plasmonic của hệ dịch chuyển xanh và làm tăng biên độ của các tín hiệu quang học đo được trong thực nghiệm. Trong khi đó, độ phản xạ ở bước sóng $\omega \approx 0.1$ eV thì lại gần như không thay đổi. Tính toán này không được thể hiện trong hình 4.2 nhưng nó là kết quả tính số từ phương trình (4.3) và (4.4). Ngoài ra, việc xếp chồng thêm lớp graphene cũng làm mở rộng thêm bề ngang của phổ dập tắt. Tính chất này cho thấy quang năng trong vùng hồng ngoại bị giam cầm càng nhiều trong hệ khi chúng ta tăng số lớp của đĩa graphene. Phần năng lượng bị giam cầm trong hệ có thể đo được một cách gián tiếp thông qua phân bố nhiệt độ tăng lên do quá trình chuyển hóa quang năng thành nhiệt năng.

Dưới tác dụng của laser hồng ngoại, cả lớp điện môi và các đĩa graphene đều hấp thụ ánh sáng và nóng lên. Phần nhiệt độ tăng lên biểu diễn trong hệ tọa độ trụ $\Delta T \equiv \Delta T(\rho, z)$, tuân theo phương trình truyền nhiệt và tán xạ nhiệt. Vì các đĩa graphene là vật liệu 2 chiều, độ dẫn nhiệt sẽ có tính dị hướng. Vì vậy, phương trình truyền và tán xạ nhiệt trong lớp chứa các đĩa graphene đặt lên nhau là

$$\kappa_{1\parallel} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d\Delta T}{d\rho} \right) + \kappa_{1\perp} \frac{d^2 \Delta T}{dz^2} = p_0 e^{-\frac{2\rho^2}{w^2}} e^{-\nu_1 z}, \quad (4.5)$$

trong đó, p_0 là cường độ laser trên một đơn vị thể tích, w là độ rộng vùng chiếu sáng, ν_1 là độ hấp thụ quang học, $\kappa_{1\parallel}$ và $\kappa_{1\perp}$ là độ dẫn nhiệt theo phương ngang và thẳng đứng của lớp đang nghiên cứu. Độ dẫn nhiệt này phụ thuộc rất lớn vào độ bao phủ (chiếm dụng) của graphene plasmons trong lớp đó. Độ bao phủ được tính bằng $f_p = \pi D^2/4a^2$. Bằng cách sử dụng lý thuyết Maxwell-Garnett (MG) cho gần đúng môi trường hiệu dụng, $\kappa_{1\parallel}$ và

$\kappa_{1\perp}$ được tính bằng

$$\kappa_{1\parallel,\perp} = \kappa_m \frac{(1 - f_p)(\kappa_{\parallel,\perp}^{bulk} + 2\kappa_m) + 3f_p\kappa_{\parallel,\perp}^{bulk}}{(1 - f_p)(\kappa_{\parallel,\perp}^{bulk} + 2\kappa_m) + 3f_p\kappa_m}, \quad (4.6)$$

ở đây $\kappa_{\parallel}^{bulk} \approx 630 \text{ W/m/K}$ [122, 123] và $\kappa_{\perp}^{bulk} \approx 6 \text{ W/m/K}$ [123] là các độ dẫn nhiệt tương ứng của tấm graphene lớn, và $\kappa_m \approx 0.6 \text{ W/m/K}$ là độ dẫn nhiệt của môi trường. Trong trường hợp này môi trường là không khí.

Chúng ta có thể tính độ hấp thụ $\nu_1 \approx Q_{abs}/a^2L$, ở đây

$Q_{abs} = 4\sqrt{2}\pi\omega \text{Im}(\alpha(\omega))/c\sqrt{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$ là tiết diện dập tắt và $L = N\delta$ là độ dày của đĩa graphene với $\delta = 0.335 \text{ nm}$. Bên trong lớp điện môi, phương trình khuếch tán nhiệt là

$$\kappa_2 \left[\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d\Delta T}{d\rho} \right) + \frac{d^2\Delta T}{dz^2} \right] = p_0 e^{-\frac{2\rho^2}{w^2}} e^{-\nu_1 L - \nu_2(z-L)}, \quad (4.7)$$

trong đó, $\kappa_2 \approx 0.6 \text{ W/K/m}$ [124] là độ dẫn nhiệt của lớp điện môi và độ hấp thụ $\nu_2 \approx 1.5 \mu\text{m}^{-1}$ của lớp điện môi. Để đơn giản hóa các tính toán, chúng tôi giả sử rằng đế silicon được giữ ở nhiệt độ phòng thông qua một máy điều hòa nhiệt độ. Điều kiện biên này đã được áp dụng cho các thí nghiệm trong bài báo gần đây trên Journal of Applied Physics [125].

Để giải các phương trình vi phân này, chúng tôi sử dụng biến đổi Hankel transform cho các phương trình trên theo ρ và nó cho ra kết quả

$$\begin{aligned} -\kappa_{1\parallel} u^2 \Theta(u, z) + \kappa_{1\perp} \frac{d^2 \Theta(u, z)}{dz^2} &= \frac{\nu_1 P_0 (1 - R)}{2\pi} e^{-\frac{u^2 w^2}{8}} e^{-\nu_1 z}, \quad 0 \leq z \leq L \quad (4.8) \\ \kappa_2 \left[-u^2 \Theta(u, z) + \frac{d^2 \Theta(u, z)}{dz^2} \right] &= \frac{\nu_2 P_0 (1 - R)}{2\pi} e^{-\frac{u^2 w^2}{8}} e^{-\nu_1 L} \\ &\quad \times e^{-\nu_2(z-L)}, \quad L \leq z \leq L + h \quad (4.9) \end{aligned}$$

ở đây, $\Delta T(\rho, z) = \int_0^\infty \Theta(u, z) J_0(\rho u) u du$ với J_0 là hàm Bessel loại 1. P_0 là công suất của chùm chiếu tới. Hệ số $(1 - R)$ trong phương trình diễn tả việc chỉ có phần ánh sáng hấp thụ và truyền qua lớp đĩa graphene gây ra quá trình tăng nhiệt. Ở đây độ phản xạ được tính bằng $R = |r_{13}|^2$. Ở tần số

$\omega \approx 0.1$ eV, ngoại trừ $R \approx 0.376$ khi $N = 3$, $R \approx 0.3$ khi N thay đổi từ 0 tới 10.

Giải phương trình (4.8) và (4.9) chúng ta thu được

$$\begin{aligned} \Theta(u, z) = & A_1(u)e^{-\sqrt{\frac{\kappa_{1\parallel}}{\kappa_{1\perp}}}uz} + B_1(u)e^{\sqrt{\frac{\kappa_{1\parallel}}{\kappa_{1\perp}}}uz} \\ & + \frac{\nu_1 P_0(1-R)}{2\pi(k_{1\parallel}u^2 - \kappa_{1\perp}\nu_1^2)} e^{-\frac{u^2 w^2}{8}} e^{-\nu_1 z}, \quad 0 \leq z \leq L \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} \Theta(u, z) = & A_2(u)e^{-uz} + B_2(u)e^{uz} \\ & + \frac{\nu_2 P_0(1-R)}{2\pi\kappa_2(u^2 - \nu_2^2)} e^{-\frac{u^2 w^2}{8}} e^{-\nu_1 L} e^{-\nu_2(z-L)}, \quad L \leq z \leq L+h \end{aligned} \quad (4.11)$$

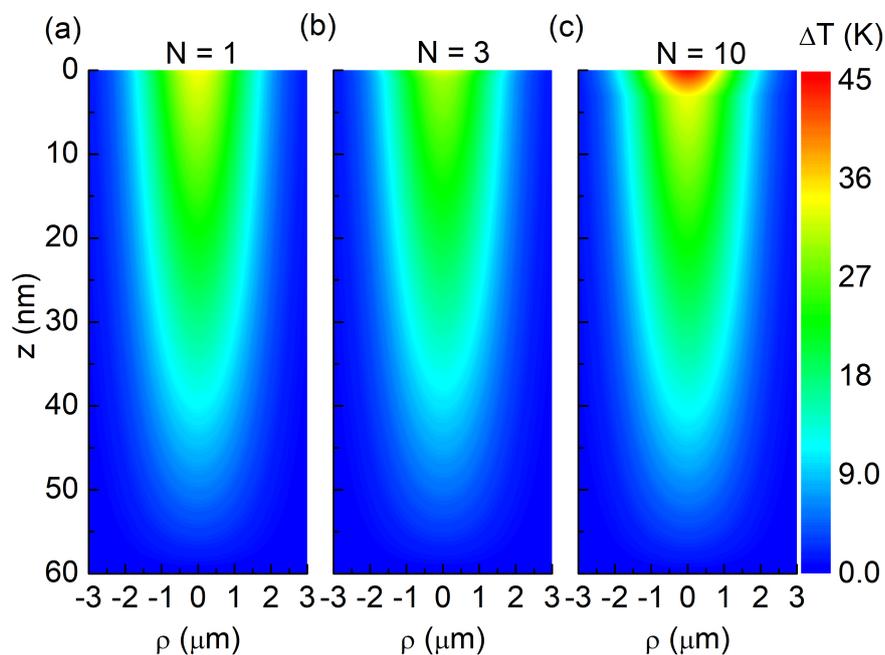
ở đây, $A_1(u)$, $B_1(u)$, $A_2(u)$, và $B_2(u)$ là các tham số được tính toán dựa trên các điều kiện biên

$$\begin{aligned} -\kappa_{1\perp} \frac{\partial \Theta(u, z)}{\partial z} \Big|_{z=0} &= 0, \\ \Theta(u, L^-) &= \Theta(u, L^+), \\ -\kappa_{1\perp} \frac{\partial \Theta(u, z)}{\partial z} \Big|_{z=L^-} &= -\kappa_2 \frac{\partial \Theta(u, z)}{\partial z} \Big|_{z=L^+}, \\ \Theta(u, z = L+h) &= 0. \end{aligned} \quad (4.12)$$

4.3 Kết quả tính số cho phân bố nhiệt trong cấu trúc nano phức hợp chứa graphene

Để nghiên cứu ảnh hưởng của các lớp graphene plasmon lên quá trình làm nóng của các hệ phức hợp graphene, chúng tôi sử dụng phương trình (4.10), (4.11) và (4.12) để tính phân bố nhiệt độ trong hệ ở trạng thái ổn định (không phụ thuộc vào thời gian) khi được chiếu sáng bởi chùm laser hồng ngoại. Chùm tia laser này hoạt động ở tần số khoảng ~ 0.1 eV với công suất ánh sáng chiếu tới là $P_0 = 630 \mu W$ và độ rộng $w = 2.3 \mu m$. Các kết quả tính số cho các giá trị khác nhau của số lớp graphene N được biểu diễn trên hình 4.3. Các photon tới sẽ bị giam cầm phần lớn nội tại ở trên bề mặt và sẽ tiêu tan dần khi tiến sâu xuống đáy của lớp điện môi. Nhiệt độ tăng

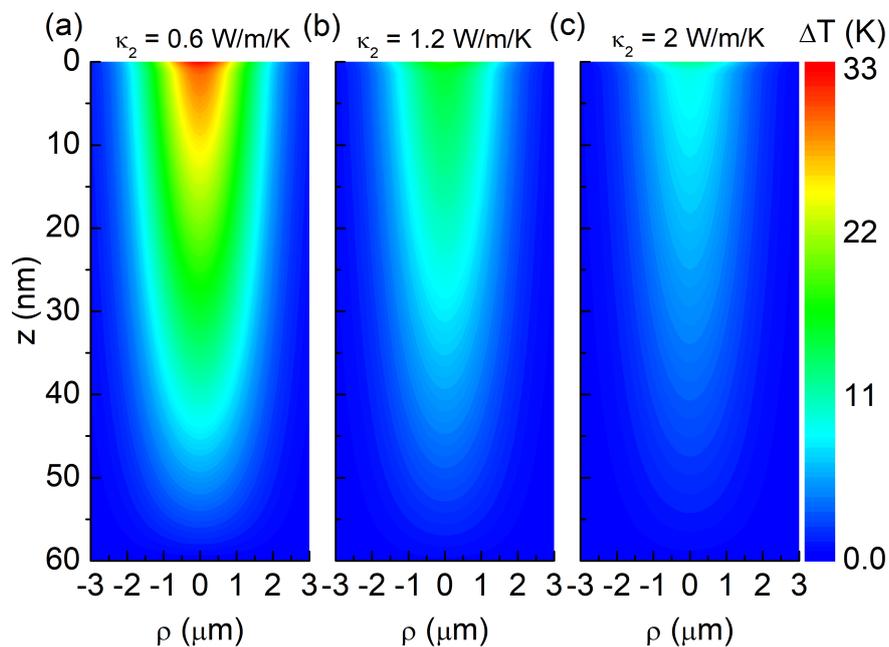
lớn nhất trên bề mặt tại vị trí $z = 0$ và $\rho = 0$ trong trường hợp $N = 10$ là 45 K . Trong khi đó nhiệt độ tăng lớn nhất này với $N = 3$ và $N = 1$ chỉ ở khoảng 33 K và 34.5 K . Những giá trị tăng nhiệt này lớn hơn rất nhiều so với $\Delta T(\rho = 0, z = 0) \approx 1.67\text{ K}$ là khi hệ không có lớp đĩa graphene nào trên bề mặt lớp điện môi. Kết quả này rõ ràng cho thấy mất nhiệt do điện môi nhỏ hơn rất nhiều so với mất nhiệt do tính kim loại của vật liệu (cơ chế Joule hay còn gọi là Ohmic) trên đĩa graphene dưới tác dụng của chiếu sáng hồng ngoại. Nhiệt độ tăng lên trong hệ graphene phức hợp phụ thuộc rất



Hình 4.3: Sự phân bố nhiệt độ tăng lên trong hệ khí ở trạng thái ổn định, theo đơn vị Kelvin, với hệ phức hợp graphene có (a) $N = 1$, (b) $N = 3$, và (c) $N = 10$ dưới tác dụng của ánh sáng laser hồng ngoại.

lớn vào công suất chùm sáng chiếu tới P_0 và độ rộng của chùm laser w . Dựa trên biểu thức giải tích các phương trình (4.10), (4.11) và (4.12), ta có thể tìm ra mối tương quan toán học giữa $\Delta T(\rho, z)$ và P_0 là hàm tuyến tính. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với những nghiên cứu trước đây [110, 122, 126]. Với $N = 3$, kết quả tính số của chúng tôi cho ra $\Delta T(0, 0) = 0.0521P_0$ và dự đoán $\Delta T(0, 0) \approx 330\text{ K}$ khi $P_0 = 6.3\text{ mW}$. Kết quả và giá trị tăng nhiệt này

rất gần với giá trị $\Delta T \approx 365 \text{ K}$ đo được trong nghiên cứu trước đây [122]. Trong khi đó, khi giữ cố định công suất của chùm laser chiếu tới, việc tăng độ rộng chùm tia w dẫn tới việc giảm cường độ chùm laser ($2P_0/\pi w^2$). Chúng ta đều biết rằng quang năng hấp thụ trên các đĩa graphene được tính xấp xỉ bằng công thức $2Q_{abs}P_0/\pi w^2$. Công thức này gợi ý rằng $\Delta T_{max} \sim 1/w^2$ và $\log_{10}(\Delta T(0,0))$ tỉ lệ nghịch với $\log_{10}(w)$. Mỗi tương quan này phù hợp với kết quả tính số của chúng tôi trên hình 4.3. Độ dẫn nhiệt của lớp điện môi



Hình 4.4: Sự phân bố nhiệt độ tăng lên trong hệ khi ở trạng thái ổn định, theo đơn vị Kelvin, với hệ phức hợp graphene có $N = 3$ và (a) $\kappa_2 = 0.6 \text{ W/m/K}$, (b) $\kappa_2 = 1.2 \text{ W/m/K}$, và (c) $\kappa_2 = 2.0 \text{ W/m/K}$ dưới tác dụng của ánh sáng laser hồng ngoại.

mỏng (κ_2) bên dưới các đĩa graphene có ảnh hưởng lớn đến độ tăng nhiệt của hệ phức hợp graphene. Để đơn giản nhất tính toán của mình, chúng tôi giả sử rằng không có mối liên hệ giữa κ_2 và ε_2 . Giả thiết này có vẻ khá hợp lý vì tán xạ phonon (yếu tố rất quan trọng gây tác động lớn tới độ dẫn nhiệt mạng tinh thể) phụ thuộc rất mạnh vào độ nhám bề mặt biên. Các nhà khoa học có thể thay đổi độ nhám bề mặt để thay đổi độ dẫn nhiệt mà

không làm biến đổi hằng số điện môi của vật liệu. Hình 4.4 thể hiện phân bố nhiệt độ của hệ phức hợp graphene ở trạng thái ổn định với nhiều giá trị của κ_2 khi hệ được chiếu sáng bởi laser hồng ngoại. Ở đây, chúng tôi đưa ra các kết quả tính toán với cùng các tham số của laser trong hình số 4.3. Khi lớp điện môi có κ_2 lớn sẽ cần nhiều nhiệt năng để làm nóng. Do đó, nhiệt độ tăng lên trong hệ bị giảm đi.

4.4 Kết luận

Trong chương này, chúng tôi đã đưa ra phương pháp tính lý thuyết cho quá trình tăng nhiệt độ của hệ phức hợp graphene dựa trên cơ chế plasmonic dưới tác dụng của laser hồng ngoại. Các cấu trúc nano có chứa một mạng ô vuông của các đĩa graphene đa lớp đặt trên lớp điện môi mỏng nằm trên đế silicon. Chúng tôi sử dụng mô hình lưỡng cực kết hợp với các gần đúng giả tinh để tính độ phân cực của các đĩa graphene trên bề mặt lớp điện môi mỏng. Từ đó, ta có thể tính được tiết diện hấp thụ và dập tắt. Từ những tính toán này, chúng tôi đưa ra được biểu thức lý thuyết của độ phản xạ và truyền qua, rồi từ đó tính được độ giam cầm quang năng của ánh sáng chiếu tới. Các kết quả tính số của chúng tôi rất phù hợp với thực nghiệm. Khi chiếu sáng các hệ bằng laser hồng ngoại, các đĩa graphene làm hệ phức hợp hấp thụ nhiều quang năng hơn nhiều so với các hệ không có graphene. Những năng lượng quang học bị hấp thụ sau đó chuyển hóa thành nhiệt và làm nóng hệ đo. Kết quả tính số chỉ ra mất nhiệt theo cơ chế Ohmic trên các đĩa graphene lớn hơn nhiều so với mất nhiệt do điện môi trong vùng ánh sáng hồng ngoại. Tăng số lớp graphene trên một đĩa sẽ làm tăng nhiệt độ trong hệ rất nhiều. Khi ta cố định số lớp graphene, độ tăng nhiệt độ của hệ tăng tuyến tính với công suất của chùm sáng chiếu tới và giảm theo nghịch đảo của bình phương độ rộng của chùm laser chiếu tới. Ngoài ra, nhiệt độ tăng lên trong hệ có thể bị giảm đi rất nhiều khi tăng độ dẫn nhiệt của lớp điện môi dưới lớp đĩa graphene.

Kết luận

Luận án nghiên cứu tính chất plasmonic và hiệu ứng quang nhiệt trong các cấu trúc nano lõi-vỏ có hình dạng khác nhau và trong cấu trúc nano phức hợp dựa trên graphene. Từ phổ hấp thụ thu được bằng lý thuyết Mie toàn phần, chúng tôi đã xây dựng các phương pháp cho phép tính độ tăng nhiệt độ của các cấu trúc nano khi đặt trong vùng chiếu sáng của laser. Những đóng góp mới của bản luận án cụ thể như sau:

- Phát triển thành công lý thuyết Mie toàn phần nghiên cứu tính chất plasmonic (phổ hấp thụ, tán xạ và dập tắt) cho hệ hạt nano lõi-vỏ kích thước bất kì. Lý thuyết Mie hoàn chỉnh này có thể tính chính xác được tới hệ có kích thước 160 nm khi so sánh với các số liệu thực nghiệm.
- Xây dựng mô hình và tính toán theo lý thuyết Mie toàn phần cho phổ hấp thụ của các hoa nano $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$, đồng thời tính nhiệt độ tăng lên và trường đàn hồi tạo ra bởi sự sai khác trong giãn nở nhiệt giữa hạt nano và môi trường. Kết quả cho thấy trường đàn hồi có dạng nghịch đảo của lập phương khoảng cách tính từ tâm hạt nano. Kết quả này phù hợp với kết quả thực nghiệm và có thể sử dụng để đề xuất ứng dụng chế tạo máy dò tìm khuyết tật và vùng pha tạp dựa trên cơ chế cơ-quang nhiệt do sự nóng lên của hạt hoa nano dưới tác dụng của laser.
- Nghiên cứu tính chất plasmonic của graphene trên đế khối và của hạt nano được bọc graphene. Nghiên cứu khả năng ứng dụng của linh kiện plasmonic dựa trên cấu trúc của hạt nano SiO_2 bọc graphene bằng việc

khai thác các tần số cộng hưởng plasmon trong vùng ánh sáng nhìn thấy và vùng terahertz, có thể được sử dụng để tạo ra các bộ chuyển đổi năng lượng sử dụng hiệu ứng plasmon-điện.

- Đưa ra phương pháp tính lý thuyết cho quá trình tăng nhiệt plasmonic của hệ phức hợp graphene bao gồm một mạng ô vuông của các đĩa graphene đa lớp đặt trên lớp điện môi mỏng nằm trên đế silicon dưới tác dụng của laser hồng ngoại. Kết quả thu được cho thấy sự có mặt của các lớp graphene làm tăng mạnh sự hấp thụ quang học. Nhiệt độ của hệ do chuyển hóa quang năng bị hấp thụ thành nhiệt năng tăng lên khi số lớp graphene tăng, đồng thời cũng tăng tuyến tính với công suất của chùm sáng chiếu tới và giảm theo nghịch đảo của bình phương độ rộng chùm laser nếu cố định số lớp graphene. Các kết quả này trùng với kết quả thực nghiệm.

Luận án đưa ra một hướng nghiên cứu lý thuyết bán thực nghiệm đầu tiên tại Việt Nam về tính chất plasmonic của các cấu trúc nano và ứng dụng quang nhiệt của nó, để có thể kết hợp với các nhóm thực nghiệm ở Việt Nam nhằm giải thích kết quả và cùng nhau đề xuất ra những ứng dụng mới. Không chỉ dừng lại ở việc tính toán lý thuyết Mie cho hệ lõi-vỏ bình thường với các bề mặt tròn và nhẵn tuyệt đối, phương pháp của chúng tôi cho phép tính toán các hệ lõi-vỏ có bề mặt nhám và có thể áp dụng cho các hệ hoa nano, sao nano. Từ đó, đưa ra một phương pháp nghiên cứu hiệu ứng quang nhiệt tổng quát cho các cấu trúc khác nhau. Phương pháp này khá đơn giản, hiệu quả, đã được đăng trên các tạp chí khoa học chuyên ngành ISI uy tín và hoàn toàn có thể giúp các nhóm thực nghiệm kiểm chứng số liệu và dự đoán kết quả của các cấu trúc nano thế hệ mới. Hướng đi của luận án này chính là tạo ra một cách tiếp cận lý thuyết cho các nhóm thực nghiệm khác nhau mà không cần quá nhiều tài nguyên tính toán.

Danh mục các công trình của tác giả

1. Anh D. Phan, Nghia C. Do, and Do T. Nga, "Thermal-induced stress of plasmonic magnetic nanocomposites", *Journal of the Physical Society of Japan* **86**, 084401 (2017).
2. Do T. Nga, Do C. Nghia, Chu V. Ha, "Plasmonic properties of graphene-based nanostructures in terahertz waves", *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **2**, 371-377 (2017).
3. Anh D. Phan, Do T. Nga, Do C. Nghia, Vu D. Lam, and Katsunori Wakabayashi, "Effects of Mid-infrared Graphene Plasmons on Photothermal Heating", *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters* **14**, 1900656 (2020).

Tài liệu tham khảo

- [1] S. Lal, S. Link, N. J. Halas, "Nano-optics from Sensing to Waveguiding", *Nat. Photonics* **1**, 641-648 (2007).
- [2] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. S. Cai, Y. C. Jun, J. C. White, M. L. Brongersma, "Plasmonics for Extreme Light Concentration and Manipulation", *Nat. Mater.* **9**, 193-204 (2010).
- [3] A. G. Curto, G. Volpe, T. H. Taminiau, M. P. Kreuzer, R. Quidant, N. F. van Hulst, "Unidirectional Emission of a Quantum Dot Coupled to a Nanoantenna", *Science* **329**, 930-933 (2010).
- [4] D. Dregely, R. Taubert, J. Dorfmüller, R. Vogelgesang, K. Kern, H. Giessen, "3D Optical Yagi-Uda Nanoantenna Array", *Nat. Commun.* **2**, 267 (2011).
- [5] F. Wang, C. H. Li, H. J. Chen, R. B. Jiang, L.-D. Sun, Q. Li, J. F. Wang, J. C. Yu, C.-H. Yan, "Plasmonic Harvesting of Light Energy for Suzuki Coupling Reactions", *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5588-5601 (2013).
- [6] M. D. Xiao, R. B. Jiang, F. Wang, C. H. Fang, J. F. Wang, J. C. Yu, "Plasmon-Enhanced Chemical Reactions", *J. Mater. Chem. A* **1**, 5790-5805 (2013).
- [7] S. C. Warren, E. Thimsen, "Plasmonic Solar Water Splitting", *Energy Environ. Sci.* **5**, 5133-5146 (2012).

- [8] J.-H. Park, G. von Maltzahn, M. J. Xu, V. Fogal, V. R. Kotamraju, E. Ruoslahti, S. N. Bhatia, M. J. Sailor, "Cooperative Nanomaterial System to Sensitize, Target, and Treat Tumors", *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1**, 981-986 (2010).
- [9] X. J. Yang, X. Liu, Z. Liu, F. Pu, J. S. Ren, X. G. Qu, "Near-Infrared Light-Triggered, Targeted Drug Delivery to Cancer Cells by Aptamer Gated Nanovehicles", *Adv. Mater.* **24**, 2890-2895 (2012).
- [10] O. Tokel, F. Inci, U. Demirci, "Advances in Plasmonic Technologies for Point of Care Applications", *Chem. Rev.* **114**, 5728-5752 (2014).
- [11] B. D. Gates, Q. B. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, G. M. Whitesides, "New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques", *Chem. Rev.* **105**, 1171-1196 (2005).
- [12] M. Rycenga, C. M. Cobley, J. Zeng, W. Y. Li, C. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, Y. N. Xia, "Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications", *Chem. Rev.* **111**, 3669-3712 (2011).
- [13] H. J. Chen, L. Shao, Q. Li, J. F. Wang, "Gold Nanorods and Their Plasmonic Properties", *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2679-2724 (2013).
- [14] Achyut Maity, Arpan Maiti, Pabitra Das, Dulal Senapati, and Tapas Kumar Chini, "Effect of Intertip Coupling on the Plasmonic Behavior of Individual Multitipped Gold Nanoflower", *ACS Photonics* **1**, 1290-1297 (2014).
- [15] J. Guozhi, W. Peng, Z. Yanbang, C. Kai, "Localized surface plasmon enhanced photothermal conversion in Bi₂Se₃ topological insulator nanoflowers", *Sci. Rep.* **6**, 25884 (2016).

- [16] Anh D. Phan, Trinh X. Hoang, Thi H. L. Nghiem, and Lilia M. Woods, "Surface plasmon resonances of protein-conjugated gold nanoparticles on graphitic substrates", *Appl. Phys. Lett.* **103**, 163702 (2013).
- [17] Vu T. T. Duong, Anh D. Phan, Nghiem T. H. Lien, Do T. Hue, Do Q. Hoa, Do T. Nga, Tran H. Nhung, and Nguyen A. Viet, "Near-Infrared Photothermal Response of Plasmonic Gold-Coated Nanoparticles in Tissues", *Phys. Status Solidi A* **215**, 1700564 (2018).
- [18] Jose Ordonez-Miranda, Laurent Tranchant, Sergei Gluchko, and Sebastian Volz, "Energy transport of surface phonon polaritons propagating along a chain of spheroidal nanoparticles", *Physical Review B* **92**(11), 115409 (2015).
- [19] Stefan Franzen, "Surface Plasmon Polaritons and Screened Plasma Absorption in Indium Tin Oxide Compared to Silver and Gold", *J. Phys. Chem. C* **112**, 6027-6032 (2008).
- [20] G. Mie, "Contributions to the optics of turbid media especially colloidal metal solutions", *Ann. Phys.* **25**, 377 (1908).
- [21] Raju R. Kumal, Tony E. Karam and Louis H. Haber, "Determination of the Surface Charge Density of Colloidal Gold Nanoparticles Using Second Harmonic Generation", *J. Phys. Chem. C* **119**, 16200-16207 (2015).
- [22] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York (1983).
- [23] Michael Quinten, *Optical Properties of Nanoparticle Systems*, Wiley, Weinheim, Germany (2011).

- [24] Jana Olson, Sergio Dominguez-Medina, Anneli Hoggard, Lin-Yung Wang, Wei-Shun Chang, and Stephan Link, "Optical characterization of single plasmonic nanoparticles", *Chem. Soc. Rev.* **44**, 40-57 (2015).
- [25] S. J. Norton and T. Vo-Dinh, "Photothermal effects of plasmonic metal nanoparticles in a fluid", *J. Appl. Phys.* **119**, 083105 (2016).
- [26] A. D. Phan, D. T. Nga, N. A. Viet, "Theoretical model for plasmonic photothermal response of gold nanostructures solutions", *Opt. Commun.* **410**, 108 (2018).
- [27] M. M. Elwassif, Q. Kong, M. Vazquez, M. Bikson, "Bio-heat transfer model of deep brain stimulation-induced temperature changes", *J. Neural Eng.* **3**, 306 (2006).
- [28] Anh D. Phan, Do T. Nga, The-Long Phan, Le T. M. Thanh, Chu T. Anh, Sophie Bernad, and N. A. Viet, "Theoretical model for optical properties of porphyrin", *Physical Review E* **90**, 062707 (2014).
- [29] A.O. Govorov, H.H. Richardson, "Generating heat with metal nanoparticles", *Nano Today* **2**, 30 (2007).
- [30] J.-Y. Lee, M.-C. Tsai, P.-C. Chen, T.-T. Chen, K.-L. Chan, C.-Y. Lee, R.-K. Lee, "Thickness Effects on Light Absorption and Scattering for Nanoparticles in the Shape of Hollow Spheres", *J. Phys. Chem. C* **119**, 25754 (2015).
- [31] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic, New York (1985).
- [32] A. D. Rakic, A. B. Djurisic, J. M. Elazar, M. L. Majewski, "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices", *Appl. Opt.* **37**, 5271 (1998).

- [33] L. B. Scaffardi, J. O. Tocho, "Size dependence of refractive index of gold nanoparticles", *Nanotechnology* **17**, 1309 (2006).
- [34] S. L. Westcott, J. B. Jackson, C. Radloff, N. J. Halas, "Relative contributions to the plasmon line shape of metal nanoshells", *Phys. Rev. B* **66**, 155431 (2002).
- [35] T. A. Erickson, J. W. Tunnell, *Gold Nanoshells in Biomedical Applications*, Wiley, Weinheim, Germany (2010).
- [36] B. Auguie, W. L. Barnes, "Collective Resonances in Gold Nanoparticle Arrays", *Phys. Rev. Lett.* **101**, 143902 (2008).
- [37] Sujit Kumar Ghosh and Tarasankar Pal, "Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications", *Chem. Rev.* **107**, 4797 (2007).
- [38] S. Maity, K. A. Kozek, W.-C. Wu, J. B. Tracy, J. R. Bochinski, L. I. Clarke, " Anisotropic Thermal Processing of Polymer Nanocomposites via the Photothermal Effect of Gold Nanorods ", *Part. Part. Syst. Charact.* **30**, 193 (2013).
- [39] V. P. Pattani, J. W. Tunnell, "Nanoparticle-mediated photothermal therapy: a comparative study of heating for different particle types", *Lasers Surg. Med.* **44**, 675 (2012).
- [40] J. R. Lepock, "Cellular effects of hyperthermia: relevance to the minimum dose for thermal damage", *Int. J. Hyperthermia* **19**, 252 (2003).
- [41] M.-F. Tsai, S.-H. G. Chang, F.-Y. Cheng, V. Shanmugam, Y.-S. Cheng, C.-H. Su, C.-S. Yeh, "Au nanorod design as light-absorber in the first and second biological near-infrared windows for in vivo photothermal therapy", *ACS Nano* **7**, 5330 (2013).

- [42] Q. Tian, F. Jiang, R. Zou, Q. Liu, Z. Chen, M. Zhu, S. Yang, J. Wang, J. Wang, J. Hu, "Hydrophilic Cu₉S₅ nanocrystals: a photothermal agent with a 25.7% heat conversion efficiency for photothermal ablation of cancer cells in vivo", *ACS Nano* **5**, 9761 (2011).
- [43] R. Weissleder, "A clearer vision for in vivo imaging", *Nature Biotechnology* **19**, 316 (2001).
- [44] H. H. Richardson, Z. N. Hickman, A. O. Govorov, A. C. Thomas, W. Zhang, M. E. Kordesch, "Thermooptical properties of gold nanoparticles embedded in ice: characterization of heat generation and melting", *Nano Lett.* **6**, 783 (2006).
- [45] H. H. Richardson, M. T. Carlson, P. J. Tandler, P. Hernandez, A. O. Govorov, "Experimental and theoretical studies of light-to-heat conversion and collective heating effects in metal nanoparticle solutions", *Nano Lett.* **9**, 1139 (2009).
- [46] M. I. Tribelsky, A. E. Miroshnichenko, Y. S. Kivshar, B. S. Lukyanchuk, A. R. Khokhlov, "Active Plasmonics and Tuneable Plasmonic Metamaterials", *Phys. Rev. X* **1**, 021024 (2011).
- [47] B. S. Lukyanchuk, A. E. Miroshnichenko, M. I. Tribelsky, Y. S. Kivshar, A. R. Khokhlov, "Paradoxes in laser heating of plasmonic nanoparticles", *New J. Phys.* **14**, 093022 (2012).
- [48] F. Wang, Y. Huang, Z. Chai, M. Zeng, Q. Li, Y. Wang, D. Xu, "Photothermal-enhanced catalysis in core-shell plasmonic hierarchical Cu₇S₄ microsphere@zeolitic imidazole framework", *Chem. Sci.* **7**, 6887 (2016).
- [49] S. Tungjitkusolmun, S. T. Staelin, D. Haemmerich, J.-Z. Tsai, H. Cao, J. G. Webster, F. T. Lee, D. M. Mahvi, V. R. Vorperian, "Three-

- dimensional finite element analyses for radio-frequency hepatic tumor ablation", *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **49**, 3 (2002).
- [50] D. Kumar, P. Kumar, K. N. Rai, "A study on DPL model of heat transfer in bi-layer tissues during MFH treatment", *Comput. Biol. Med.* **75**, 160 (2016).
- [51] C. M. Hessel, V. P. Pattani, M. Rasch, M. G. Panthani, B. Koo, J. W. Tunnell, B. A. Korgel, "Copper selenide nanocrystals for photothermal therapy", *Nano Lett.* **11**, 2560 (2011).
- [52] J. Li, J. Han, T. Xu, C. Guo, X. Bu, H. Zhang, L. Wang, H. Sun, and B. Yang, "Coating urchinlike gold nanoparticles with polypyr-ole thin shells to produce photothermal agents with high stability and photothermal transduction efficiency", *Langmuir* **29**, 7102 (2013).
- [53] R. Das, N. Rinaldi-Montes, J. Alonso, Z. Amghouz, E. Garaio, J. A. García, P. Gorria, J. A. Blanco, M. H. Phan, and H. Srikanth, "Boosted Hyperthermia Therapy by Combined AC Magnetic and Photothermal Exposures in Ag/Fe₃O₄ Nanoflowers", *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 25162 (2016).
- [54] Z. A. Elhouderi, D. P. Beesley, T. T. Nguyen, P. Lai, K. Sheehan, S. Trudel, E. Prenner, D. T. Cramb, and M. Anikovskiy, "Synthesis, characterization, and application of Fe₃O₄/Ag magnetic composites for mercury removal from water", *Mater. Res. Express* **3**, 045013 (2016).
- [55] A. Y. Li, M. Kaushik, C.-J. Li and A. Moores, "Microwave-Assisted Synthesis of Magnetic Carboxymethyl Cellulose-Embedded Ag-Fe₃O₄ Nanocatalysts for Selective Carbonyl Hydrogenation", *ACS Sustainable Chem. Eng.* **4**, 965 (2016).
- [56] W. Yantasee, C. L. Warner, T. Sangvanich, R. S. Addleman, T. G. Carter, R. J. Wiacek, G. E. Fryxell, C. Timchalk, M. G. Warner, "Re-

- removal of heavy metals from aqueous systems with thiol functionalized superparamagnetic nanoparticles", *Environ. Sci. Technol.* **41**, 5114 (2007).
- [57] R. M. Slawson, J. T. Trevors and H. Lee, "Silver accumulation and resistance in *Pseudomonas stutzeri*", *Archives of Microbiology* **158**, 398 (1992).
- [58] J. Shah, S. R. Aglyamov, K. Sokolov, T. E. Milner, and S. Y. Emelianov, "Ultrasound imaging to monitor photothermal therapy – Feasibility study", *Opt. Express* **16**, 3776 (2008).
- [59] Z. Zha, S. Wang, S. Zhang, E. Qu, H. Ke, J. Wang, and Z. Dai, "Targeted delivery of CuS nanoparticles through ultrasound image-guided microbubble destruction for efficient photothermal therapy", *Nanoscale* **5**, 3216 (2013).
- [60] J.-Y. Lee, M.-C. Tsai, P.-C. Chen, T.-T. Chen, K.-L. Chan, C.-Y. Lee, and R.-K. Lee, "Thickness Effects on Light Absorption and Scattering for Nanoparticles in the Shape of Hollow Spheres", *J. Phys. Chem. C* **119**, 25754 (2015).
- [61] L. Dellieu, M. Sarrazin, P. Simonis, O. Deparis, and J. P. Vigneron, "A two-in-one superhydrophobic and anti-reflective nanodevice in the grey cicada *Cicada orni* (Hemiptera)", *J. Appl. Phys.* **116**, 024701 (2014).
- [62] L. Dellieu, O. Deparis, J. Muller, and M. Sarrazin, "Quantum vacuum photon modes and superhydrophobicity", *Phys. Rev. Lett.* **114**, 024501 (2015).
- [63] D. G. Stavenga, S. Foletti, G. Palasantzas, and K. Arikawa, "Light on the moth-eye corneal nipple array of butterflies", *Proc. Biol. Sci.* **273**, 661 (2006).

- [64] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals", *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1972).
- [65] B. T. Draine and B. Hensley, "Magnetic nanoparticles in the interstellar medium: emission spectrum and polarization", *The Astrophysical Journal* **765**, 159 (2013).
- [66] J. Tang, M. Myers, K. A. Bosnick, and L. E. Brus, "Magnetite Fe₃O₄ Nanocrystals: Spectroscopic Observation of Aqueous Oxidation Kinetics", *J. Phys. Chem. B* **107**, 7501 (2003).
- [67] W. F. J. Fontijn, P. J. van der Zaag, M. A. C. Devillers, V. A. M. Brabers, and R. Metselaar, "Optical and magneto-optical polar Kerr spectra of Fe₃O₄ and Mg²⁺ or Al³⁺-substituted Fe₃O₄", *Phys. Rev. B* **56**, 5432 (1997).
- [68] A. Schlegel, S. F. Alvarado, and P. Wachter, "Optical properties of magnetite (Fe₃O₄)", *Journal of Physics C: Solid State Physics* **12**, 1157 (1979).
- [69] M. E. Sadat, M. K. Baghbador, A. W. Dunn, H. P. Wagner, R. C. Ewing, J. Zhang, H. Xu, G. M. Pauletti, D. B. Mast, and D. Shi, "Photoluminescence and photothermal effect of Fe₃O₄ nanoparticles for medical imaging and therapy", *Appl. Phys. Lett.* **105**, 091903 (2014).
- [70] L. K. Khorashad, L. V. Besteiro, Z. Wang, J. Valentine, and A. O. Govorov, "Localization of Excess Temperature Using Plasmonic Hot Spots in Metal Nanostructures: Combining Nano-Optical Antennas with the Fano Effect", *J. Phys. Chem. C* **120**, 13215 (2016).
- [71] M. Takeda, T. Onishi, S. Nakakubo, and S. Fujimoto, "Physical Properties of Iron-Oxide Scales on Si-Containing Steels at High Temperature", *Mater. Trans.* **50**, 2242 (2009).

- [72] V. E. Fertman, L. E. Golovicher, and N. P. Matusевич, "Thermal conductivity of magnetite magnetic fluids", *J. Magn. Magn. Mater.* **65**, 211 (1987).
- [73] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, Pergamon, Oxford, U.K. (1970) 2nd ed.
- [74] Web [<http://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=600>].
- [75] D. Chicot, J. Mendoza, A. Zaoui, G. Louis, V. Lepingle, F. Roudet, and J. Lesage, "Mechanical properties of magnetite (Fe_3O_4), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and goethite ($\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$) by instrumented indentation and molecular dynamics analysis", *Mater. Chem. Phys.* **129**, 862 (2011).
- [76] M. Monteforte, S. Kobayashi, L. D. Tung, K. Higashimine, D. M. Mott, S. Maenosono, N. T. K. Thanh, and I. K. Robinson, "Quantitative two dimensional strain mapping of small core-shell $\text{FePt@Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles", *New Journal of Physics* **18**, 033016 (2016).
- [77] G. Pigozzi, D. Mukherji, R. Gilles, P. Jencus, and C. Siemers, "The measurement of internal strain in core-shell $\text{Ni}_3\text{Si(Al)-SiO}_x$ nanoparticles", *Nanotechnology* **20**, 245704 (2009).
- [78] Z. W. Shan, G. Adso, A. Cabot, M. P. Sherburnes, S. A. S. Asif, O. L. Warren, D. C. Chrzan, A. M. Minor, and A. P. Alivisatos, "Ultra-high stress and strain in hierarchically structured hollow nanoparticles", *Nature Materials* **7**, 947 (2008).
- [79] N. Sabaté, D. Vogel, A. Gollhardt, J. Marcos, I. Gràcia, C. Cané, and B. Michel, "Digital image correlation of nanoscale deformation fields for local stress measurement in thin films", *Nanotechnology* **17**, 5264 (2006).

- [80] I. Varghese, D. Zhou, M. D. Murthy Peri, and C. Cetinkaya, "Thermal loading of laser induced plasma shockwaves on thin films in nanoparticle removal", *J. Appl. Phys.* **101**, 113106 (2007).
- [81] F. Singh, J. P. Stoquert and J. C. Pivin, "Study of classical thermo-mechanical equations in ultrafast thermo-elastic domain: electronic sputtering from metal–dielectric nanocomposites", *J. Phys. D* **46**, 325305 (2013).
- [82] Web [<http://www.crystran.co.uk/optical-materials/silica-glass-sio2>].
- [83] Anh D. Phan, Nghia C. Do, and Do T. Nga, "Thermal-Induced Stress of Plasmonic Magnetic Nanocomposites", *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 084401 (2017).
- [84] A.K. Geim, K.S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nat. Mater.* **6**, 183-191 (2007) .
- [85] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Home, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene", *Science* **321**, 385-388 (2008) .
- [86] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, "The electronic properties of graphene", *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [87] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A.C. Ferrari, "Graphene photonics and optoelectronics", *Nat. Photonics* **4**, 611-622 (2010) .
- [88] J. Zhu, Q.H. Liu, T. Linc, "Manipulating light absorption of graphene using plasmonic nanoparticles", *Nanoscale* **5**, 7785-7789 (2013) .
- [89] Y. Liu, R. Cheng, L. Liao, H. Zhou, J. Bai, G. Liu, L. Liu, Y. Huang, X. Duan, "Plasmon resonance enhanced multicolour photodetection by graphene", *Nat. Commun.* **2**, 579 (2011).

- [90] O. Balci, E.O. Polat, N. Kakenov, C. Kocabas, "Graphene-enabled electrically switchable radar-absorbing surfaces", *Nat. Commun.* **5**, 6628 (2015).
- [91] J. Federici, L. Moeller, "Review of terahertz and subterahertz wireless communications", *J. Appl. Phys.* **107**, 111101 (2010).
- [92] R.W. McKinney, Y. Monnai, R. Mendis, D. Mittleman, "A review on terahertz communications research", *Terahertz Waves* **32**, 143-171 (2011) .
- [93] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, "Fine structure constant defines visual transparency of graphene", *Science* **320**, 1308 (2008) .
- [94] D. Rodrigo, O. Limaj, D. Janner, D. Etzadi, F.J.G. de Abajo, V. Pruneri, H. Altug, "Fine structure constant defines visual transparency of graphene", *Science* **349**, 165-168 (2015) .
- [95] J.M. Dawlaty, S. Shivaraman, J. Strait, P. George, M. Chandrashekar, F. Rana, M.G. Spencer, D. Veksler, Y. Chen, "Measurement of the optical absorption spectra of epitaxial graphene from terahertz to visible", *Appl. Phys. Lett.* **93**, 131905 (2008).
- [96] A.D. Phan, N.A. Viet, N.A. Poklonski, L.M. Woods, C.H. Le, "Interaction of a graphene sheet with a ferromagnetic metal plate", *Phys. Rev. B* **86**, 155419 (2012).
- [97] S. Gong, T. Zhao, M. Sanderson, M. Hu, R. Zhong, X. Chen, P. Zhang, C. Zhang, S. Liu, "Transformation of surface plasmon polaritons to radiation in graphene in terahertz regime", *Appl. Phys. Lett.* **106**, 223107 (2015) .

- [98] R. Messina, P. Ben-Abdallah, "Graphene-based photovoltaic cells for near-field thermal energy conversion", *Sci. Rep.* **3**, 1383 (2013) .
- [99] A.D. Phan, L.M. Woods, D. Drosdoff, I.V. Bondarev, N.A. Viet, "Temperature dependent graphene suspension due to thermal Casimir interaction", *Appl. Phys. Lett.* **101**, 113118 (2012).
- [100] M. Badioli, A. Woessner, K.J. Tielrooij, S. Nanot, G. Navickaite, T. Stauber, F.J.G. de Abajo, F.H.L. Koppens, "Phonon-mediated mid-infrared photoresponse of graphene", *Nano Lett.* **14**, 6374-6381 (2014).
- [101] I.H. Son, J.H. Park, S. Kwon, S. Park, M.H. Rummeli, A. Bachmatiuk, H.J. Song, J. Ku, J.W. Choi, J. Choi, S.-G. Doo1, H. Chang, "Silicon carbide-free graphene growth on silicon for lithium-ion battery with high volumetric energy density", *Nat. Commun.* **6**, 7393 (2015).
- [102] W. Luo, S. Zafeiratos, "Graphene-coated ZnO and SiO₂ as supports for CoO nanoparticles with enhanced reducibility", *Chem. Phys. Chem.* **17**, 3055-3061 (2016) .
- [103] C.F. Bohren, D.R. Huffman, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", Wiley (1998).
- [104] Anh D. Phan, Trinh X. Hoang, Thi H.L. Nghiem, Lilia M. Woods, "Surface plasmon resonances of protein-conjugated gold nanoparticles on graphitic substrates", *Appl. Phys. Lett.* **103**, 163702 (2013).
- [105] M.T. Sheldon, J. van de Groep, A.M. Brown, A. Polman, H.A. Atwater, "Plasmonic potentials in metal nanostructures", *Science* **346**, 828-831 (2014).
- [106] Do T. Nga, Do C. Nghia, Chu V. Ha, "Plasmonic properties of graphene-based nanostructures in terahertz waves", *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **2**, 371-377 (2017).

- [107] K. Bae, G. Kang, S. K. Cho, W. Park, K. Kim, and W. J. Padilla, "Flexible thin-film black gold membranes with ultrabroadband plasmonic nanofocusing for efficient solar vapour generation", *Nat. Commun.* **6**, 1-9 (2015).
- [108] T. S. Kao, S. D. Jenkins, J. Ruostekoski, and N. I. Zheludev, "Coherent Control of Nanoscale Light Localization in Metamaterial: Creating and Positioning Isolated Subwavelength Energy Hot Spots", *Phys. Rev. Lett.* **106**, 085501 (2011).
- [109] S. Lal, S. E. Clare and N. J. Halas, "Nanoshell-enabled photothermal cancer therapy: impending clinical impact", *Acc. Chem. Res.* **41**, 1842-1851 (2008).
- [110] V. T. T. Duong, A. D. Phan, N. T. H. Lien, D. T. Hue, D. Q. Hoa, D. T. Nga, T. H. Nhung and N. A. Viet, "Near-Infrared Photothermal Response of Plasmonic Gold-Coated Nanoparticles in Tissues", *Phys. Status Solidi A* **215**, 1700564 (2018).
- [111] J.-W. Xu, K. Yao, and Z.-K. Xu, "Nanomaterials with a photothermal effect for antibacterial activities: an overview", *Nanoscale* **11**, 8680-8691 (2019).
- [112] E. Rephaeli, A. Raman, S. Fan, "Ultrabroadband Photonic Structures To Achieve High-Performance Daytime Radiative Cooling", *Nano Lett.* **13**, 1457-1461 (2013).
- [113] X. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian, M. A. El-Sayed, "Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods", *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2115-2120 (2006).
- [114] R. Huschka, J. Zuloaga, M. W. Knight, L. V. Brown, P. Nordlander, N. J. Halas, "Light-induced release of DNA from gold nanoparticles: nanoshells and nanorods", *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 12247 (2011).

- [115] Q. Guo, R. Yu, C. Li, S. Yuan, B. Deng, F. J. G. de Abajo, and F. Xia, "Efficient electrical detection of mid-infrared graphene plasmons at room temperature", *Nat. Mater.* **17**, 986-992 (2018).
- [116] D. Rodrigo, O. Limaj, D. Janner, D. Etezadi, F. J. G. de Abajo, V. Pruneri, and H. Altug, "APPLIED PHYSICS. Mid-infrared plasmonic biosensing with graphene", *Science* **349**, 165-168 (2015).
- [117] F. J. G. de Abajo, "Graphene Plasmonics: Challenges and Opportunities", *ACS Photonics* **1**, 135-152 (2014).
- [118] A. Woessner, M. B. Lundberg, Y. Gao, A. Principi, P. Alonso-Gonzalez, M. Carrega, K. Watanabe, T. Taniguchi, G. Vignale, M. Polini, J. Hone, R. Hillenbrand, and F. H. L. Koppens, "Highly confined low-loss plasmons in graphene-boron nitride heterostructures", *Nature Materials* **13**, 421-425 (2015).
- [119] X. Chen, Y. Chen, M. Yan, and M. Qiu, "Nanosecond Photothermal Effects in Plasmonic Nanostructures", *ACS Nano* **6**, 2550-2557 (2012).
- [120] R. Yu, J. D. Cox, J. R. M. Saavedra, and F. J. G. de Abajo, "Analytical Modeling of Graphene Plasmons", *ACS Photonics* **4**, 3106-3114 (2017).
- [121] S. Thongrattanasiri, F. H. Koppens, and F. J. G. De Abajo, "Complete Optical Absorption in Periodically Patterned Graphene", *Phys. Rev. Lett.* **108**, 047401 (2012).
- [122] C. Faugeras, B. Faugeras, M. Orlita, M. Potemski, R. R. Nair, and A. K. Geim, "Thermal Conductivity of Graphene in Corbino Membrane Geometry", *ACS Nano* **4**, 1889-1892 (2010).
- [123] E. Pop, V. Varshney, and A. K. Roy, "Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications", *MRS Bulletin* **37**, 1273-1281 (2012).

- [124] M. Shamsa, W. L. Liu, A. A. Balandin, C. Casiraghi, W. I. Milne, and A. C. Ferrari, "Thermal conductivity of diamond-like carbon films", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 161921 (2006).
- [125] S. Shihab, L. Thevenard, A. Lemaitre, J.-Y. Duquesne, and C. Gourdon, "Steady-state thermal gradient induced by pulsed laser excitation in a ferromagnetic layer", *J. Appl. Phys.* **119**, 153904 (2016).
- [126] H. H. Richardson, M. T. Carlson, P. J. Tandler, P. Hernandez, A. O. Govorov, "Experimental and theoretical studies of light-to-heat conversion and collective heating effects in metal nanoparticle solutions", *Nano Letters* **9**, 1139 (2009).

