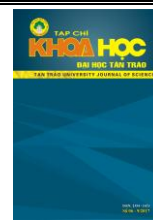




TẠP CHÍ KHOA HỌC ĐẠI HỌC TÂN TRÀO

ISSN: 2354 - 1431

<http://tckh.daihoctantrao.edu.vn/>



SURFACE PLASMON RESONANCE OF GOLD/SILVER CORE/SHELL NANOROD WITH DIFFERENT THICKNESS OF SILVER SHELL

Do Thi Hue^{1,*}, Tran Thi Thu Huong¹, Tran Khac Khoi¹

¹ Thai Nguyen University of Education, Vietnam

*Email address: huedt@tnue.edu.vn

<https://doi.org/10.51453/2354-1431/2021/455>

Article info

Received:

22/3/2021

Accepted:

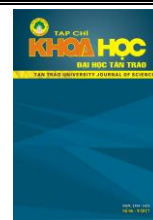
3/5/2021

Keywords:

Gold nanorods, nano silver, surface plasmon, structured core / shell, AuR / Ag.

Abstract:

This article shows the fabrication of AuR/Ag core/shell structural nanoparticles with the core of gold nanorods, the shells of silver nanoparticles according to the reduced method. This work involves two independent processes including the synthesis and optical properties survey of gold nanorods, then using the gold nanorods as the core particles for the next stage to form the core/shell structure AuR/Ag. Using UV-VIS absorption spectra to study the optical properties of the AuR/Ag core/shell structures and at the same time investigate the effect of the Ag⁺ concentration on the formation and optical properties of the AuR / Ag complex. The results showed that the optical properties of AuR / Ag strongly depend on the amount of the shell-forming precursor Ag⁺ ion. The greater the amount of Ag⁺, the thicker the silver crust, the plasmon resonance peaks of the fluid towards the shortwave, and the kinetic moment, the resonance peak at 353 nm with the contribution of electrons of the silver oscillating in the horizontal direction of the AuRs.



CỘNG HƯỞNG PLASMON BỀ MẶT ĐỊNH XÚ CỦA CẤU TRÚC LỖI/ VỎ AuR/Ag VỚI BỀ DÀY LỚP VỎ Ag THAY ĐỔI

Đỗ Thị Huệ^{1,*}, Trần Thị Thu Hương¹, Trần Khắc Khôi¹

¹Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên, Việt Nam

*Địa chỉ email: huedt@tnue.edu.vn

<https://doi.org/10.51453/2354-1431/2021/455>

Thông tin bài viết

Ngày nhận bài:

22/3/2021

Ngày duyệt đăng:

3/5/2021

Từ khóa: Thanh nano vàng, nano bạc, plasmon bề mặt, cấu trúc lõi/vỏ, AuR/Ag.

Tóm tắt

Bài báo này trình bày việc chế tạo các hạt nano cấu trúc lõi/vỏ AuR/Ag với lõi là thanh nano vàng, vỏ là lớp nano bạc theo phương pháp hóa khử. Công việc này gồm hai quá trình độc lập bao gồm việc tổng hợp và khảo sát đặc tính quang của các thanh nano vàng, sau đó sử dụng các thanh nano vàng làm hạt lõi cho giai đoạn tiếp theo để hình thành cấu trúc lõi/vỏ AuR/Ag. Sử dụng phổ hấp thụ UV-VIS nghiên cứu tính chất quang của các cấu trúc lõi/vỏ AuR/Ag, đồng thời khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Ag^+ đến sự hình thành và tính chất quang của phức hệ AuR/Ag. Kết quả cho thấy tính chất quang của AuR/Ag phụ thuộc mạnh vào lượng tiền chất hình thành lớp vỏ là ion Ag^+ . Khi lượng Ag^+ càng lớn thì lớp vỏ bạc càng dày, các đỉnh cộng hưởng plasmon của thanh dịch về phía sóng ngắn và động thời xuất hiện đỉnh cộng hưởng tại bước sóng 353 nm với sự đóng góp của các điện tử của lớp vỏ bạc dao động theo chiều ngang của thanh.

1. Tổng quan

Gần đây, đặc tính cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ của các cấu trúc nano kim loại đang được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm nghiên cứu bởi nhiều ứng dụng tiềm năng của chúng trong nhiều lĩnh vực, chẳng hạn như: cảm biến quang học [1], xúc tác [2], cảm biến sinh học [3], nghiên cứu tế bào [4] và hiệu ứng chuyển đổi quang – nhiệt [5]... Nhiều lý thuyết và nghiên cứu cơ bản đã chỉ ra rằng cộng hưởng plasmon bề mặt của các cấu trúc nano kim loại phụ thuộc mạnh vào hình dạng, kích thước và môi trường bao quanh các cấu trúc nano kim loại [6]. Các hạt nano kim loại như Au, Ag có tần số cộng hưởng plasmon nằm trong vùng ánh sáng khả kiến nên gây được các hiệu ứng về màu sắc mang lại nhiều ứng dụng [7,8]. Chính vì vậy, đã có nhiều các công trình nghiên cứu về việc tổng hợp các hạt nano Au, Ag với các hình dạng khác nhau như dạng cầu, thanh, tam giác, đĩa, hay

các cấu trúc dị hướng khác [9-14]. Đặc biệt, tính chất quang của các thanh nano vàng có thể điều chỉnh một dễ dàng bằng cách thay đổi tỉ lệ tương quan giữa kích thước các cạnh của thanh [15-16]. Bằng cách này có thể tạo ra các thanh nano vàng với đỉnh cộng hưởng plasmon nằm trong vùng hồng ngoại gần – vùng hấp thụ có nhiều ứng dụng đặc biệt là các ứng dụng trong y – sinh [17]. Bên cạnh đó, các hạt nano kim loại cấu trúc lõi/vỏ cũng có thể điều chỉnh đặc tính quang bằng cách thay đổi tỉ lệ tương quan giữa đường kính lõi và độ dày lớp vỏ [18-19]. Trong công việc trước chúng tôi đã báo cáo về việc tổng hợp và nghiên cứu đặc tính quang của các cấu trúc lõi/vỏ với lõi là hạt nano silica và lớp vỏ Au với mục đích hướng tới sử dụng chúng để nghiên cứu khảo sát hiệu ứng chuyển đổi quang nhiệt, tiêu diệt tế bào [20]. Dựa trên đặc tính quang của các thanh nano vàng và các hạt nano bạc, cấu

trúc lõi/vỏ AuR/Ag hứa hẹn những ứng dụng trong việc tăng cường tán xạ Raman bề mặt để phát hiện các phân tử màu ứng dụng trong ngành an toàn thực phẩm cũng như bảo vệ môi trường. Đồng thời chúng đóng vai trò như chất đánh dấu quang học để làm đầu dò phát hiện các tế bào ung thư hướng đích [21-24]. Đã có một số các nghiên cứu tổng hợp các cấu trúc lõi/vỏ Au/Ag với các hình dạng và hình thái khác nhau [25-26].

Trong bài báo này, chúng tôi tập trung tổng hợp cấu trúc lõi vỏ AuR/Ag với lõi là các thanh nano vàng và lớp vỏ là lớp nano bạc. Trên cơ sở đó, nghiên cứu sự ảnh hưởng của lớp vỏ bạc đến tính chất quang của phức hệ AuR/Ag thông qua sự thay đổi nồng độ tiền chất tổng hợp lớp vỏ Ag. Các nghiên cứu này được thực hiện thông qua các thông số trên phổ hấp thụ UV-VIS của các dung dịch hạt thu được.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu – hóa chất

Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB - $C_{19}H_{42}BrN$), silver nitrate ($AgNO_3$), hydrogen tetrachloroaurate(III) trihydrate ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$) and sodium borohydride ($NaBH_4$) được cung cấp bởi hãng Sigma. trisodium citrate $C_6H_5Na_3O_7$ and ascorbic acid (L-AA $C_6H_8O_6$) được mua của Merck. Nước khử ion được sử dụng trong tất cả các thí nghiệm cung cấp từ máy mili-Q. Các bình thí nghiệm được rửa sạch, khử trùng và làm khô trước khi sử dụng.

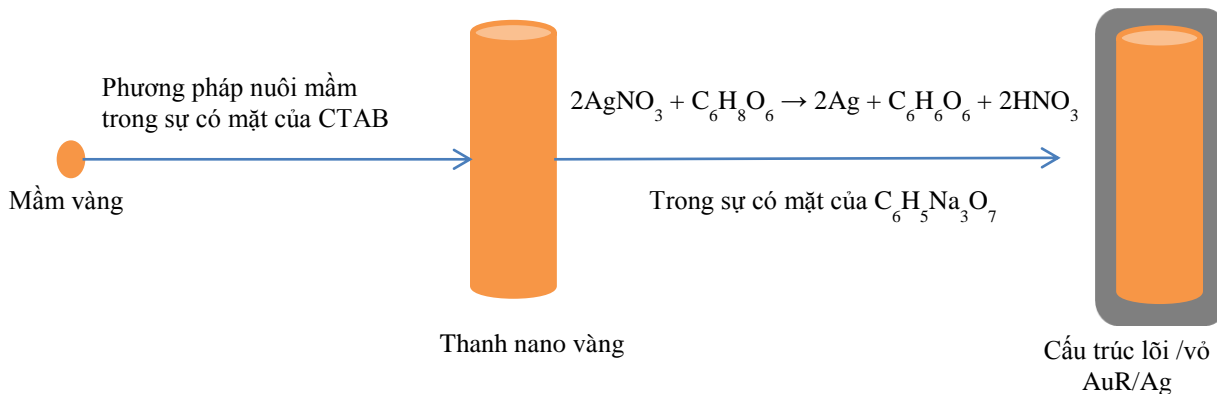
2.2. Tổng hợp thanh nano vàng

Các thanh nano vàng được tổng hợp theo phương pháp nuôi mầm như đã báo cáo trong công việc trước đây với một chút thay đổi nhỏ [27]. Trước tiên, các hạt mầm vàng được tổng hợp bằng cách sử dụng 10ml CTAB 0,1 M, 125 μ l $HAuCl_4$ 0,02 M và 0,5 ml $NaBH_4$. $NaBH_4$ pha mới trong

nước lạnh ($4^{\circ}C$) được đưa vào trong hỗn hợp chứa CTAB và $HAuCl_4$ khi đang khuấy từ ở nhiệt độ phòng. Dung dịch ngay lập tức chuyển từ màu vàng của phức $CTA-Au^{3+}$ sang màu nâu sáng. Đây là dấu hiệu của sự hình thành các hạt mầm Au tinh thể. Các hạt mầm này được giữ ổn định tại nhiệt độ phòng trong khoảng 3h. Sau đó, chúng được sử dụng làm hạt mầm để tổng hợp nên các thanh nano vàng. Dung dịch nuôi hạt mầm bao gồm: 10 ml CTAB 0,1 M, 150 μ l $HAuCl_4$ 0,02 M, 75 μ l $AgNO_3$ 0,1 M, 50 μ l L-AA 0,1 M. Cuối cùng 100 μ l dung dịch mầm Au tinh thể được thêm vào trong dung dịch nuôi, duy trì khuấy từ khoảng 1h tại nhiệt độ phòng. Ngay sau khi cho L-AA dung dịch chuyển từ màu vàng của phức sang không màu, sau đó chuyển dần sang màu nâu đỏ. Đến khi dung dịch không đổi màu là dấu hiệu kết thúc phản ứng (sau khoảng 1h).

2.3. Tổng hợp cấu trúc lõi/vỏ AuR/Ag

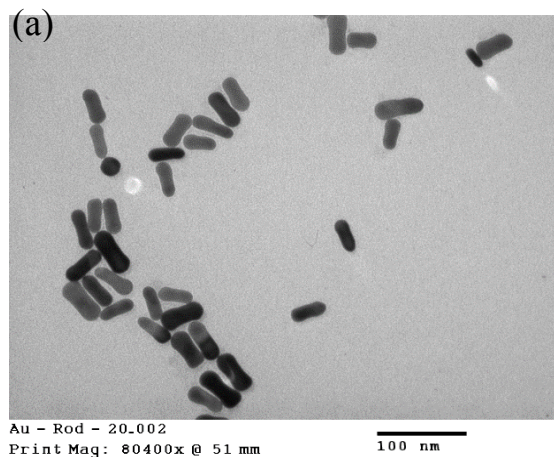
Các cấu trúc lõi/vỏ AuR/Ag được tổng hợp cũng theo cơ chế nuôi mầm. Ở đây, các thanh vàng đóng vai trò làm mầm để cho các ion Ag^+ bị khử trên đó, hình thành lớp vỏ bạc. Để khảo sát ảnh hưởng của tiền chất ion Ag^+ , 9 bình phản ứng đã được chuẩn bị. Trong mỗi bình chứa 1ml dung dịch thanh nano vàng, 4 ml dung dịch trisodium citrate 15%. Sau đó, thêm vào vào mỗi bình các lượng $AgNO_3$ 1 mM tương ứng: 0,1 ml; 0,2 ml; 0,3 ml; 0,4 ml; 0,5 ml; 0,8 ml; 1 ml; 1,2 ml; 1,4 ml. Cuối cùng 0,5 ml L-AA 5% được thêm vào trong khi khuấy từ tại nhiệt độ phòng. Sau khoảng 5 phút khi thêm L-AA màu của dung dịch thay đổi từ tím, sang nâu, xanh đỏ, vàng... tùy thuộc theo lượng $AgNO_3$ và L-AA đưa vào. Khoảng 10 phút khuấy từ màu của dung dịch không thay đổi là dấu hiệu phản ứng kết thúc hoàn toàn. Như vậy, có thể mô tả quá trình tổng hợp cấu trúc lõi/vỏ AuR/Ag theo sơ đồ hình 1.



Hình 1. Sơ đồ nguyên lý tổng hợp cấu trúc lõi/vỏ AuR/Ag

2.4. Phương pháp khảo sát đo đạc

Các dung dịch hạt sau khi tổng hợp được nghiên cứu tính chất quang bằng phổ hấp thụ UV-VIS trên hệ máy UV-2600 của hãng Shimadzu với bước sóng khảo sát từ 200 nm đến 900 nm. Hình thái, kích thước của các thanh nano vàng được quan sát



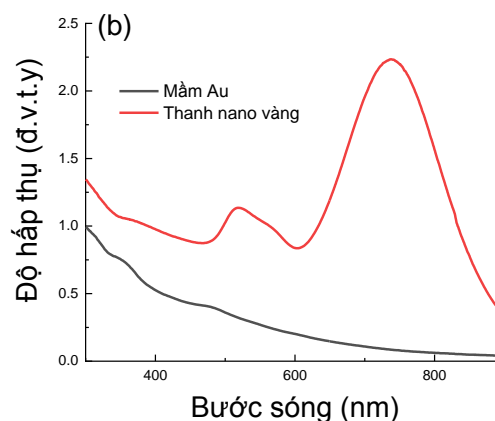
Hình 2. Ảnh TEM của các thanh nano vàng (AuR) với độ phóng đại 40000 lần, thang đo 100nm (a), phổ hấp thụ UV-VIS của hạt mầm vàng (đường đen) và thanh nano vàng (đường đỏ) (b).

Các thanh nano vàng được tổng hợp theo phương pháp nuôi mầm từ các tinh thể vàng mầm với sự có mặt của chất hoạt động bề mặt và định hướng sự phát triển của thanh CTAB [28-29]. Hình 2(a) là ảnh TEM của các thanh nano vàng với độ phóng đại 40 nghìn lần. Có thể thấy các thanh nano đơn phân tán trong dung dịch, chiều dài thanh trung bình khoảng 40 – 45 nm, chiều rộng khoảng 10 nm. Ảnh TEM này thu được sau khi mẫu đã được xử lý rất sạch CTAB bằng cách li tâm với tốc độ cao nhiều lần với nước khử ion. Tính chất quang của các hạt mầm tinh thể và các thanh nano vàng được khảo sát bằng phổ hấp thụ UV-VIS (hình 2b). Có thể thấy, phổ hấp thụ của các tinh thể nano vàng là một dải rộng gần như không có đỉnh hấp thụ. Đây là dạng phổ đặc trưng của các hạt nano vàng kích thước nhỏ dưới 10 nm do dao động của tập thể các điện tử dẫn trên bề mặt hạt bị dập tắt nhanh chóng bởi biên hạt. Độ hấp thụ tại vùng tử ngoại của các dung dịch cao là chủ yếu do CTAB, điều này đã được chúng tôi khảo sát một cách độc lập và được đề cập đến trong tài liệu [30]. Phổ hấp thụ của các thanh nano vàng được đặc trưng bởi hai đỉnh hấp thụ tương ứng với hai mode dao động của điện tử. Đỉnh cộng hưởng tại bước sóng ngắn tương ứng với dao động của điện tử theo chiều ngang của thanh và

qua ảnh bằng kính hiển vi điện tử truyền qua Model. Jem 1010 hãng JEOL – Nhật Bản bằng cách trải hạt trên lưới đồng phủ cacbon và được gia tốc với thế 80 kV.

3. Kết quả và thảo luận

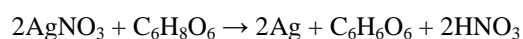
3.1. Thanh nano vàng



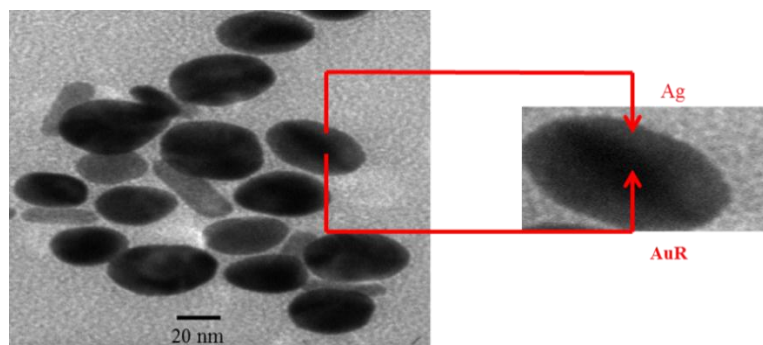
đỉnh cộng hưởng tại bước sóng dài tương ứng với dao động của điện tử theo chiều dọc của thanh [30]. Các thanh nano vàng được sử dụng như là các hạt mầm mới để làm vật liệu lõi cho quá trình hình thành cấu trúc lõi/vỏ AuR/Ag.

3.2. Cấu trúc lõi/vỏ AuR/Ag

Trong nghiên cứu của chúng tôi, lớp vỏ bạc chỉ có thể hình thành trên hạt lõi là các thanh vàng trong điều kiện môi trường có chất hoạt động bề mặt CTAB, vì vậy, dung dịch AgNO_3 được đưa vào trong dung dịch thanh nano vàng khi chưa loại bỏ CTAB. Sở dĩ như vậy là vì CTAB trong dung dịch thanh nano vàng cung cấp ion Br^- để hình thành AgBr để điều khiển tốc độ khử của ion Ag^+ thành các nguyên tử Ag^0 . Trong quá trình hình thành các nguyên tử Ag^0 , AA đóng vai trò là chất khử, phản ứng khử xảy ra theo phương trình sau:



Trong thí nghiệm này dung dịch trisodium citrate là để tạo môi trường có pH phù hợp cho phản ứng khử của $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ và AgNO_3 . Vì việc hình thành lớp vỏ Ag phụ thuộc vào tốc độ phản ứng khử tức là phụ thuộc vào nồng độ các chất tham gia phản ứng, do đó, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ion Ag^+ lên tính chất quang của AuR/Ag.

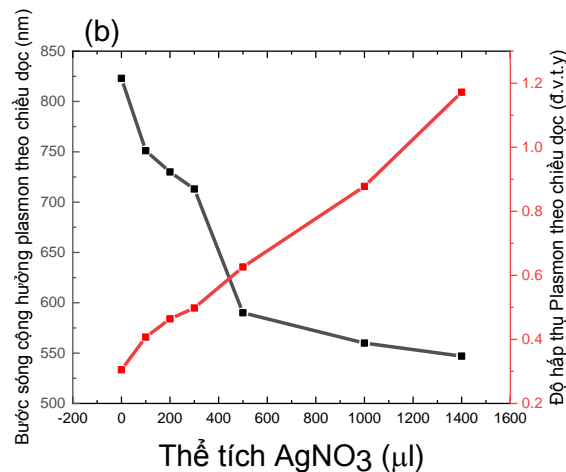
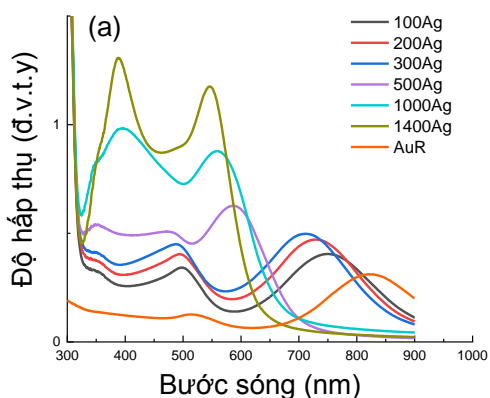


Hình 3. Ảnh TEM của các hạt cấu trúc lõi/vỏ AuR/Ag với thang đo là 20 nm (hình trái) và hình phóng đại một hạt (hình phải).

Hình 3 là ảnh TEM của các cấu trúc lõi/vỏ AuR/Ag với lượng AgNO_3 1 mM được sử dụng là 0,5 ml. Qua ảnh TEM có thể thấy được cấu trúc lõi/vỏ của AuR/Ag, các hạt nano bạc đã bao bọc bên ngoài thanh nano vàng một lớp có độ dày kích thước nano mét. Việc bọc này khá đồng đều trên thanh nano vàng, tuy nhiên Ag bám ít hơn ở các đầu của thanh, tạo ra các hạt cấu trúc lõi/vỏ có dạng thuôn dài ở hai đầu. Điều này là do mật độ các phân tử CTAB trên thanh nano vàng ở hai đầu là nhiều hơn so với ở các mặt bên của thanh, chúng phần nào hạn chế sự di chuyển của các nguyên tử Ag vào hai đầu thanh nano vàng [31]. Ảnh TEM cho thấy

các hạt cấu trúc lõi/vỏ đã được chế tạo thành công bằng phương pháp này. Tuy nhiên, có một thực tế là trong dung dịch hạt có thể hình thành một số ít các hạt nano bạc với các hình dạng khác nhau, và một số thanh vàng không được bọc bởi các hạt nano bạc. Điều này có thể quan sát trên ảnh TEM (Hình 3). Các cấu trúc nano lõi/vỏ AuR/Ag trong dung dịch thu được theo phương pháp lắng đọng tại nhiệt độ phòng, vì chúng có trọng lượng lớn hơn các hạt khác tạo thành trong dung dịch.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ Ag^+ lên tính chất quang của AuR/Ag



Hình 4. Phổ hấp thụ UV-VIS của dung dịch thanh nano vàng và các dung dịch AuR/Ag với các thể tích dung dịch Ag^+ khác nhau (a) và sự phụ thuộc của đỉnh cộng hưởng plasmon theo chiều dọc của thanh (b).

Có thể thấy, tính chất quang của các dung dịch hạt thu được phụ thuộc mạnh vào lượng tiền chất là các ion Ag^+ . Các thanh nano vàng với hai đỉnh cộng hưởng đặc trưng tại bước sóng 828 nm và 517 nm được sử dụng làm lõi để tạo cấu trúc lõi/vỏ AuR/Ag. Các cấu trúc lõi/vỏ được tạo ra với lượng ion Ag^+ thay đổi từ 100 μl đến 1400 μl trong thể tích 5 ml dung dịch nuôi. Trên phổ hấp thụ (Hình

4a) cho thấy, phổ hấp thụ của các hạt có dạng đặc trưng của cấu trúc lõi/vỏ với hai đỉnh cộng hưởng plasmon. Các đỉnh cộng hưởng đều dịch về phía sóng ngắn so với các đỉnh cộng hưởng plasmon của thanh nano vàng. Đồng thời, lượng AgNO_3 càng tăng thì các đỉnh cộng hưởng càng dịch về phía sóng ngắn, đồng thời độ hấp thụ cũng tăng (gần như tỉ lệ thuận với sự tăng của thể tích AgNO_3). Hình

4b). Khi thêm 100 μl AgNO_3 vào dung dịch nano vàng thì đỉnh cộng hưởng theo chiều dọc của thanh dịch về phía sóng ngắn 78 nm trong khi đỉnh cộng hưởng theo chiều ngang của thanh chỉ dịch 18 nm. Sự dịch về phía sóng ngắn của các đỉnh cộng hưởng plasmon có thể được giải thích với hai lý do sau: một là, khi tăng lượng AgNO_3 làm giảm tỉ lệ các cạnh của thanh; hai là, hằng số điện môi giữa lớp chuyển tiếp lõi vàng và vỏ bạc thay đổi theo chiều dày của lớp vỏ [32-33]. Sự tăng của cường độ hấp thụ là do thuộc tính nội tại của Ag gây ra vì thành phần phần ảo trong độ điện thẩm của Ag lớn hơn Au [34]. Đồng thời, khi thêm AgNO_3 vào dung dịch trên phổ xuất hiện thêm đỉnh ở vùng 353 nm. Đây là đóng góp của các điện tử theo chiều ngang của lớp vỏ bạc, lớp vỏ bạc càng dày thì đỉnh cộng hưởng này có cường độ càng lớn.

4. Kết luận

Cấu trúc lõi/vỏ AuR/Ag đã được tổng hợp và độ dày lớp vỏ bạc đã được điều chỉnh bằng cách thay đổi lượng AgNO_3 khi đưa vào dung dịch chứa thanh nano vàng. Bước sóng cộng hưởng plasmon theo chiều dọc của thanh giảm 280 nm từ 826 nm đến 546 nm, đồng thời xuất hiện đỉnh cộng hưởng plasmon theo chiều ngang do dao động của các điện tử của lớp vỏ bạc tại bước sóng 353 nm. Đây cũng là một minh chứng cho việc đã tổng hợp được lớp vỏ bạc trên thanh nano vàng. Điều này đã được giải thích là do khi bề dày lớp vỏ bạc tăng lên làm giảm tỉ lệ các cạnh của thanh đồng thời làm thay đổi hằng số điện môi giữa lớp tiếp giáp giữa lõi vàng và vỏ Ag. Độ hấp thụ của các dung dịch chứa các hạt cấu trúc lõi/vỏ tăng khi lượng AgNO_3 đưa vào dung dịch tăng lên vì đóng góp của lớp vỏ bạc trong quá trình tương tác với ánh sáng.

5. Cảm ơn

Bài báo được hoàn thành nhờ sự hỗ trợ của đề tài cấp Bộ mã số B2018-TNA-03-CtrVL

REFERENCES

[1] Chen, C.D., Cheng, S.F., Chau, L.K., Wang, C.R.C. (2007). Sensing capability of the localized surface plasmon resonance of gold nanorods, *Biosens. Bioelectron.*, 926.

[2] Narayan, N., Meiyazhagan, A., & Vajtai, R. (2019). Metal Nanoparticles as Green Catalysts. *Materials (Basel, Switzerland)*, 12(21), 3602. <https://doi.org/10.3390/ma12213602>.

[3] Gayda, G.Z., Demkiv, O.M., Stasyuk, N.Y., Serkiz, R.Y., Lootsik, M.D., Errachid, A., Gonchar, M.V., Nisnevitch, M. (2019). Metallic Nanoparticles Obtained via "Green" Synthesis as a Platform for Biosensor Construction, *Applied Sciences*, 9, 720.

[4] Abdal Dayem, A., Lee, S.B., Cho, S.G. (2018). The Impact of Metallic Nanoparticles on Stem Cell Proliferation and Differentiation, *Nanomaterials*, 8(10):761.

[5] Liu, X., Shan, G., Yu, J., Yang, W., Ren, Z., Wang, X., Xie, X., Chen, H., Chen, X. (2017). Laser heating of metallic nanoparticles for photothermal ablation applications, *AIP Advances*, 7, 025308.

[6] Stefan Maier, A.M. (2007). *Plasmonics: fundamentals and applications*, Department of Physics, University of Bath, UK, 5, 67.

[7] Cristian, T., Daniela, T., Timea, S., Simion, A. (2014). Finite-Difference Time-Domain (FDTD) design of gold nanoparticle chains with specific surface plasmon resonance, *Journal of molecular structure*, 1072: 137-143.

[8] Shi, W., Sahoo, Y., Swihart, M.T. (2005). Gold Nano shells on Polystyrene Cores for Control of Surface Plasmon Resonance. *Langmuir*, 21(4): 1610-1617.

[9] Kim, M.H., Lu, X., Wiley, B., Lee, E.B., Xia, Y. (2008). Morphological Evolution of Single-Crystal Ag Nanospheres during the Galvanic Replacement Reaction with HAuCl_4 , *The Journal of Physical Chemistry C*, 112: 7872-7876.

[10] Skrabalak, S. E., Au, L., Li, X., Xia, Y. (2007). Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages, *Nature Protocols*, 2, 2182.

[11] Jana, N.R., Gearheart, L., and Murphy, C.J. (2001). Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 4065.

[12] Gole, A., and Murph, C.J. (2004). Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods: Role of the Size and Nature of the Seed, *Chemistry of Materials*, 16, 3633.

[13] Liu, M., and Guyot-Sionnest, P. (2005). Mechanism of Silver(I)-Assisted Growth of Gold Nanorods and Bipyramids, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 22192.

[14] Wiley, B.J., Xiong, Y., Li, Z.Y., Yin, Y., and Xia, Y. (2006). Right Bipyramids of Silver: A New Shape Derived from Single Twinned Seeds, *Nano Letters*, 6, 765.

[15] Olson, J., Dominguez-Medina, S., Hoggard, A., Wang, L.Y., Chang, W.S., Link, S. (2015). Optical characterization of single plasmonic nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 44: 40-57.

- [16] Jia, H., Fang, C., Zhu, X.M., Ruan, Q., Wang, Y.X., Wang, J. (2015). Synthesis of absorption-dominant small gold nanorods and their plasmonic properties, *Langmuir*, 31, 7418.
- [17] Ali, M.R.K., Rahman, M.A., Wu, Y., Han, H., Peng, X., Mackey, M.A., Wang, D., Shin, H.J., Chen, Z.G., Xiao, H. (2017). Efficacy, long-term toxicity, and mechanistic studies of gold nanorods photothermal therapy of cancer in xenograft mice, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114, 3110.
- [18] Zhang, J., and Zayats, A. (2013). Multiple Fano resonances in single-layer nonconcentric core-shell nanostructures”, *Optics Express* 21, 8426.
- [19] Lu, L., Gwendolyn, B., Ionel, H., Dan, V.G. (2013). Core-shell gold/silver nanoparticles: Synthesis and optical properties”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 392, 90.
- [20] Lien, N.T.H., Ngan, L.T., Hue, D.T., Duong, V.T.T.D., Hoa, D.Q., Nhung, T.H. (2013). Preparation and characterization of silica-gold core-shell nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 2091, Vietnam.
- [21] Ma, Y., Li, W.W., Cho, E.C., Li, Z., Yu, T., Zeng, J., Xie, Z., Xia, Y. (2010). Au@Ag Core-Shell Nanocubes with Finely Tuned and Well-Controlled Sizes, Shell Thicknesses, and Optical Properties, *American Chemical Society Nano*, 4, 6725.
- [22] Gong, J., Zhou, F., Li, Z., Tang, Z. (2012). Synthesis of Au@Ag Core-Shell Nanocubes Containing Varying Shaped Cores and Their Localized Surface Plasmon Resonances, *Langmuir*, 28, 8959.
- [23] Wu, L., Wang, Z., Zong, S., Huang, Z., Zhang, P., Cui, Y. (2012). A SERS-based immunoassay with highly increased sensitivity using gold/silver core-shell nanorods, *Biosensors and Bioelectronics*, 38, 94.
- [24] Zong, S., Wang, Z., Yang, J., Wang, C., Xu, S., Cui, Y. (2012). A SERS and fluorescence dual mode cancer cell targeting probe based on silica coated Au@Ag core-shell nanorods”, *Talanta*, 15, 368.
- [25] Ah, C. S., Hong, S. D., and Jang, D. J. (2001). Preparation of Au@Ag Core-Shell Nanorods and Characterization of Their Surface Plasmon Resonances, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 7871.
- [26] Liu, M., and Guyot-Sionnest, P. (2004). Synthesis and Optical Characterization of Au/Ag Core/Shell Nanorods, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 5882.
- [27] Hue, D.T., Duong, V.T.T., Nghia, N.T., Nhung, T.H., Lien, N.T.H. (2018). “Seeded Growth Synthesis Of Gold Nanorods For Photothermal Application”, *Vietnam Journal of Science and Technology*, 56: 148-157, Vietnam.
- [28] Xiaolong, X., Yuanyuan, Z., Xiangdong, X., Shuaidong, H., Fei, C., Guozhang, Z., Xing-Jie, L. (2014). Seedless synthesis of high aspect ratio gold nanorods with high yield, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 3528.
- [29] Ming-Zhang, W., Tian-Song, D., Zhang, Q., Zhiqun, C., Shiqi, L. (2021). Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods at Low Concentrations of CTAB, *ACS Omega* 6, 13: 9188–9195.
- [30] Murphy, C. J., Thompson, L.B., Chernak, D.J., Yang, Y.A., Sivapalan, S.T., Boulos, S.P., Huang, J., Alkilany, A.M., Sisco, P.N. (2011). Gold nanorod crystal growth: From seed-mediated synthesis to nanoscale sculpting. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 16: 128–134.
- [31] Yanan, M., Jun, Z., Weibo, Z., Zhenhong, J., Lucia, P., Pasquale, M. (2014). Localized Surface Plasmon Resonance and Surface Enhanced Raman Scattering Responses of Au@Ag Core-Shell Nanorods with Different Thickness of Ag Shell, *Nanoscience and Nanotechnology*, 14: 4245–4250.
- [32] Linh, N., Mihir, D., Ober, M. F., Besteiro, L.V., Wang, Z.M., Nickel, B., Govorov, A. O., Liedl, L., Jungemann, A.H. (2020). Chiral Assembly of Gold-Silver Core-Shell Plasmonic Nanorods on DNA Origami with Strong Optical Activity, *American Chemical Society Nano*, 14: 7454–7461.
- [33] Rodríguez, O. P., Núñez, P.D., Rubio, G. G., González, V. M., Rivera, A., Perlado, J. M., Junquera, E., & Martínez, A. G. (2020). Au@Ag Core-Shell Nanorods Support Plasmonic Fano Resonances”, *Scientific Reports*, 10, 5921.
- [34] Dongxiang, L., Xiaofang, Z., Jie, Z., Chunxing, W., Taoran, Z., Chunfang, L., Meiwen, C. (2020). Shuttle-like core-shell gold nanorod@Ag-Au nanostructures: Shape control and electrocatalytic activity for formaldehyde oxidation, *Applied Surface Science*, 528, 1145.