

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR
OPTIKAI ÉS KVANTUMELEKTRONIKAI TANSZÉK

Nanostruktúrált ezüst réteg lézeres kialakítása felületerősített Raman spektroszkópiai mérésekhez

Tudományos diákköri dolgozat

Készítette:

Kohut Attila
II. Fizikus MSc

Szénási Ráhel
III. Fizika BSc

Témavezetők:

Dr. Geretovszky Zsolt, egyetemi adjunktus
SZTE TTIK Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Dr. Hopp Béla, tudományos tanácsadó
SZTE TTIK Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Szeged, 2012

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	4
2.1 Raman spektroszkópia.....	4
2.1.1 A módszer fejlődése.....	4
2.1.2 Alapelv.....	4
2.1.3 A Raman spektrum.....	6
2.2 Felületerősített Raman spektroszkópia.....	8
2.2.1 A módszer fejlődése.....	8
2.2.2 Alapelv.....	8
2.2.3 SERS szubsztrátok.....	10
2.3 Ezüst nanorészecskék lézeres leválasztása.....	10
3. Célkitűzések.....	14
4. Eredmények.....	15
4.1 Alkalmazott módszerek.....	15
4.1.1 Kísérleti elrendezés.....	15
4.1.2 Karakterizációs technikák.....	17
4.2 Nanostruktúrált ezüst leválasztása.....	18
4.2.1 Morfológia, kémiai összetétel.....	18
4.2.2 A leválasztási paraméterek hatása.....	21
4.3 SERS-aktivitás.....	29
5. Összefoglalás.....	35
6. Köszönetnyilvánítás.....	36
7. Irodalomjegyzék.....	37

1. Bevezetés

A Raman spektroszkópia a rezgési és forgási nívók meghatározására, s ezen keresztül anyagok és szerkezetük érzékeny azonosítására szolgáló eljárás. Alapja a fény rugalmatlan (Raman-) szóródása az anyagokat felépítő molekulákon, atomokon. A Raman spektroszkópiát hagyományosan elsősorban a kémia és szilárdtestfizika különböző területein alkalmazták mint anyagvizsgálati módszert. Napjainkra azonban már az ipari, és a hétköznapi élethez közel álló alkalmazásai is egyre inkább teret nyernek. Hatékonyságát a bűnüldözés különböző területein is bizonyította, különösen kábítószeres és robbanóanyagok azonosításánál, illetve hamis dokumentumok felderítésénél [1]. A Raman spektroszkópia az orvosi alkalmazásokban is egyre hangsúlyosabb szerepet kap, például a rák korai diagnózisában vagy különböző anyagok bőrre gyakorolt hatásának vizsgálatában [2]. De potenciálisan alkalmazható a vér tejsav szintjének, illetve egyéb összetevői koncentrációjának figyelemmel kísérésére is [3].

Csoportunk egy nemzetközi együttműködésben zajló ipari fejlesztőmunka részeként orvosi célra tervez és épít egy Raman szóráson alapuló száloptikás berendezést. Ezen munka célja, hogy lehetővé tegye bizonyos marker molekulák detektálását, akár az emberi szervezeten belül is. Ennek eléréséhez nagy érzékenységgű mérést lehetővé tevő eszköz szükséges. A Raman elven alapuló detektálást azonban korlátozza, hogy a Raman szórás inherensen gyenge folyamat. Az érzékenység növelésére több módszer is létezik, az egyik legelterjedtebb a felületerősített Raman spektroszkópia (SERS), melynél a mérendő anyag egy nanostruktúrált fém felülettel érintkezik, aminek a hatására a Raman jel intenzitása több nagyságrendet erősödik.

Dolgozatunkban ezüst molekulák oldatból történő lézeres leválasztását vizsgáljuk, a leválasztást befolyásoló paraméterek, illetve a kialakuló nanostruktúrák morfológiai tulajdonságainak szemszögéből. Megmutatjuk, hogy a létrehozott ezüst rétegek SERS-aktívak, valamint megvizsgáljuk, hogy a leválasztás, valamint a kiindulási oldat tulajdonságai miként befolyásolják a rétegek SERS-aktivitását.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Raman spektroszkópia

2.1.1 A módszer fejlődése

Az első elmélet, amely a fény rugalmatlan szóródásáról szól, 1923-ból, Adolf G. Smekaltól származik. A jelenség kísérleti bizonyítékát 1928-ban C. V. Raman és K. S. Krishnan, valamint tőlük függetlenül G. Landsberg és L. Mandelstam adta meg. Az eredeti kísérleti elrendezésben teleszkóppal napfényt fókuszáltak egy mintára, a szóródott fény összegyűjtését pedig egy másik lencsével végezték. A beeső fénytől eltérő frekvenciájú szórt komponensek kimutatására egy szűrőrendszert használtak [4]. A kísérletek során a fő kihívást a szórt fény detektálása jelentette, ugyanis annak intenzitása a rugalmasan szóródott Rayleigh komponenshez viszonyítva, illetve abszolút értelemben véve is alacsony. Az eljárás tökéletesítését célzó első kísérletek a fényforrás fejlesztésére irányultak. Számos anyagból készítettek lámpákat (pl. hélium, bizmut, ólom, cink), de alacsony fényintenzitásuk miatt ezek egyike sem vált be. Higanylámpákat is használtak gerjesztő forrásként, melyek aztán kereskedelmi forgalomban is megjelentek. Az igazi áttörést azonban a lézer megjelenése hozta meg, melyet 1962 óta használnak a Raman spektroszkópiában, és mára a technika egyeduralgó fényforrásává vált. A fényforrásokkal párhuzamosan a detektorok is fejlődtek, így a kezdeti kísérletekben használt fotolemezeket 1942 után felváltották a fotoelektronsokszorozók. A kísérleti elrendezés optikai elemeinek behatóbb vizsgálata az 1960-as évek elején kezdődött, amikor kimutatták, hogy a két, vagy akár három monokromátoros rendszerek hatékonyabban távolítják el a rugalmasan szóródott komponenset a spektrumból, mint az egy monokromátorral rendelkezők. A holografikus rácsok 1968-as megjelenésével a Raman szórt fény gyűjtésének hatásfoka tovább nőtt [5]. E fejlesztések hozzájárultak ahhoz, hogy napjaink Raman eszközei jól használható, kompakt berendezések, melyek kifinomult kísérletek elvégzését teszik lehetővé. A Raman módszer megbízhatóságának és reprodukálhatóságának köszönhetően a technika mára az ipari alkalmazásokban is egyre jelentősebb szerephez jut [6].

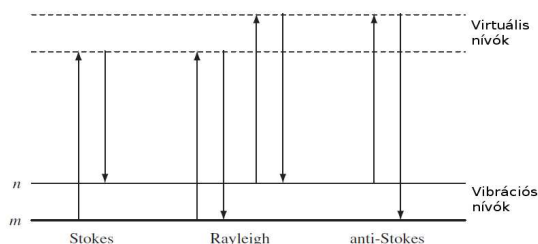
2.1.2 Alapelv

A fény és az anyag kölcsönhatása során a fotonok visszaverődésén és elnyelődésén túl szóródhatnak is a molekulákon¹. Ekkor a kölcsönhatáshoz – az abszorpcióval ellentétben – nem szükséges, hogy a kölcsönhatásban résztvevő foton energiája megegyezzen a molekula két energiaszintje közti

¹ Megjegyezzük, hogy az egyszerűbb fogalmazás kedvéért az elkövetkezőkben molekulák alatt az anyagi rendszer olyan alkotóelemeit is értjük, mint az atomok, atomtörzsek, ionok, stb.

különbséggel.

A Raman spektroszkópiában egy monokromatikusnak tekinthető fénysugárral világítják meg a mintát, ami a molekulákkal kölcsönhatva polarizálja azok elektronfelhőit, ezáltal létrehozva egy rövid élettartamú gerjesztett állapotot, az ún. virtuális nívót. Ez az állapot nem stabil, a fotonok gyorsan reemittálódnak. Ha a gerjesztés során csupán az elektronfelhő torzul, jelentős energiaátadás nem történik, így a szórt fény frekvenciája gyakorlatilag megegyezik a beeső fény frekvenciájával. Ez a folyamat rugalmas szóródásnak tekinthető, melyet Rayleigh szórásnak hívnak. Amennyiben a kölcsönhatás következtében az abban résztvevő molekula mozgásba jön, akkor a foton és a molekula között energiaátadás is történik. Ez a folyamat a rugalmatlan szóródás, mely esetben a szórt fény frekvenciája különbözik a gerjesztő fényétől, mégpedig a molekulára jellemző rezgési vagy forgási² nívó frekvenciájával. Ez a Raman szórás. Ha a szórás során eredetileg alapállapotú molekulák kerülnek egy magasabb vibrációs állapotba, azaz a kisugárzott fény frekvenciája kisebb mint a gerjesztő fényé, a folyamatot Stokes szórásnak hívjuk. A Stokes folyamatnál kisebb valószínűséggel az is előfordulhat, hogy a molekulák eredetileg egy magasabb energiájú állapotban vannak, és a szórás során alapállapotba kerülnek vissza. Ekkor a szórt fény frekvenciája nagyobb mint a gerjesztő fényé, a folyamatot pedig anti-Stokes szórásnak nevezzük [4]. Az **1. ábra** e három szórási folyamatot szemlélteti sematikusán.



1. ábra: A Rayleigh- és Raman szórás nívó diagramja. Az ábrán látható nívók energiája a legalsó, alapállapotú nívótól felfelé növekszik. [Eredeti ábra: E. Smith, G. Dent: Modern Raman Spectroscopy – A practical approach, Wiley, 2005, p 4.]

Jóllehet a Raman szórás legegyszerűbben a kvantummechanika segítségével írható le, a klasszikus elmélet jó lehetőséget biztosít a jelenség szemléletes magyarázatára. Az alábbiakban ezért ez utóbbi utat követve teszünk néhány megfontolást. Tekintsünk egy kétatomos molekulát, amit egy ν_0 frekvenciájú lézernyalábbal gerjesztünk, melynek térerőssége $E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$ szerint változik, ahol E_0 a térerősségvektor amplitúdója. Amikor egy ilyen tér az anyaggal kölcsönhat elektromos dipólmomentum indukálódik, melynek nagysága $P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$, ahol α a minta

² A továbbiakban csak a rezgési nívók Raman szórásban betöltött szerepét tárgyaljuk, ugyanis a forgási állapotokra is hasonló megfontolások érvényesek.

polarizálhatósága. Ha a molekula ν_m frekvenciával rezeg, kitérése $q=q_0 \cos 2\pi \nu_m t$ alakban írható le, ahol q_0 a rezgés amplitúdója. Amennyiben q_0 nem nagy, a polarizálhatóság a nyugalmi helyzet körül sorba fejthető. Ha a sorfejtésben csak az első rendig megyünk, a dipólmomentumra a következő összefüggést kapjuk:

$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q E_0 \cos 2\pi \nu_0 t = \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \cos 2\pi \nu_m t = \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \left[\cos 2\pi (\nu_0 + \nu_m) t + \cos 2\pi (\nu_0 - \nu_m) t \right] \end{aligned}$$

A kifejezés első tagja a gerjesztő fényével azonos frekvencián sugárzó dipólnak felel meg. Ez tehát a Rayleigh szórás leíró rész. A második tag pedig a Raman szórásnak felel meg $\nu_0 - \nu_m$ Stokes és $\nu_0 + \nu_m$ anti-Stokes frekvenciákkal. A fenti kifejezésből az is látszik, hogy a Raman szórás feltétele, hogy a $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ tag nullától különbözzön, vagyis, hogy a folyamat során változzon az anyag polarizálhatósága. Ez a Raman szórásra érvényes legáltalánosabb kiválasztási szabály [5].

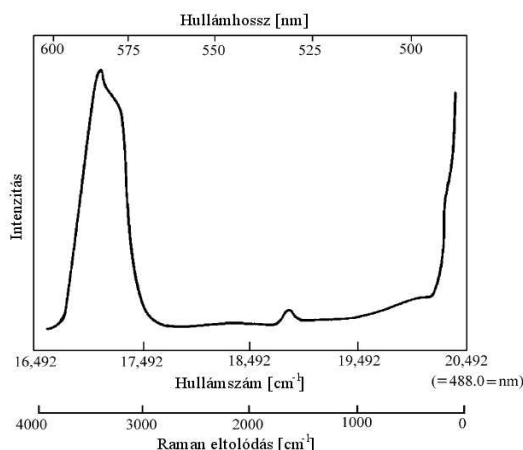
2.1.3 A Raman spektrum

Ahogy arról korábban már szó volt, a Raman szórt fotonok energiája a gerjesztő fotonok energiájától a vibrációs nívók közti különbséggel tér el. Azaz egy anyag Raman spektrumában megjelenő csúcsok az anyagra jellemző rezgési energiákhoz tartoznak. A spektrum ábrázolása során az energiát az azzal egyenesen arányos hullámszámmal (cm^{-1}) szokás kifejezni. Bár a Raman spektrumot abszolút hullámszám skálán is fel lehetne tüntetni, de ez azt eredményezné, hogy ugyanazon anyagok különböző hullámhosszú gerjesztéssel felvett spektrumai eltérőek lennének. Ennek feloldására a szórt fotonok intenzitása jellemzően nem abszolút skálán van ábrázolva, hanem az ún. Raman eltolódás függvényében. Ez a szórt fény és a gerjesztő lézer hullámszámainak

különbsége, amit cm^{-1} -ben a következőképpen kapunk meg: $\Delta = \pm \left(\frac{1}{\lambda_l * 10^{-7}} - \frac{1}{\lambda_{sz} * 10^{-7}} \right)$, ahol λ_l a

lézer, λ_{sz} pedig a szórt fény nanométerekben kifejezett hullámhossza, a pozitív előjel a Stokes-i, a negatív az anti-Stokes-i esetre érvényes. A Raman eltolódás alkalmazásával biztosított, hogy a különböző gerjesztő hullámhosszak mellett felvett Raman spektrumok további átalakítások nélkül összehasonlíthatóak legyenek. A **2. ábrán** a víz Raman spektruma látható. A grafikon vízszintes

tengelyén a hullámhossz-, abszolút hullámszám- és a hullámszámban kifejezett Raman eltolódás-skála is fel van tüntetve.



2. ábra: A víz Raman spektruma. [Eredeti ábra: S. Sasic, Pharmaceutical Applications of Raman Spectroscopy, Wiley, 2008, p 5]

A Raman szórás egyik sajátossága, hogy inherensen gyenge folyamat. Nagyságrendileg 10^6 - 10^8 gerjesztő fotonra jut egy Raman szórt foton. Ez az oka annak, hogy egy használható Raman spektrum felvétele a Rayleigh vonal és az egyéb külső fények gondos szűrését igényli. A Raman spektrum szimmetrikus a gerjesztő frekvenciára, az alacsonyabb energiájú tartományban a Stokes szórásból, míg a magasabb energiájú tartományban az anti-Stokes szórásból származó csúcsok találhatók. A Stokes és anti-Stokes folyamatok intenzitását az határozza meg, hogy milyen a szórási folyamatokban résztvevő állapotok betöltöttsége.

A rezgési frekvenciák, és ezáltal a Raman spektrum egyes csúcsai is két kategóriába sorolhatók: a csoportfrekvenciák tartományába illetve az angolul *fingerprint region*-nek nevezett ún. ujjlenyomat tartományba. A csoportfrekvenciák meghatározott atomcsoportokhoz tartoznak, és ideális esetben minden olyan molekula Raman spektrumában megtalálhatók (egyazon szűk hullámszám eltolódás tartományban), amely tartalmazza a kérdéses atomcsoportot. Ezek a csúcsok a Raman spektrum magasabb hullámszám-eltolódású tartományában helyezkednek el. Az ujjlenyomat csúcsok a molekulák egyedi jellemzői, egyértelműen azonosítják az adott molekulát, erre utal elnevezésük is. Ezen frekvenciák inkább tartoznak a molekula egészének, mint az azt alkotó egy-egy atomcsoportnak a rezgéseéhez [7].

2.2 Felületerősített Raman spektroszkópia

A Raman spektroszkópia a jelenlegi műszaki fejlettségi szint mellett egy hatékonyan használható technikává nőtte ki magát. A kereskedelmi forgalomban is kapható Raman mikroszkópokkal rutinszerűen vizsgálhatók már néhány köbmikrométernyi szilárd minták is. Ugyanakkor például folyadék minták esetén az érzékenység sokkal alacsonyabb, ami jelentős korlátozó tényező. Az érzékenység növelésére több módszer is létezik, az egyik legelterjedtebb a felületerősített Raman spektroszkópia (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS³). Ennél a mérendő anyag egy nanostruktúrált fém felülettel érintkezik, melynek hatására a Raman jel intenzitása több nagyságrendet is növekedhet.

2.2.1 A módszer fejlődése

A fém felületekre adszorbeálódott monorétegek Raman spektrumának mérése különösen fontos kérdés a spektroelektrokémiában, ahol spektroszkópai technikákat használnak elektrokémiai folyamatok valós idejű monitorozására. Mivel a víz kevésbé Raman aktív, a leggyakrabban vizes oldatokat és fém elektródokat tartalmazó elektrokémiai rendszerek esetén a Raman spektroszkópia már az 1970-es években is érdeklődésre tartott számot. Ám a technika alkalmazását célzó kezdeti próbálkozások nem sok eredményt hoztak, egészen 1974-ig, amikor Fleischmann és munkatársai a piridin kiugróan intenzív spektrumát mérték érdesített ezüst elektródokon [8]. A növekményt az érdesítés hatására megnövekedett felülettel magyarázták. 1977-ben viszont Van Duyne és Jeanmaire, illetve tőlük függetlenül Albrecht és Creighton is megmutatta, hogy a piridin esetében tapasztalt intenzitás-növekedés 10^5 - 10^6 -szoros, ami nagyságrendekkel nagyobb, mint ami a felület megnövekedése miatt várható [9]. Vagyis egy addig ismeretlen mechanizmus felelős a jelenségért. A fém felületek optikai effektusokra gyakorolt erősítő hatását megalapozó elmélet Moskovitstól származik [8]. A felfedezése óta a SERS mindig is nagy érdeklődésre tartott számot, így napjainkra jelentős spektroszkópai eszközzé fejlődött. Olyannyira, hogy bizonyos esetekben a technikával lehetőség nyílik különálló molekulák detektálására is [9].

2.2.2 Alapelv

A SERS hatás felfedezése óta az eredmények magyarázatára számos elmélet született. A legelfogadottabb szerint a jelenségért két különálló effektus, az elektromágneses erősítés illetve a kémiai erősítés együttesen felelős. Az elektromágneses erősítés során a nanostruktúrált fém felület

³ A szakirodalomban a felületerősített Raman spektroszkópiát (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) és a felületerősített Raman szórását (Surface Enhanced Raman Scattering) egyaránt SERS-nek rövidítik.

közelében a gerjesztő lézer és a Raman szórt fotonok elektromos tere egyaránt felerősödik a felületi plazmonokkal való kölcsönhatás következtében. A felületi plazmonok a fém felületén létrejövő elektron oszcillációk, melyek rendelkeznek egy rezonancia frekvenciával, amelyen a leghatékonyabban szórják, illetve abszorbeálják a fényt. Ez a frekvencia a felület anyagától és morfológiájától is függ. Megfelelően megválasztott felület esetén ez a rezonancia frekvencia a látható fény tartományába esik. Ahhoz, hogy szóródás jöjjön létre, az E vektor felület síkjára merőleges oszcillációjára van szükség. Ezt leggyakrabban a felület érdesítésével, struktúrálásával érik el [4]. A legegyszerűbb modell szerint tekintsünk egy fém gömböt, melynek sugara kisebb mint a beeső fény hullámhossza. Gerjesztés hatására a gömb által kisugárzott E_{SP} elektromos tér

nagysága a gömbtől d távolságban: $E_{SP} = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} \left(\frac{r}{r+d} \right)^3 E_0$, ahol r a gömb sugara, E_0 a gerjesztő

lézer elektromos térerőssége, ϵ a fém, ϵ_0 pedig a vákuum dielektromos állandója. A gömbtől d távolságra elhelyezkedő molekula a bejövő lézernél erősebb teret érez, melynek nagysága:

$E_M = E_0 + E_{SP}$. A tér erősítését a következőképpen definiáljuk: $A(\nu) = \frac{E_M}{E_0}$. Látható, hogy az

erősítés akkor különösen nagy, amikor $\Re(\epsilon(\nu)) = -2\epsilon_0$ (ami a felületi plazmonok rezonáns gerjesztésének az esete), illetve amikor $\Im(\epsilon(\nu))$ kicsi. Az erősítés bevezetésével megadható a Raman jel teljesítménye: $P_{SERS} \propto N I_L |A(\nu_L)|^2 |A(\nu_S)|^2 \sigma_{ads}^R$, ahol N a folyamatban résztvevő molekulák száma, I_L a lézer intenzitása, σ_{ads}^R az adszorbeált molekulák effektív Raman hatáskeresztmetsze, $|A(\nu_L)|^2$ és $|A(\nu_S)|^2$ pedig rendre a lézerre és a szórt fényre jellemző erősítési tényezők. Az erősítés függ a felület anyagától, struktúrájától – az azt alkotó klaszterek méretétől és alakjától – illetve a gerjesztő fény frekvenciájától. Ha a gerjesztés és a szórt fény frekvenciája közti különbség a plazmon rezonancia csúcs félértékszélességéhez képest kicsi, akkor a bejövő és a szórt fény egyaránt erősödik. Ekkor a teljes erősítés különösen nagy, és mivel a bejövő és a szórt fény közelítőleg egyformán erősödik, a Raman jel intenzitása a tér lokális erősítésének negyedik hatványával arányos. A legjobb SERS anyag az arany és az ezüst, ugyanis a látható és a közeli infravörös tartományban működő elterjedt lézer hullámhosszakra teljesítik a fent említett rezonancia kritériumot [9].

A SERS-ért felelős másik effektus a kémiai erősítés. A korai elektrokémiai kutatások azt mutatták, hogy a Raman jel függ az elektródpotenciáltól, ami elektromos csatolást feltételez a fém felület és a vizsgált molekula között. A töltésátvitel az adszorbeált molekula pályanívóinak eltolódását, kiszélesedését eredményezheti, ami rezonáns Raman effektushoz vezet. Ezáltal a Raman szórás

hatáskeresztmetszete is megnövekedik [9]. Mivel a töltésátvitelhez kémiai kötés kialakulása szükséges a felület és a molekula között, ez a hatás csak a vizsgált anyag felülettel érintkező első rétegében, míg az elektromágneses erősítés akár 20 Å vagy nagyobb távolságokban is létrejöhet [4].

2.2.3 SERS szubsztrátok

A SERS szubsztrátokat három nagy csoportba sorolhatjuk: i) fém nanorészecskék szuszpenzióban, ii) szilárd hordozóhoz kötött fém nanorészecskék, iii) szilárd hordozón, a felület megmunkálásával létrehozott nanostruktúra.

A legegyszerűbb SERS kísérletek szuszpenzióban lévő fém nanorészecskékkel valósíthatók meg. Ekkor a mérendő anyagot is a szuszpenzióhoz adják, majd a teljes keverék spektrumát mérik. A technika hátránya, hogy nehezen reprodukálható, valamint a vizsgálható anyagok köre is korlátozott. Ugyanakkor a jelentős SERS aktivitás, illetve a könnyű kivitelezhetőség miatt széleskörűen alkalmazzák. Fém nanorészecskéket tartalmazó szuszpenziók előállítására számos módszer létezik, melyek közül az egyik leggyakrabban használt Lee és Meisel nevéhez kötődik, mely forrásban lévő ezüst illetve arany sók oldatainak redukcióján alapul [10].

A fém nanorészecskéket tartalmazó szuszpenziók SERS aktivitásának reprodukálhatóságbeli problémái csökkenthetők a nanorészecskék szilárd hordozóhoz kötésével. A hordozó felületét ekkor valamilyen alkalmas anyaggal (kémiai kötések kialakításánál pl. tiol, vagy amin csoportot tartalmazó anyagokkal, elektrosztatikai kötéseknel pl. polivinilpiridinnel) kezelik, majd a hordozót fém nanorészecskéket tartalmazó szuszpenzióba merítik. A nanorészecskék ekkor a felületen kialakult réteggel kémiai vagy elektrosztatikai kölcsönhatásba lépnek, és a hordozóhoz rögzülnek. A fém nanorészecskék kémiai (pl. hidroforsav és ezüst nitrát oldat keveréke szilícium hordozón) vagy fotokémiai úton közvetlenül is előállíthatók szilárd hordozók felszínén, mely technikáról részletesebben a következő fejezetben lesz szó.

SERS aktív szubsztrátok szilárd hordozók megmunkálásával is előállíthatók. Ezek közös vonása, hogy fém vékonyréteggel vonnak be egy valamilyen eljárás (pl. elektronlitográfia, lézeres abláció) segítségével nanostruktúrált felszínt [8].

2.3 Ezüst nanorészecskék lézeres leválasztása

A fém nanorészecskéket tartalmazó szuszpenziók a SERS hatás felfedezése óta aktív kutatás tárgyát képezik. A kémiai úton történő előállításukra számos könnyen alkalmazható megoldás született [8]. Ugyanakkor azt is felismerték, hogy bizonyos esetekben a nanorészecskéket eredményező folyamat

lézeres megvilágítás mellett akkor is lejátszódhat, ha az adott körülmények (pl. hőmérséklet) azt nem indokolják. A technikát megalapozó első kísérletek egyikét Ahern és Garrel hajtották végre 1987-ben, amikor nem az ezüst nanorészecskéket tartalmazó szuszpenzióhoz adták a vizsgálandó anyagot, hanem az Ag nanorészecskék előállításakor gyakran kiinduló anyagként szolgáló ezüst-nitráthoz. A Raman mérés során használt gerjesztőlézer fotonjai következtében az AgNO_3 -ból ezüst vált ki. Ráadásul az in-situ készített Ag nanorészecskék a Raman jel nagyobb mértékű erősödését eredményezték, mint az előre elkészített ezüst szuszpenziók nanorészecskéi. A jelenséget azzal magyarázták, hogy az ezüst-nitrát szerves anyag jelenlétében a megvilágítás hatására redukálódik [11]. Ezt követően az ezüst-nitrát oldatból történő lézeres nanorészecske keltés lehetőségeit többen is kutatták. A mechanizmus megértését célzó vizsgálatokat érdemes szétválasztani.

Az ezüst-nitrát mellett gyakori kiindulási anyag a nátrium-citrát, amely a folyamatban elsősorban mint redukálószer vesz részt. Sato-Berrú és kollégái ezüst-nitrátból és nátrium-citrátból álló oldatot világítottak meg 350-től 700 nm-ig terjedő hullámhossztartományba eső fénnel változó ideig, és a megvilágított oldatok abszorpciós spektrumát, illetve SERS-aktivitását mérték. Azt tapasztalták, hogy az egy napon át megvilágított oldatok közül egy kivételével mindegyiknél megjelenik az oldat abszorpciós spektrumában az ezüst nanorészecskék plazmonrezonancia-csúcsa, melyből azt a következtetést vonták le, hogy csak a 605 nm központi hullámhosszú fény esetében nem fejlődnek nanorészecskék. A nanorészecskék keletkezését az ezüst fotoredukációjával magyarázták, diszperziós eredményeiket pedig azzal, hogy a fotoredukció hatásfoka növekvő hullámhosszal csökken, majd 510 és 605 nm között megszűnik [12]. Muniz-Miranda szilícium kolloid oldathoz adott ezüst-nitrát oldatot, amit 514,5 nm hullámhosszú lézerrel sugározott be. Ebben a rendszerben a szilícium kolloid játszotta a redukálószer szerepét, a kialakult szuszpenziót pedig SERS-aktívnek találták [13], [14]. A fenti kísérletek lényeges közös vonása, hogy a kiinduló oldatok 1) kezdetben nem tartalmaznak ezüst nanorészecskéket és 2) nem abszorbeálnak a megvilágító fény hullámhosszán, tehát a nanorészecskék a megvilágítás következtében jönnek létre. A nanorészecskék kialakulásáért felelős mechanizmusként az ezüst só redukálószer jelenlétében történő fotoredukációját jelölik meg, ami ugyan egy jól ismert folyamat, ám az ezt meggyőzően bizonyító kísérletekben a jóval energiadúsabb ultraibolya tartományba eső sugárzást használnak [15], [16].

A fentitől jól elkülöníthető irányvonal az, melyben valamilyen konvencionális módszerrel állítanak elő nanorészecskéket (pl. ezüst-nitrát, nátrium-borohidrid és nátrium-citrát oldatból [17], [18] vagy a Lee-Meisel módszernek megfelelően [19], [20]), amelyet aztán az ezüst-nitrátot tartalmazó oldathoz adnak. A megvilágító fény hullámhosszától, illetve a megvilágítási időtől függően

különböző alakú nanorészecskék alakulnak ki. Ezáltal jól definiált formájú ezüst nanorészecskék, pl. korongok [21] vagy tetraéderek [22] állíthatók elő. A szakirodalomban ezen folyamatok okaként is a fotoredukciót jelölik meg, ám itt fontos szerepe van a meglévő ezüst „magoknak”, ugyanis ezek abszorbeálják a besugárzott fényt [21].

Bjerneld és munkatársai ezüst-nitrát és nátrium-citrát oldatból üveg hordozóra választottak le ezüst nanorészecskéket. Kísérletükben 514,5 nm hullámhosszú lézer fényét egy 1,5 μm átmérőjű foltba fókuszálták az oldat-hordozó határfelületen. A besugárzott területen ezüst nanorészecskék váltak le a hordozó felületére, melyek segítségével – még optimálisnak nem mondható körülmények között is – könnyedén detektálták az akár 10^{-8} M koncentrációjú Rhodamine 6G oldat SER spektrumát [23]. Megállapították, hogy az ezüst nanorészecskék az oldatban jönnek létre, és kiválásuk a hordozó felszínére már a másodperces skálán lejátszódik, a részecskék növekedésének sebessége pedig függ a lézer intenzitásától, az oldat koncentrációjától illetve a hordozó bevonatától. A kísérlet során az oldat hőmérséklete még a lézer által megvilágított foltban sem változott, és a nanorészecskék kialakulását a kiinduló oldat fagypontra hűtése sem befolyásolta. Továbbá azt is megmutatták, hogy a lézer teljesítményének és a leválasztási időnek olyan együttes változtatása, melynél a fotonszám állandó marad nem befolyásolja a leválasztást. Ez alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a jelenség nem termális, hanem tisztán fotolitikus folyamat, jóllehet ennek ellentmondani látszik, hogy a kiinduló oldat a látható tartományon teljesen átlátszó. Ezüst leválást figyeltek meg a fent említett 514,5 nm-től eltérő, 647,1 nm-es hullámhosszon is [24]. A nanorészecskék lézeres leválasztása jól alkalmazható *in situ* méréseknél, pl. folyadékcellákban, ahol az áramló folyadékrészecskék adszorbeálódnak a cella falán létrejövő SERS-aktív struktúrára, melynek következtében lehetővé válik a vizsgált anyag Raman spektrumának mérése [25].

Deng és kollégái a Bjerneld-féle kísérlethez hasonlóan jártak el, de fényforrásként egy 325 nm hullámhosszú He-Cd lézert használtak. Míg Bjerneldék kísérletében a nyaláb fókuszáltsága (és ezáltal nagy teljesítménysűrűsége) hangsúlyosabb, addig ők egy fókuszálatlan, nagyobb átmérőjű és kisebb teljesítményű nyalábbal dolgoztak. Kísérleti tapasztalataik alapján megállapították, hogy a folyamat fotolitikus, a leválasztás során pedig kritikus szerepe van az alacsony energiának. Ugyanis egy telítődési érték alatt az ezüst nanorészecskék közvetlenül a hordozó felületén, efelett pedig az oldatban alakulnak ki. Az eltérést Bjerneldék (és más szerzők [26]) azon megállapításától, hogy az ezüst kiválása az oldatban kezdődik, az alkalmazott lézerek teljesítménybeli különbségével magyarázták [27].

Az ezüst nanorészecskék lézeres leválasztásával foglalkozó cikkekben a nyilvánvaló hasonlóságok ellenére nyitott kérdések is akadnak. Az egyik a leválasztáshoz használt fényforrás hullámhosszának

szerepe. A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy azonos összetételű kiinduló oldatból, 325 nm-től 647,1 nm-ig különböző hullámhosszak mellett létrehozható ezüst leválás, bár leggyakrabban zöld lézereket alkalmaznak erre a célra [23]-[26], [28]. Az ezüst nanorészecskék létrejöttéért, illetve méretük és alakjuk változásáért felelős folyamatként az ezüst-nitrát, nátrium-citrát keverék fotoredukcióját, mint fotolitikus folyamatot jelölik meg. Ez a fent említett viszonylag széles hullámhossztartomány mellett megkérdőjelezhető állításnak tűnik. Különösen annak fényében, hogy Canamares és munkatársai 514,5 nm-es megvilágításnál, nátrium-citrát, és egyéb redukálószer nélküli ezüst-nitrát oldatból is képesek voltak SERS aktív ezüst nanostruktúrát leválasztani szilárd hordozóra. A jelenségre adott magyarázatuk szerint az ezüst ionok redukálásához szükséges elektronok a víz fotolíziséből származnak. Továbbá azt is megállapították, hogy ezüst leválása csak hidrofil hordozó-felületek esetén következik meg [29].

Az ezüst-nitrát oldatból lézer segítségével leválasztott ezüst struktúrák, összehasonlítva a hagyományos kémiai eljárással készülő kolloid oldatokkal, vagy lézeres ablációval előállított szubsztrátokkal kiugró SERS aktivitást és stabilitást mutatnak [30]. Mivel emellett ezek a nanorészecskék szennyeződésmentesek, különösen jól használhatók molekuláris rendszerek vizsgálatára [30].

3. Célkitűzések

Munkánk során ezüst nanorészecskék lézeres leválasztásának lehetőségeit és tulajdonságait vizsgáltuk. Ennek érdekében a következő célokat tűztük magunk elé.

Az ezüst nanorészecskék oldatból történő lézeres leválasztásával foglalkozó szakirodalom áttekintését és kritikai összegzését.

Egy olyan kísérleti elrendezés építését, amely lehetővé teszi ezüst nanorészecskék szilárd hordozóra történő lézeres leválasztását, a kísérleti paraméterek széleskörű változtatása mellett.

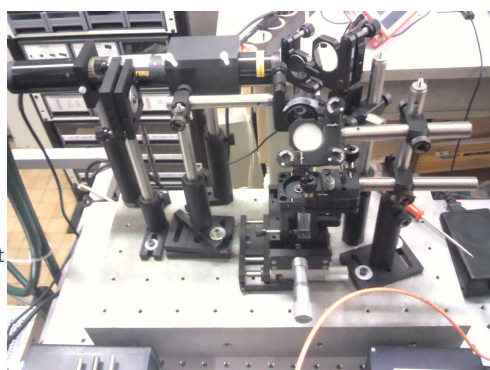
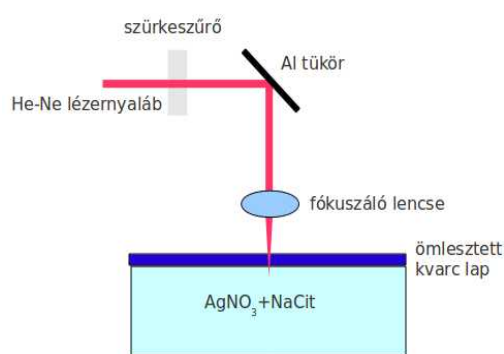
A leváló ezüst geometriai és morfológiai tulajdonságainak, valamint SERS aktivitásának vizsgálatát a leválasztási idő, -teljesítmény, oldat-összetétel függvényében.

4. Eredmények

4.1 Alkalmazott módszerek

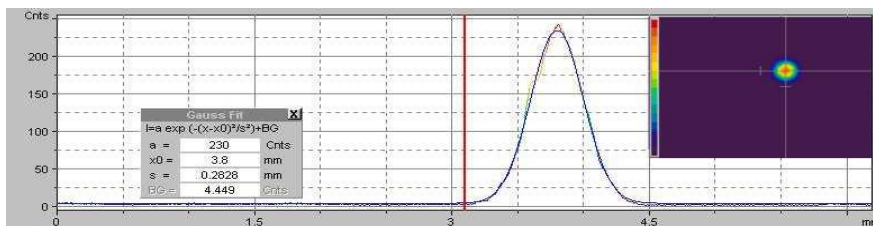
4.1.1 Kísérleti elrendezés

Az ezüst leválasztására szolgáló rendszer központi része a lézer, ami kísérleteinkben egy Melles Griot gyártmányú, 5 mW névleges teljesítményű, 632,8 nm központi hullámhosszú He-Ne lézer volt (megjegyezzük, hogy méréseink szerint a lézer maximális teljesítménye 2,8 mW volt). A nyalábot egy, az alkalmazott hullámhosszon 18,234 mm fókusztávolságú aszférikus lencse (Thorlabs, C280TME-B) fókuszálta a hordozó-folyadék határfelületre. Az oldat egy küvettában helyezkedett el, ami egy x-y asztalra volt rögzítve. A lencse és a hordozó közötti távolság változtatását egy az x-y asztalra merőleges, z irányú eltoló tette lehetővé. A nyaláb teljesítményét szűrkeszűrők fényútba helyezésével változtattuk. A fényútban lévő összes optikai elemet tükörtartókban rögzítettük, ezáltal lehetővé téve dőlésük precíz kontrollálását. A **3. ábrán** a rendszer sematikus rajza és fényképe látható.



3. ábra: A kísérleti elrendezés.

A leválasztások megkezdése előtt a He-Ne lézer nyalábprofilját egy Metrolux gyártmányú nyalábkarakterizáló CCD kamerával (ML3000) határoztuk meg. A **4. ábrán** a nyaláb intenzitáseloszlásának hamis színezésű ábrázolása látható, illetve annak egy kétdimenziós horizontális metszete, az illesztett Gauss-függvénnyel.



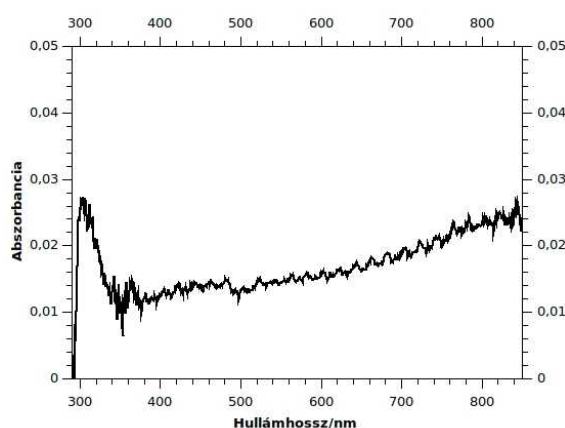
4. ábra: A kísérletekhez használt lézer nyalábjának intenzitáseloszlása.

A 4. ábrán látható, hogy az intenzitáseloszlásra jól illeszkedik egy Gauss-függvény, vagyis a nyaláb jó közelítéssel TEM₀₀ módusúnak tekinthető. Ennek alapján a Gauss nyalábok transzformációjára vonatkozó összefüggések segítségével meghatároztuk, hogy az általunk alkalmazott lencsével, ideális körülmények között mekkora a lefókuszált nyaláb foltmérete⁴. Ha λ a lézer hullámhossza, f a lencse fókusztávolsága, w_l pedig a kollimálnak tekintett beeső nyaláb sugara (ott mérve, ahol az

intenzitás $1/e$ -szeresére csökken), akkor a fókuszált nyaláb sugara a fókuszsíkban: $w_f = \frac{\lambda f}{\pi w_l}$

[31]. Esetünkben $\lambda=632,8\text{nm}$, $f=18,234\text{ mm}$, $w_l=0,28\text{ mm}$, vagyis a diffrakciólimitált fókuszfolt sugara közelítőleg $13\text{ }\mu\text{m}$ kell legyen.

A kiindulási oldat – a koncentráció szerepét vizsgáló kísérleteken kívül – mindig 2 mM koncentrációjú ezüst-nitrát (AgNO_3) illetve 2 mM koncentrációjú nátrium-citrát ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) oldat $1:2$ térfogatarányú keverékéből állt. Ez az oldat szobahőmérsékleten teljesen átlátszó, ahogy az a spektrofotométerrel (Shimadzu UV2101PC) felvett abszorbancia spektrumából is kitűnik.



5. ábra: A kiindulási oldat ($c_{\text{AgNO}_3}=2\text{ mM}$, $c_{\text{Na}_3\text{Cit}}=2\text{ mM}$, térfogatarány $1:2$) abszorbancia spektruma.

Az ezüst leválasztását ömlesztett $20\times 20\times 1\text{ mm}$ -es kvarc hordozóra (Altechna) végeztük, melyet az $\text{AgNO}_3\text{-Na}_3\text{Cit}$ keveréket tartalmazó küvettára helyeztünk úgy, hogy a folyadék érintkezzen a kvarclap felületével.

⁴ Az aszférikus lencse alkalmazásával az volt a célunk, hogy a lehető legjobban megközelítsük a diffrakciólimitált lencseműködést.

4.1.2 Karakterizációs technikák

A lézeres leválasztás során létrehozott rétegeket különböző felületanalitikai technikákkal vizsgáltuk. Az anyagleválás tényét, illetve a kialakult struktúrák geometriai tulajdonságait először egy Nikon Optiphot 100S optikai mikroszkóppal ellenőriztük. A mikroszkóphoz csatlakoztatható digitális kamerával a rétegekről fényképeket is készítettünk.

A levált anyag térfogatát és átmérőjét egy Dektak 8 típusú profilométerrel határoztuk meg. Minden ezüst folt esetén végigpásztáztunk egy $200\text{ }\mu\text{m}\times 80\text{ }\mu\text{m}$ nagyságú, az adott foltot teljes terjedelmében tartalmazó területet. A pásztázás felbontása a minta síkjában $0,133\text{ }\mu\text{m}\times 3,15\text{ }\mu\text{m}$, míg a profilométer felbontása a felszínre merőleges irányban $1\text{ }\text{\AA}$ volt. Az adatsorok szintezését, valamint a foltok átmérőjének és térfogatának kiszámítását a Vision nevű szoftverrel végeztük.

Az ezüst nanostruktúrák morfológiáját atomierő mikroszkópiával (Atomic Force Microscopy, AFM) is vizsgáltuk. Ehhez egy PSIA XE-100 típusú AFM-et használtunk. Méréseinket kopogtató (tapping) módban végeztük.

Mintáinkat pásztázó elektronmikroszkópos (Scanning Electron Microscope, SEM) vizsgálatoknak is alávetettük. Ehhez egy Hitachi S-4700 típusú SEM-et használtunk. Mivel kísérleteinkben a hordozó egy ömlesztett kvarc lap volt, a minta töltődése miatt csak kis gyorsítófeszültséget (1 kV) és katódáramot ($5\text{ }\mu\text{A}$) használhattunk. A minta valamilyen vezető réteggel (pl. arany) való bevonása a későbbi, SERS aktivitást vizsgáló mérések miatt nem jöhetett szóba.

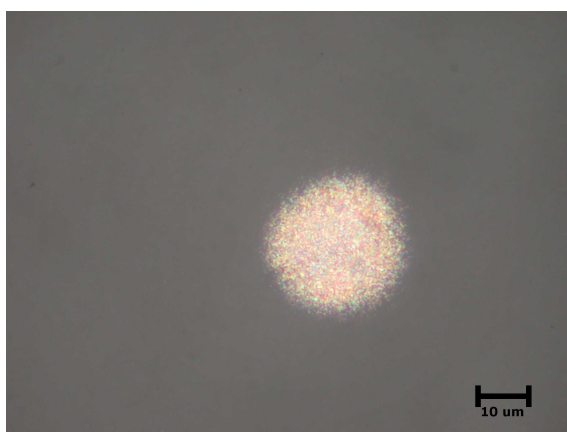
A levált rétegek kémiai összetételét a SEM-hez kapcsolt Röntec QX2 energiadiszipatív röntgenspektrométerrel (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) határoztuk meg. Az EDX mérések 10 kV -os gyorsítófeszültség mellett történtek.

Miután a fenti karakterizációs technikákkal meghatároztuk rétegeink fizikai és kémiai tulajdonságait, azok SERS aktivitását is megvizsgáltuk. Az általunk létrehozott ezüst struktúrák, illetve referenciaként használt ezüst vékonyréteg felett vettük fel 1 mM koncentrációjú Rodamin 6G oldat Raman spektrumát egy Thermo DXR Raman mikroszkóppal. A Raman spektrumokat minden esetben a réteg felszínére fókuszálva, az ezüst folt közepén vettük fel. Méréseink során 780 nm hullámhosszú és 10 mW névleges teljesítményű gerjesztő lézert, 830 1/mm vonalsűrűségű rácsot, $50\text{ }\mu\text{m}$ -es rést és tízszeres nagyítású objektívet használtunk. A vizsgált hullámszám-tartomány 300 cm^{-1} -től 1865 cm^{-1} -ig terjedt, a spektrumok automata üzemmódban, a jel/zaj viszony maximalizálása, de legfeljebb egyperces expozíciós idő mellett készültek.

4.2 Nanostruktúrált ezüst leválasztása

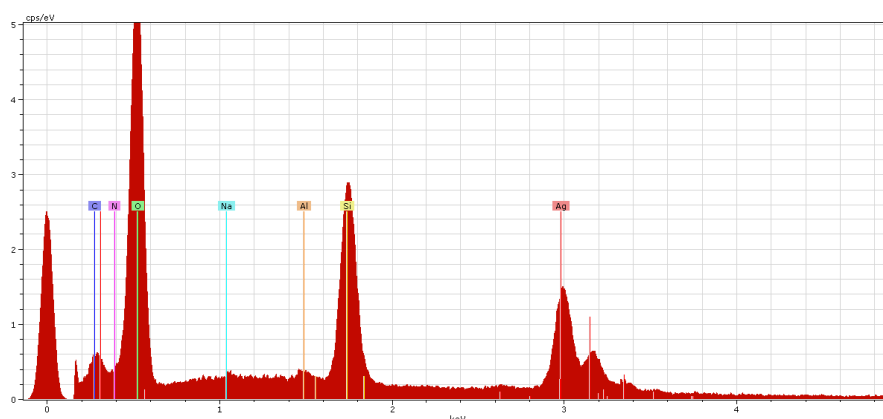
4.2.1 Morfológia, kémiai összetétel

Első kísérleteink során bebizonyosodott, hogy a **3. ábrán** látható elrendezés lehetővé teszi anyag leválasztását oldatból az ömlesztett kvarc hordozó felületére. A lencse-hordozó távolság szisztematikus változtatásával megkerestük azt a pozíciót, amikor a folyadék-kvarc határfelület fókuszban van, a lézerteljesítményt a maximális értékre állítottuk be, a leválasztási időt pedig – önkényesen – 30 percre választottuk meg. Így jól kivethető foltokat kaptunk.



6. ábra: 2,3 mW-os lézerteljesítmény és 30 perces leválasztási idő mellett létrehozott folt.

A **6. ábrán** egy tipikus folt optikai mikroszkópos képe látható. Megfigyelhető, hogy a későbbiekben leválásnak nevezett anyaglerakódás szelektív, csak a megvilágított területen következik be. Az ezt követően felmerülő legfontosabb kérdés az, hogy a hordozóra levált anyag valóban ezüst-e. Ennek eldöntésére EDX méréseket végeztük, melyeknek egyik eredménye a **7. ábrán** látható.

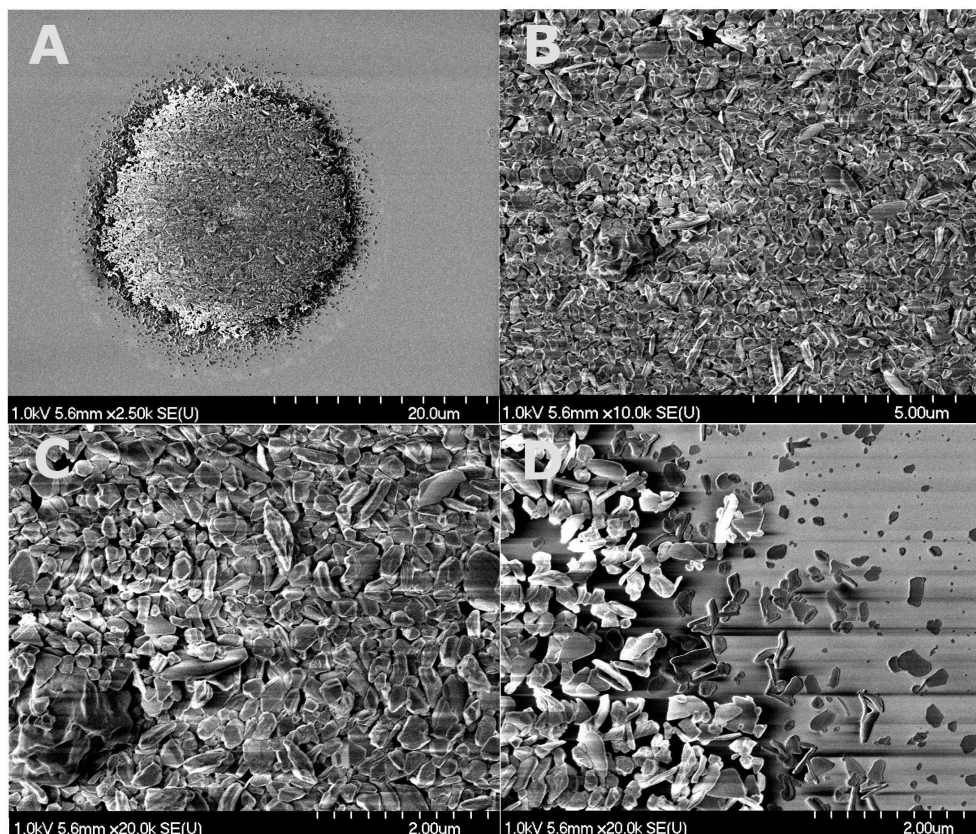


7. ábra: A leválasztott foltok EDX spektruma.

Az EDX spektrumban látható 3 keV körüli triplet meggyőzően bizonyítja, hogy a levált anyag ezüst. A spektrum további intenzív csúcsai a hordozóra illetve az oldatkörnyezetre jellemzőek, de

pl. a leválasztás során az oldatban szintén jelenlévő nátriumhoz tartozó csúcs gyakorlatilag elhanyagolható.

A kialakult foltok morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóppal és atomierő mikroszkóppal vizsgáltuk. Ezek segítségével elsősorban a leválasztott ezüst rétegek pontos két- és háromdimenziós alakjáról, keresztmetszetéről, valamint az azokat felépítő ezüst részecskék méreteiről akartunk információt gyűjteni.

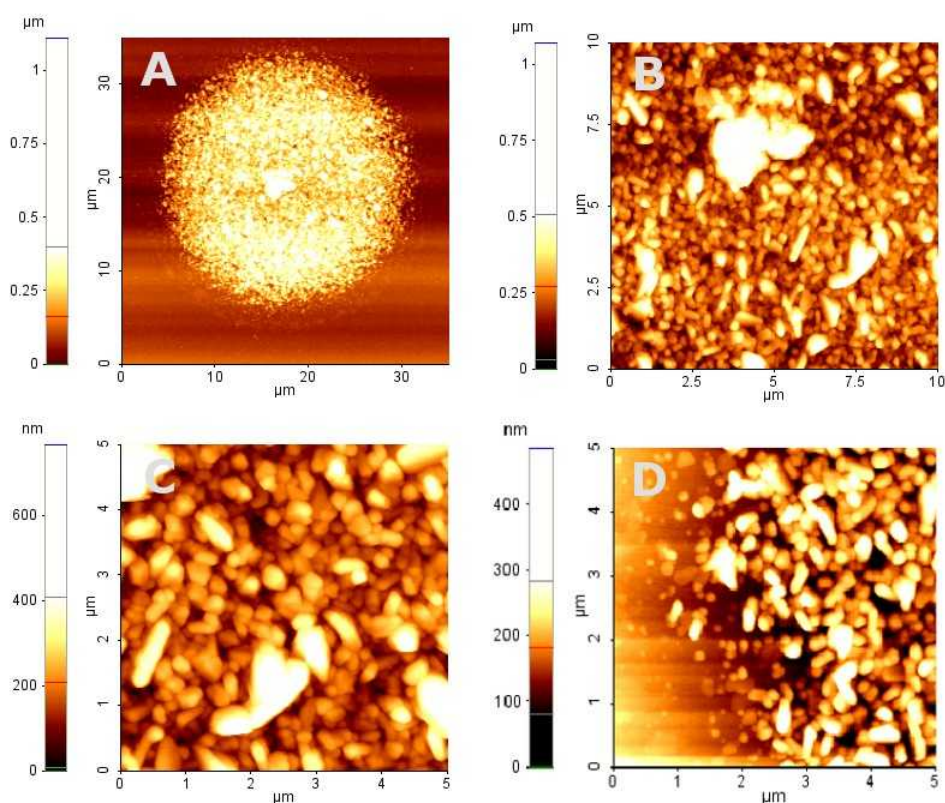


8. ábra: Egy 30 perces leválasztási idő és 2,3 mW lézerteljesítmény mellett készült ezüst folt szekunder elektron képei. Az A kép 2500-, a B 10000-, a C és D 20000-szeres nagyításnál készült.

A **8. ábra A** képen a korábbi optikai mikroszkópos felvételnél (**6. ábra**) kontrasztosabban látható az ezüst-leválás szelektív volta. A lézernyaláb fókuszfoltján kívül egyáltalán nem figyelhetők meg ezüst részecskék. Egyúttal az is látható, hogy az ezüst réteg átmérője, ami $\sim 28 \mu\text{m}$, alig nagyobb a rendszerünkben elméletileg létrehozható minimális folt $\sim 26 \mu\text{m}$ -es átmérőjétől. A **8. ábra** alapján, egy rétegen belül a kialakuló nanorészecskéket alak szerint két nagy csoportba sorolhatjuk: az első, a számukat tekintve domináns, szabálytalan alakú szemcsék. A **B** és **C** képek alapján elmondható, hogy ezek a hordozó síkjába eső (laterális) méretei – néhány kiugróan nagy részecskétől eltekintve – a 100-200 nm-es tartományba esnek. Okunk van feltételezni, (lásd később) hogy e síkra merőleges irányban a részecskék mérete jóval kisebb, így összességében szabálytalan alakú

csempékre emlékeztetnek. A réteg alapvetően ezekből a csempékből épül fel, és rajtuk szétszórva jelennek meg a másik nagy csoportot alkotó egyik irányban elnyújtott, szivar alakú szemcsék. Jelenlétük különösen a kisebb nagyítású (**A** és **B**) képeken szembetűnő. E szivarok hossza 0,5 és 1 μm közé esik, míg szélességük 100-200 nm. A **8. ábrán** az is látható, hogy míg az **A-C** képeken a folt belsejében a részecskék a 100 nm-es skálán hézagmentesen állnak össze, a foltok pereménél elhelyezkedésük hézagossá válik, majd a legkülső régióban különálló, helyenként néhány tíz nm-es részecskék figyelhetők meg. A szemcsék tipikus méretének laterális változása arra utal, hogy a leválasztás függ a lokális lézerteljesítméstől, ugyanis az ezüst folt közepétől a pereme felé haladva az alkalmazott Gauss-nyaláb intenzitása fokozatosan csökken.

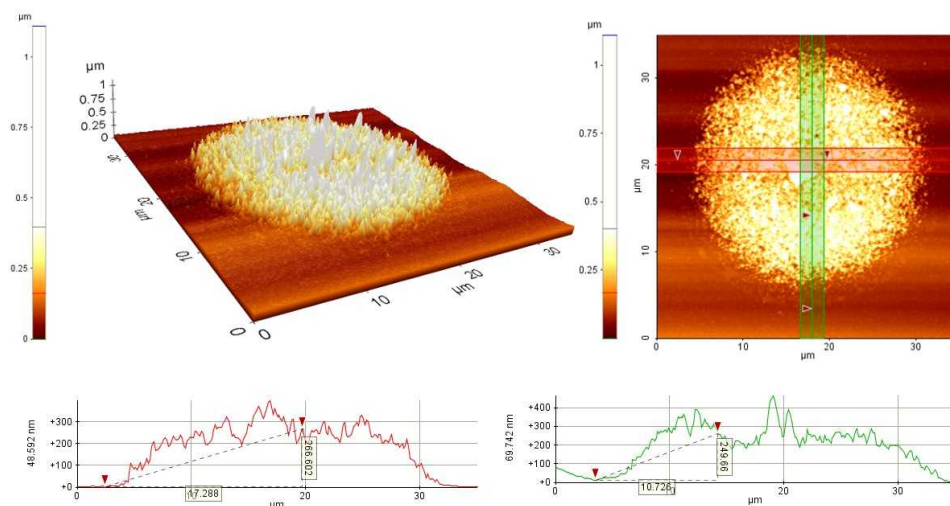
Állításainkat atomerő mikroszkópiával is alátámasztottuk, a **9. ábrán** a fenti elektronmikroszkópos felvételeknek megfelelő AFM képek láthatók.



9. ábra: Egy 30 perces leválasztási idő és 2,3 mW lézerteljesítmény mellett készült ezüst folt atomerő mikroszkópos képei. Az **A** képen 35×35, a **B**-n 10×10, a **C**-n és **D**-n 5×5 μm^2 -es terület látható.

Az AFM képekből az ezüst réteg vastagságát is meghatározhatjuk, ami a **9. ábra** alapján átlagosan 200 nm körüli. A teljes folt magasság profilját a réteg háromdimenziós képéből, illetve annak metszeteiből adhatjuk meg. A **10. ábrán** az AFM-mel mért értékek háromdimenziós és kétdimenziós ábrázolása látható, valamint az ezüst folt keresztmetszeti profiljai két egymásra merőleges tengely mentén. A grafikonokon az ábra 2D változatán pirossal illetve zölddel jelölt

sávokba eső értékek átlagai láthatók.



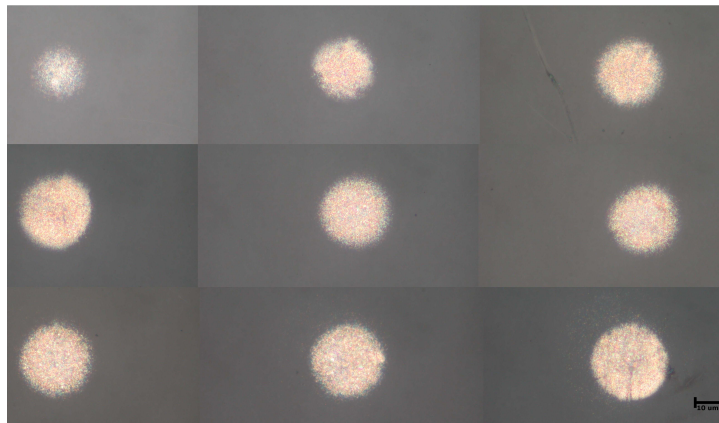
10. ábra: Egy 30 perces leválasztási idő és 2,3 mW lézerteljesítmény mellett készült ezüst folt háromdimenziós atomierő mikroszkópos képe, valamint keresztmetszeti magasságváltozása két, egymásra merőleges tengely mentén.

A **10. ábrán** látható, hogy a folt közepétől a pereme felé távolodva a rétegvastagság egy többé kevésbé állandó szakasz után folytonosan csökken le nullára. Ez egybecseng korábbi állításunkkal, mely szerint a leválás intenzitásfüggő, így a Gauss-nyaláb csökkenő intenzitású részei kisebb vastagságú ezüst réteg kialakulását idézik elő. A foltok vastagsága átlagosan 200, maximálisan 300-400 nm körüli, ami közelítőleg megegyezik a részecskék elektronmikroszkóppal becsült laterális méreteivel. Ez viszont azt jelenti, hogy amennyiben a részecskéknek nem csempére emlékeztető alakja lenne, a folt vertikálisan mindössze egy-két részecskéből kellene, hogy álljon. Ez utóbbi viszont az AFM és a SEM képek alapján is valószínűtlen.

4.2.2 A leválasztási paraméterek hatása

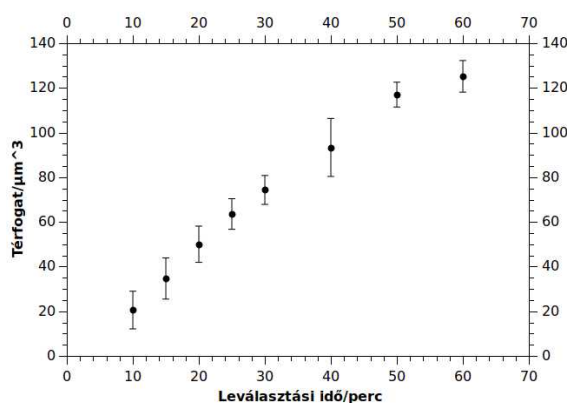
Miután az első, önkényesen választott leválasztási paraméterek mellett épített ezüst rétegek morfológiai vizsgálatát, illetve kémiai összetételének meghatározását elvégeztük, figyelmünket annak meghatározása felé fordítottuk, hogy a kísérleti paraméterek miként befolyásolják az ezüst leválását, valamint a kialakult rétegek tulajdonságait. Ahogy azt már korábban említettük, első kísérleteink során meghatároztuk azt a lencsepozíciót, melynél a folyadék-kvarc határfelület fókuszban van. Ehhez rögzített leválasztási idő (15 perc) és -teljesítmény (2,3 mW) mellett, különböző lencse-hordozó távolságoknál építettünk ezüst foltokat. Azt tapasztaltuk, hogy a kivilágított terület növelésével a hordozón látható ezüst szemcsék egyre ritkábban, szétszórtabban helyezkednek el, míg nagy foltméreteknél egyáltalán nem láttunk leválást az adott idő alatt. Vagyis feltehetően a kivilágított terület növelésével a leváló anyag mennyisége csökken, azaz függ a lézer

teljesítménysűrűségétől. Ez megfelel az előző fejezetben tett megállapításunknak, mely szerint egy folton belül is tapasztalható a leválás intenzitásfüggése. Ezek után a leválasztási idő rétegek kialakulására gyakorolt hatását vizsgáltuk. A teljesítményt 2,3 mW-on tartottuk, a lézert az oldat-folyadék határfelületre fókuszáltuk, és különböző leválasztási idők mellett készítettünk ezüst foltokat.



11. ábra: Különböző leválasztási idők mellett (a bal felső saroktól a jobb alsóig 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 és 60 perc) készült ezüst foltok.

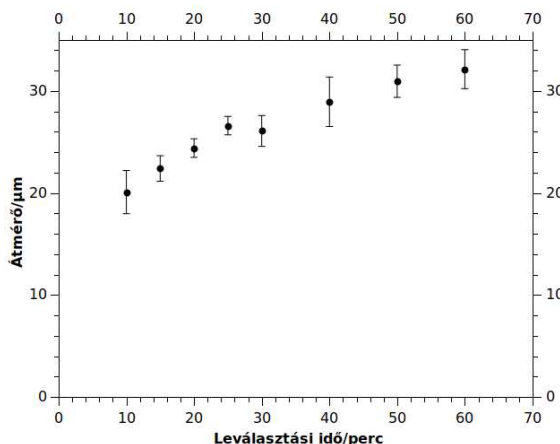
A foltokról optikai mikroszkópos fényképek is készültek, a **11. ábrán** egy idő sor látható, melyben kvalitatíven végigkövethető a kialakult foltok átmérőjének növekedése. Ha feltételezzük, hogy adott koncentrációjú kiindulási oldat, illetve adott lézer teljesítmény mellett az ezüst struktúrák sűrűsége rétegről-rétegre nem változik jelentősen, akkor a levált anyag mennyisége arányos a térfogatával. Ezért az ezüst leválásának követésére az ezüst foltok profilométerrel származtatott térfogatát használtuk. A következő ábrán a térfogat leválasztási idő-függése látható.



12. ábra: A leváló anyagtérfogatok a leválasztási idő függvényében. A grafikonon négy idő sor átlaga és szórása látható.

A **12. ábrán** 10 percnél rövidebb időknél nincs mérési pont, melynek oka, hogy a profilométer, illetve a kiértékelő szoftver az ehhez a tartományhoz tartozó kis térfogatokat nem tudta kezelni.

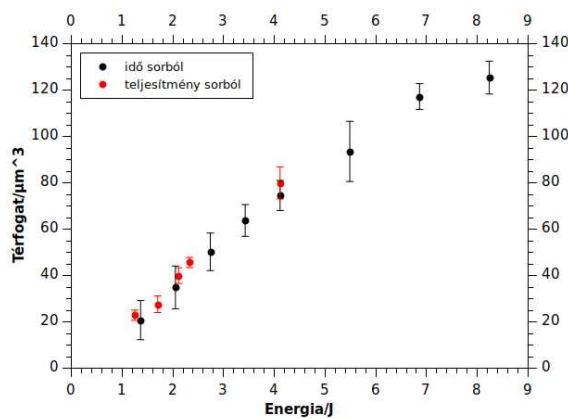
Ennek ellenére az optikai mikroszkópos megfigyelések azt mutatták, hogy már 20 s alatt is bekövetkezik ezüst leválás. A **12. ábrán** látható, hogy a térfogat az első 30-40 percben közel lineárisan növekszik.



13. ábra: A leváló anyag átmérője a leválasztási idők függvényében. A grafikonon négy idő sor átlaga és szórása látható.

A kialakuló ezüst foltok átmérője is változnak az idővel, a **13. ábrán** látható, hogy a hosszabb leválasztási idők felé haladva az átmérők is növekednek, ám a térfogat növekedési üteménél jóval lassabban. A 40 perc feletti szakaszon hibahatáron belül telítődés is megfigyelhető, amelyhez 30-32 μm -es átmérő tartozik. Figyelembe véve, hogy a leválasztás során a lencse-minta távolságot nem változtattuk, a leválasztással fedett terület átmérője csak a lézer nyaláb intenzitáseloszlásától, valamint a leválasztási időtől függhet. Rövidebb időknél csak a Gaussos nyaláb nagyobb intenzitású, központi része okoz ezüst leválást, míg később a szélső, alacsonyabb intenzitású részek is. Azokon a részeken, ahol a nyaláb intenzitása gyakorlatilag nullára csökken, nem figyelhető meg további ezüst leválás, vagyis a kialakuló foltok átmérője közel állandóvá válik [29].

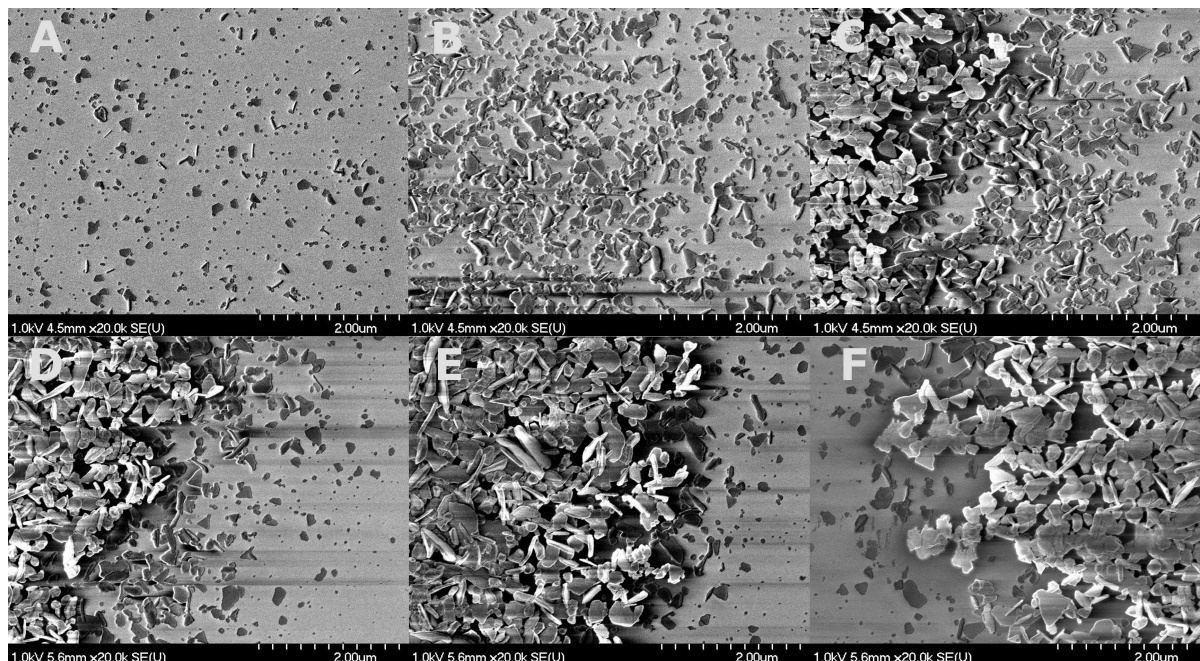
Vizsgáltuk azt is, hogy adott leválasztási idő (30 perc) mellett, a lézernyaláb teljesítményének változtatása miként befolyásolja a kialakuló ezüst térfogatát. Az ilyen teljesítmény sorok eredményeit az idő sorokkal összevetve meghatározható, hogy a leválasztást befolyásoló paraméterek között a teljesítmény és a leválasztási idő csatoltan van-e jelen. Ehhez a két mérési sor eredményeit azon energia függvényében ábrázoltuk, melyet a lézer a leválasztás során kisugároz.



14. ábra: Az ezüst foltok térfogatának változása a kisugárzott energia függvényében, az idő sor (fekete szimbólumok) és a teljesítmény sor (piros szimbólumok) értékei alapján. A teljesítmény sorhoz tartozó pontok átlaga és szórása két mérésből, míg az idő sor adatai négy mérésből származnak.

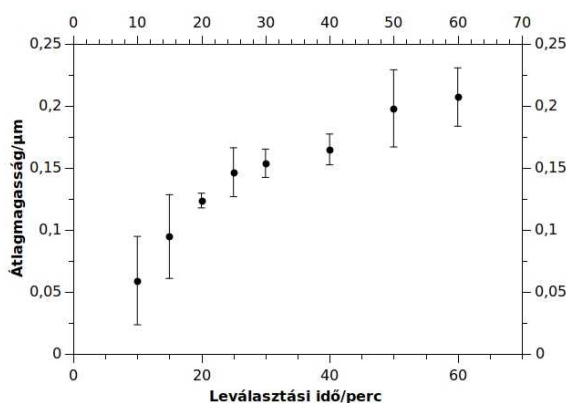
A **14. ábra** alapján elmondható, hogy a leválasztás során a meghatározó paraméter nem a teljesítmény, vagy a leválasztási idő, hanem az ezekből származtatott energia. A **14. ábrán** látható görbe alapján azt feltételezzük, hogy a leváló anyagmennyiség változása a folyamatban hasznosuló energia függvényében is hasonló lehet, vagyis a leválasztást a kisugárzott energia, illetve az ezzel arányos fotonszám határozza meg. Ez az ezüst leválását eredményező folyamat fotolitikus volta mellett szól [23].

A leválasztott anyag morfológiáját pásztázó elektronmikroszkópiával vizsgáltuk.



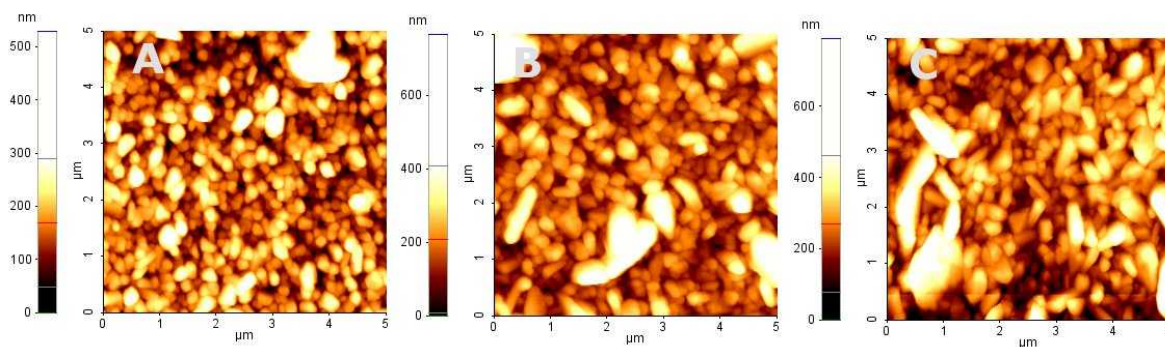
15. ábra: Rögzített teljesítmény (2,3 mW) és változó leválasztási idő (A: 2, B: 4, C: 10, D: 20, E: 40, F: 60 perc) mellett készült ezüst foltok szekunder elektron képei. A felvételeken a foltok pereme látható, a nagyítás 20000-szeres.

A **15. ábra A** képen látható, hogy az ezüst nanorészecskék szétszórtan kezdenek el kialakulni a megvilágított területen, és két perc után méretük a néhány tíz nm-es tartományba esik. Az idő előrehaladtával (**B** kép) a részecskék mérete és száma is növekszik, valamint kezd különválni a ritkább szélső, és sűrűbb központi rész. A **C** képen már egyértelműen kivehető a folt pereme. Ettől kezdve, vagyis kb. 10-20 perc után a részecskék alakja és átlagos mérete nem változik jelentősen, beáll a 100-200 nm-es tartományba. A képeken egyaránt láthatók a korábban ismertetett szivar és szabálytalan csempe alakú szemcsék is. Viszont a **C-F** képeken végigkövethető a szélső, szétszórtan elhelyezkedő részecskékkal fedett tartomány fokozatos csökkenése, vagyis idővel ez a terület egyre tömörödik, és az összefüggő folt része lesz. Ez megerősíti azt az állítást, mely szerint a foltméret akkor áll be egy állandó értékre, amikor a Gauss-nyaláb intenzitása annyira lecsökkent, hogy a kísérleteinkben felölelt tartományban a leválasztási idő növelésével sem idézhető elő újabb leválás. A foltméret azonban ezen telítési érték eléréséig sem változik olyan mértékben, ami a térfogat növekedési ütemét magyarázhatná. A **13. ábra** alapján a vizsgált tartományon az átmérő $\sim 1,5$ -szörösére növekszik, míg a térfogat a ~ 6 -szorosára (lásd **12. ábra**), ami csak úgy képzelhető el, ha a rétegek vastagsága is növekszik a leválasztási idővel.



16. ábra: Rögzített teljesítmény (2,3 mW) mellett készült ezüst foltok profilométerrel meghatározott átlagmagasságának időbeli változása. A grafikonon négy idő sor átlaga látható.

A **16. ábrán** a foltok profilométerrel meghatározott átlagmagasságának (egy, vagy két kb. a folt közepén áthaladó keresztmetszeti profil magasságértékeinek a teljes átmérőre vett átlaga) időbeli változása látható. Tisztán kivehető a rétegvastagság növekedése.

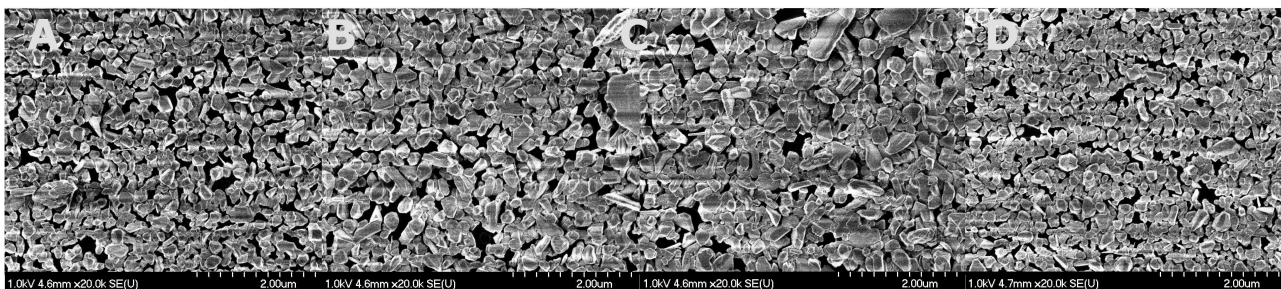


17. ábra: Rögzített lézerteljesítmény (2,3 mW) és különböző leválasztási idők (A: 15, B: 30, C: 60 perc) mellett készült ezüst foltok középső területének atomerő mikroszkópos képei.

A **17. ábrán** különböző leválasztási idők mellett készült ezüst foltok atomerő mikroszkópos képei láthatók, melyek alátámasztják a részecskék alakjáról és méretéről tett eddigi megállapításainkat. Továbbá az AFM-es képek azt az állítást is megerősítik, mely szerint a foltok nanostruktúrája 10-20 perc eltelte után már nem mutat számottevő változást.

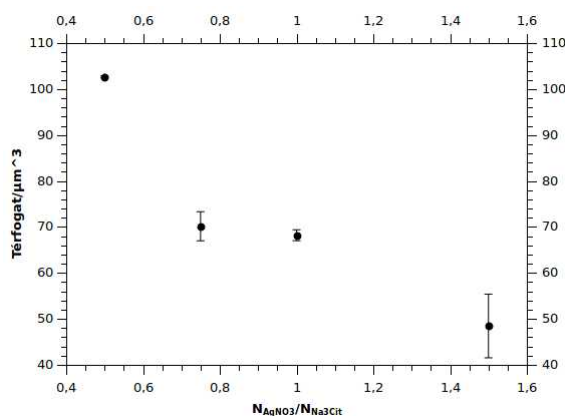
Mint azt a kísérleti elrendezést tárgyaló fejezetben is leírtuk, kísérleteink során a kiindulási oldat 2 mM koncentrációjú AgNO_3 és Na_3Cit oldat 1:2 térfogatarányú keverékéből állt. Ahogy az eddig bemutatott eredményeinkből látható, ezzel az összetétellel létrehozhatók ezüst nanostruktúrák. A továbbiakban azon kísérleteinket mutatjuk be, melyekben a leválasztási időt és -teljesítményt is állandó értéken (30 perc és 2,3 mW) tartottuk, viszont a kiindulási oldat összetevőinek koncentrációját változtattuk. Kétféle mérés sorozatot végeztünk el: az elsőben az ezüst-nitrát koncentrációja a szokásos 2 mM volt, a nátrium-citrát koncentrációját pedig úgy változtattuk, hogy a $N_{\text{AgNO}_3}/N_{\text{Na}_3\text{Cit}}$ részecskearány 0,5 és 1,5 között változzon (a továbbiakban: citrát sor); a másodikban a nátrium-citrát koncentrációját rögzítettük 2 mM-on, és az ezüst-nitrát koncentrációját változtattuk, úgy hogy a $N_{\text{AgNO}_3}/N_{\text{Na}_3\text{Cit}}$ arány 0,22 és 2,5 között változzon (a továbbiakban: ezüst-nitrát sor). A citrát sorban összesen négy, a 0,50, 0,75, 1,00 és 1,50-es, míg az ezüst nitrát sorban hét, a 2,50, 2,00, 1,50, 0,72, 0,58, 0,42 és 0,23-as arányok szerepeltek. A két sort egyetlen részecskearány sorozattal összeillesztve látható, hogy a lefedett tartomány 0,23-tól 2,50-ig terjed, ahol a 0,50, 0,75 és 1,50-es arányok gyakorlatilag kétszer szerepelnek.

A citrát sor különböző arányok mellett készült foltjainak elektronmikroszkópos képe a **18. ábrán** látható.



18. ábra: A nátrium-citrát oldat koncentrációjának változtatásával, különböző N_{AgNO_3}/N_{Na_3Cit} arányok (A: 0,50, B: 0,75, C: 1,00, D: 1,50) mellett készült foltok szekunder elektron képei.

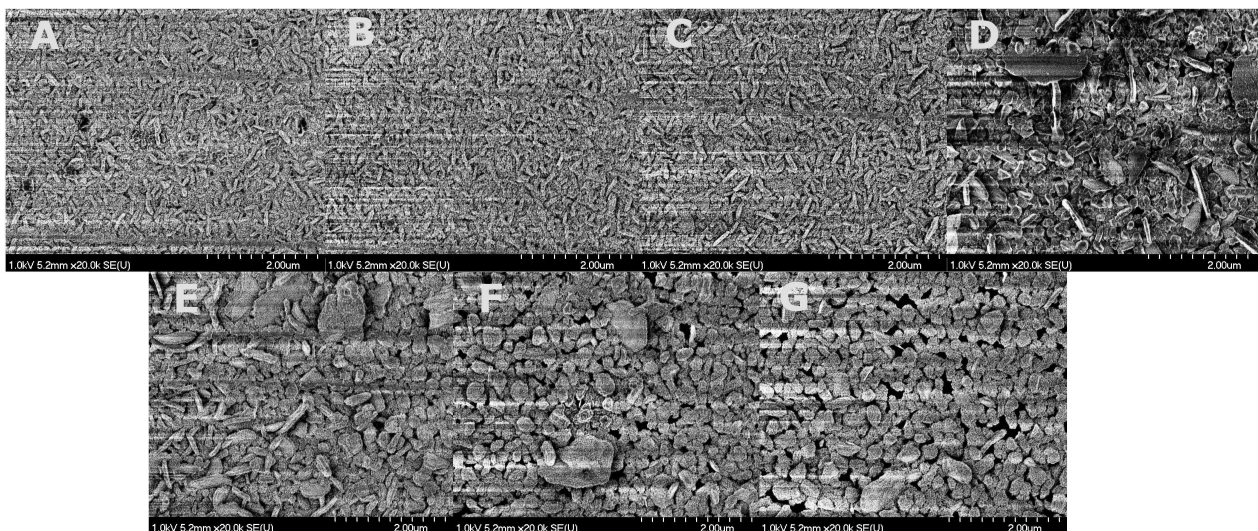
A **18. ábrán** a különböző nátrium-citrát koncentrációk mellett épült foltok elektronmikroszkópos képei alapján megállapítható, hogy a citrát koncentráció nem okoz jelentős morfológiai változást. Megmérve a foltok térfogatát, a következőt tapasztaltuk.



19. ábra: Rögzített lézerteljesítmény (2,3 mW) és leválasztási idő (30 perc) mellett, különböző N_{AgNO_3}/N_{Na_3Cit} arányoknál készült foltok térfogatának változása. A grafikonon két mérés sorozat átlaga és szórása látható.

A **19. ábra** a N_{AgNO_3}/N_{Na_3Cit} arány növekedésével az ezüst leválásának egyértelmű csökkenését mutatja, vagyis minél kevesebb nátrium-citrát van a rendszerben, annál kevesebb ezüst válik ki rögzített leválasztási idő és nyalábteljesítmény mellett. Ez egybeesik a szakirodalomban található azon állítással, mely szerint az ezüst kiválásaért felelős reakció gyorsítható, ha a N_{AgNO_3}/N_{Na_3Cit} arányt 1-ről, az alá csökkentjük [32].

Az ezüst-nitrát oldat koncentrációjának változása – a citrát sorban tapasztaltakkal szemben – jelentős változásokat okoz az ezüst réteg morfológiájában.

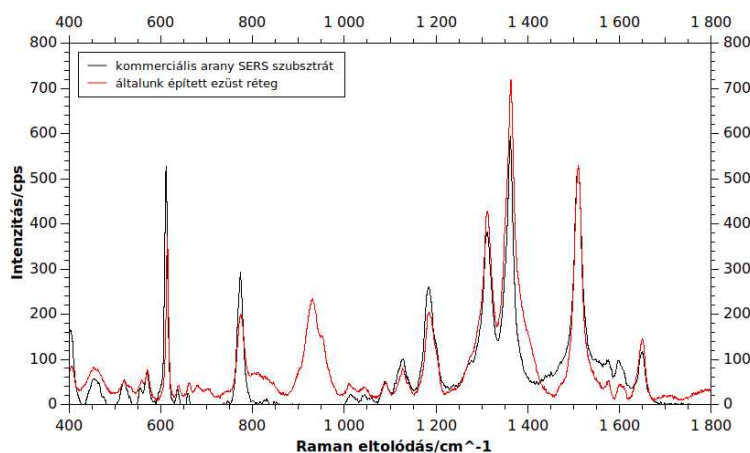


20. ábra: Az ezüst-nitrát oldat koncentrációjának változtatásával, különböző N_{AgNO_3}/N_{Na_3Cit} arányok (A: 2,50, B: 2,00, C: 1,50, D: 0,72, E: 0,58, F: 0,42, G: 0,23) mellett készült foltok szekunder elektron képei.

A **20. ábra A-C** képein az eddig megszokottaknál kisebb, 100 nm alatti méretű, elnyújtott alakú nanorészecskéket láthatunk, melyek sűrűn borítják be az ömlesztett kvarc minta felszínét. A 2,5, 2,00 és 1,50-es N_{AgNO_3}/N_{Na_3Cit} arány mellett készült foltokat ábrázoló képek gyakorlatilag semmilyen különbséget nem mutatnak. Az arány további csökkentésével a struktúra megváltozik, és a **D** képtől kezdve az eddig tapasztalthoz hasonló méretű és alakú részecskéket láthatunk. A **18. és 20. ábrák** összevetésekor szembetűnő, hogy míg a három azonos N_{AgNO_3}/N_{Na_3Cit} arány mellett készült kép közül a kisebbekhez tartozók (**18. ábra A, B** és **20. ábra D, E**) között nincs lényegi különbség, addig a **18. ábra D** és **20. ábra C** képei eltérő struktúrát mutatnak. Ez arra utal, hogy az ezüst leválását nem pusztán az ezüst-nitrát és nátrium-citrát oldatok koncentrációinak aránya határozza meg, hanem ez egyes összetevők, különösen az ezüst-nitrát abszolút mennyisége is. Ugyanis míg a citrát sor esetén az 1,5-ös arányt egy egységnyi térfogatú 2 mM-os $AgNO_3$ és két egységnyi térfogatú 0,67 mM-os Na_3Cit összekeverésével kaptuk, addig az ezüst-nitrát sor esetén egy egység 6 mM-os $AgNO_3$ és két egység 2 mM-os Na_3Cit 1:2 térfogatarányú összekeverésével. Azon részecskearányoknál, ahol az elektronmikroszkópos felvételek hasonló szerkezetet mutatnak, az ezüst-nitrát sorbeli $AgNO_3$ koncentrációk a citrát sorbeliekkel közel azonosak voltak (a **20. ábra D, E** képeinél rendre 2,86 és 2,31 mM). A fentiek alapján elmondható, hogy míg a lézerre jellemző paraméterek (kisugárzott energia, intenzitás, leválasztási idő) inkább a leválasztás mennyiségi-, addig a kiindulási oldat, azon belül pedig különösen az $AgNO_3$ koncentrációja a leválasztás minőségi (morfológiai) tulajdonságait határozza meg.

4.3 SERS-aktivitás

Az ezüst rétegek reprodukálható lézeres előállítására, illetve a leválasztási paraméterek hatásának megismerése mellett vizsgáltuk rétegeink SERS-aktivitását is. Ahogy azt a **4.1.2. Karakterizációs technikák** fejezetben részletesen leírtuk, az ezüst foltok felett 1 mM koncentrációjú Rodamin 6G (a továbbiakban: R6G) oldat Raman spektrumát mértük. A R6G oldat egy általunk készített tipikus ezüst rétegen mért spektrumát összehasonlítottuk egy kereskedelmi forgalomban kapható arany rétegen alapuló SERS szubsztráton (Ranishaw Diagnostics, Klarite®) mért spektrumával.

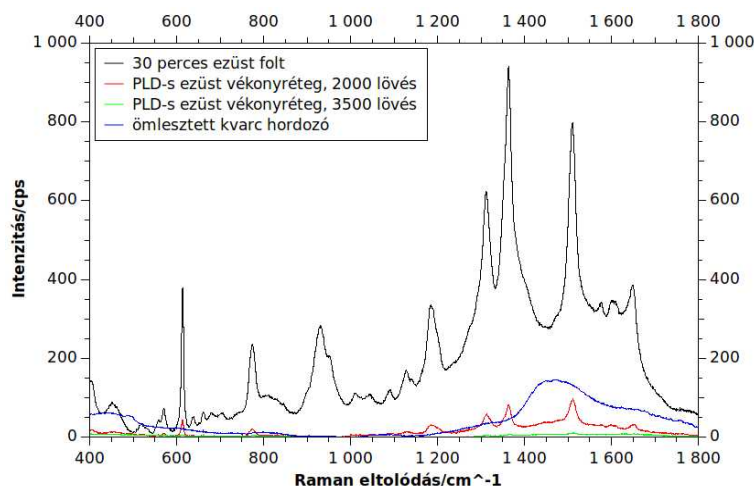


21. ábra: R6G oldat spektruma egy kereskedelmi forgalomban kapható SERS hordozón, és az általunk épített ezüst rétegen mérve. Mindkét spektrumot korrigáltuk az alapvonalra.

A **21. ábrán** látható, hogy az $\text{AgNO}_3\text{-Na}_3\text{Cit}$ oldatból leválasztott ezüst rétegen mért spektrum esetén 930 cm^{-1} -nél megfigyelhető egy intenzív csúcs, ami az arany szubsztráton mért spektrumból teljesen hiányzik. Ez a csúcs a kiindulási oldatban jelen lévő citrát csoporthoz tartozik [33], ami valószínűleg az ezüst leválasztása során marad vissza a rétegben, vagy a leváló anyag felületén. Ezt leszámítva viszont gyakorlatilag nincs különbség a R6G oldat általunk készített, és a kereskedelmi forgalomban kapható SERS szubsztrát felett mért spektrumai között. Ez alátámasztja a dolgozatunkban vizsgált rétegelőállítási módszer létjogosultságát a felületerősített Raman spektroszkópiai mérésekben, ugyanis a **21. ábrán** látható spektrumok intenzitásbeli hasonlóságai alapján az általunk elkészített rétegek SERS-aktivitás szempontjából legalább annyira jók, mint a Klarite® hordozók.

Rétegeink SERS-aktivitását más kísérletekkel is ellenőriztük. Először egy 30 perces leválasztási idő és $2,3\text{ mW}$ -teljesítmény mellett készült ezüst rétegen mérhető R6G Raman spektrumot hasonlítottunk össze két különböző vastagságú, impulzuslézeres vékonyréteg-építéssel (Pulsed Laser Deposition, PLD) előállított ezüst réteg, valamint az ömlesztett kvarc hordozó felett mért

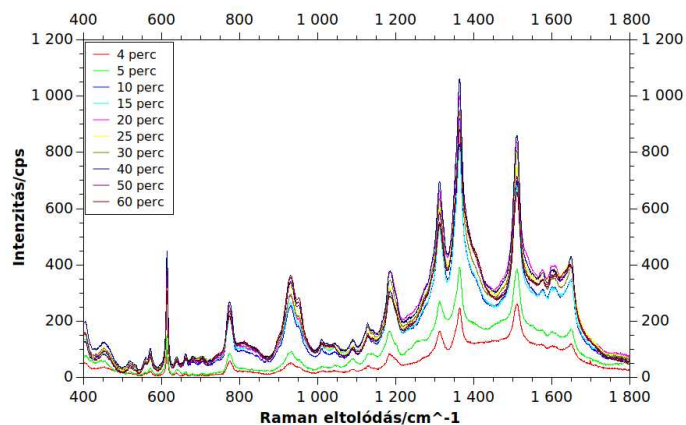
Raman spektrumokkal.



22. ábra: R6G oldat Raman spektruma ömlesztett kvarc hordozó (kék görbe), két PLD-vel (piros és zöld görbék) és a jelen dolgozatban alkalmazott módszerrel (fekete görbe) épített ezüst rétegek felett mérve. A spektrumokon lineáris alapvonal-korrekciót végeztünk.

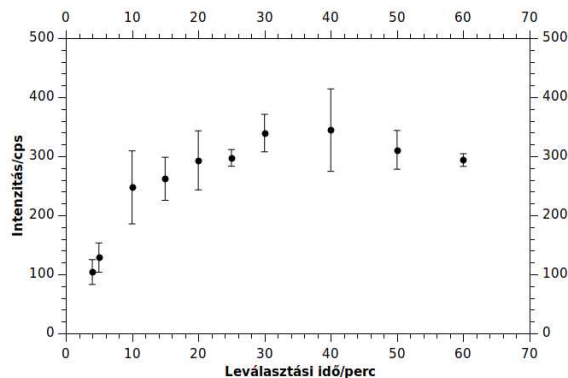
A **22. ábra** alapján az $\text{AgNO}_3\text{-Na}_3\text{Cit}$ rendszerben készített réteg kiemelkedő SERS-aktivitása szembetűnő. Az ömlesztett kvarc hordozó felett mért spektrumon egyáltalán nem láthatóak a R6G-ra jellemző csúcsok, azok – ha vannak is – a mérés zaján belül maradnak. A PLD-vel épített rétegek esetén a helyzet összetettebb, ugyanis míg a vékonyabb rétegen (piros görbe) alacsony intenzitású, de jól kivehető csúcsok láthatók, addig a vastagabb réteg esetén (zöld görbe) a spektrum igen zajos és mindössze néhány beütés magasságú csúcsokból áll. Ez jelentheti azt is, hogy az impulzuslézeres vékonyréteg-építéssel készült rétegek közül a vékonyabbik szintén SERS-aktív, csak a mi rétegünkénél csekélyebb mértékben. A R6G 613 cm^{-1} hullámszám-eltolódásnál lévő csúcsának intenzitás-értékeit összehasonlítva azt találjuk, hogy a lézeresen leválasztott ezüst nanorészecskékből álló folt felett mért spektrum a vékonyabbik PLD-s rétegnél ~ 10 -szer, a vastagabbiknál ~ 250 -szer intenzívebb.

Megvizsgáltuk, hogy a leválasztási idő (kisugárzott energia) milyen hatással van a kialakuló ezüst foltok SERS-aktivitására. Ehhez az előző fejezetben bemutatott idő sorokat használtuk, beleértve azokat a 10 percnél rövidebb ideig készített foltokat is, amelyek karakterizálására a profilométer alkalmatlannak bizonyult. A következő ábrán az ezen foltok felett mért Raman spektrumok láthatók.



23. ábra: R6G oldat Raman spektruma különböző ideig készült ezüst foltok felett mérve.

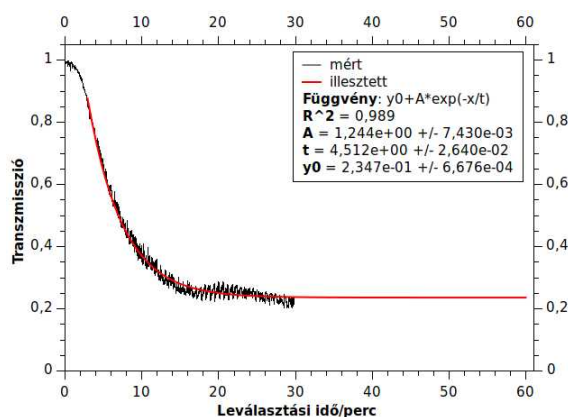
A **23. ábrán** változás figyelhető meg a spektrum intenzitásában a leválasztási idővel. A változás mértékét a 613 cm^{-1} hullámszám-eltolódású csúcs intenzitásának leolvasásával számszerűsítjük. Érdeemes megjegyezni, hogy Raman méréseink során a Raman mikroszkópban mindig a minták felületét állítottuk élesre, és az így felvett spektrumokat hasonlítjuk össze. Megjegyezzük, hogy ha ezen beállításhoz viszonyítva a mintát csekély mértékben süllyesztettük, vagyis látszólag a felület felé fókuszáltunk, akkor minden esetben intenzívebb spektrumot kaptunk. Ez a pozíció azonban az előbbinél rosszabbul definiált, így a Raman spektrumok összehasonlítására nem ezt használtuk.



24. ábra: A R6G oldat 613 cm^{-1} -es csúcsának intenzitás-változása a különböző ideig készült ezüst rétegek felett. A grafikonon három sorozat átlaga és szórása látható.

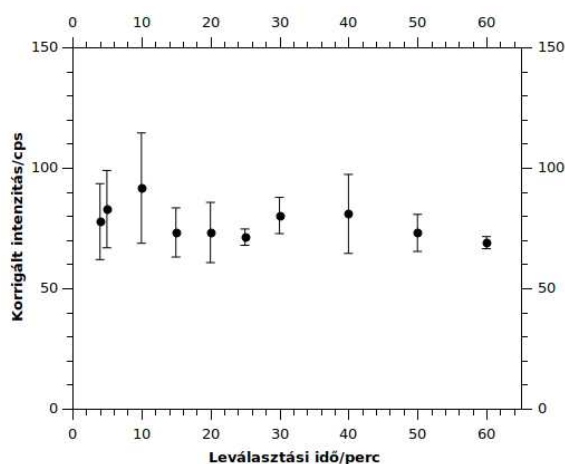
A **24. ábrán** az látható, hogy jelentős intenzitás-változás azon rövid leválasztási idejű foltok (4 és 10 perc között) esetében tapasztalható, melyeknél a SEM képek tanulsága szerint (**15. ábra**) a leváló nanorészecskékből még nem alakult ki összefüggő réteg. Hosszabb leválasztási időknél (10 és 40 perc között) enyhe növekedés, majd 40 perc után csökkenés figyelhető meg a 613 cm^{-1} -es Raman csúcs intenzitásában. Ez az a szakasz, melyen a rétegek struktúrája már nem változik jelentősen, s melyen a mikroszkópos megfigyeléseink szerint a részecskék méretének csekély

növekedése, illetve a réteg tömörödése figyelhető meg. Ez utóbbi lehet az oka az intenzitás csökkenésének, ugyanis elképzelhető, hogy hosszú idők után a kialakuló réteg tömbi jellegűvé kezd válni. A Raman spektrumok intenzitásbeli változásának értelmezésénél figyelembe kell vennünk azt is, hogy a rövidebb leválasztási idő mellett készült rétegek fedettsége és tömörsége kisebb, s ezáltal transzmissziója nagyobb, mint a hosszabb ideig készült, tömörebb rétegeknek. Így a tapasztalt Raman intenzitásbeli különbség fakadhat abból, hogy a rétegeket gerjesztő lézertény hasznosulása függ a réteg (morfológiai) tulajdonságaitól. Ennek kiküszöbölésére a rétegek Raman intenzitását korrigálni kell az ezüst rétegek transzmissziójára. Utóbbit úgy határoztuk meg, hogy a leválasztás során az oldatot tartalmazó küvetta alatt egy teljesítménymérő fejet helyeztünk el, melynek segítségével a leválasztás során az épülő rétegen átjutó fény teljesítményét mértük a leválasztási idő függvényében. A teljesítmény-értékeket a kezdőértékre normáltuk, az így kapott görbe gyakorlatilag a kialakuló folt transzmissziójának időbeli változását mutatja, vagyis az is kiolvasható belőle, hogy mennyi egy adott ideig épült folt transzmissziója a leválasztó lézer hullámhosszán.



25. ábra: Az ezüst folt transzmissziójának változása az idő függvényében (a 632,8 nm hullámhosszú, 1,3 mW teljesítményű nyalábbal történő leválasztás során mérve)..

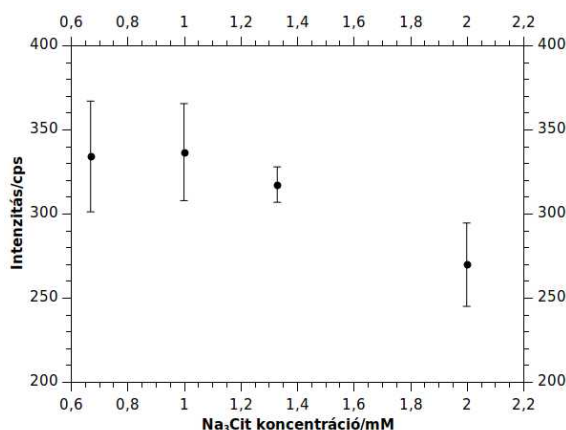
A **25. ábrán** egy ilyen transzmissziós görbe, és annak 3 és 30 perc közötti szakaszára illesztett exponenciális függvény látható (60 percig ábrázolva). Ugyan a Raman mérések a leválasztástól eltérő hullámhosszon történtek (780 nm, illetve 633 nm), nincs okunk azt feltételezni, hogy a 780 nm-es mérő hullámhosszon rétegeink transzmissziójának időbeli függése a fentitől lényegesen különbözne, még ha a transzmisszió maga hullámhossz-függő is. Így a **25. ábrán** látható függvénnyel megszorozva a **24. ábra** mérési pontjait, a következőt kapjuk.



26. ábra: A Raman spektrumok intenzitásának időbeli változása, a rétegek transzmissziójára korrigálva.

A **26. ábra** szerint a rétegek különböző mértékű fedettségét figyelembe véve a felületegységre vonatkoztatott Raman intenzitás nem változik a leválasztási idő függvényében. Vagyis a mérés zaján belül a vizsgált időskálán az ezüst rétegek SERS aktivitása gyakorlatilag független a leválasztási időtől, azaz effektíve a levált ezüst mennyiségétől.

A oldat kiindulási Na_3Cit -koncentrációjának az ezüst rétegek SERS-aktivitására gyakorolt hatását is megvizsgáltuk. Ehhez az előző fejezetben leírt citrát sorba tartozó ezüst foltok felett mértük a R6G oldat Raman spektrumát.



27. ábra: A R6G oldat 613 cm^{-1} -es csúcsának intenzitás-változása különböző Na_3Cit koncentráció mellett készült ezüst rétegek felett (az AgNO_3 koncentrációja a kiindulási oldatban 2 mM , a leválasztási teljesítmény $2,3\text{ mW}$, az -idő 30 perc volt). A grafikonon három sorozat átlaga és szórása látható.

Az előző fejezetben bemutattuk, hogy a Na_3Cit koncentrációjának csökkentésével az ezüst-leválás üteme lassul (lásd **19. ábra**). Vagyis a citrát sor a kialakuló ezüst foltok térfogatai szempontjából megfeleltethető az idő soroknak, így a **27. ábra** értelmezéséhez a rétegek transzmisszióját a korábban alkalmazotthoz hasonlóan itt is figyelembe kell vennünk. Ugyanakkor az is látható, hogy

ezen a citrát tartományon a kialakuló ezüst foltok térfogataik alapján a 30 percnél hosszabb leválasztási idejű rétegek közé esnek (vö. **12. ábra**), melyek transzmissziója viszont gyakorlatilag már nem változik az idővel (lásd **25. ábra**). Ezek alapján tehát azt mondhatjuk, hogy a **27. ábrán** látható trend a valós SERS-aktivitási viszonyokat mutatja, ami alapján az látszik, hogy a nátrium-citrát koncentrációjának csökkentésével az adott réteg SERS-aktivitása növekszik, majd kb. 1:1 arány alatt telítődés következik be. Ez arra utal, hogy a citrátnak a redukálószer szerepén túl is kell, hogy jelentősége legyen a leválást előidéző reakcióban, esetleg azon tulajdonságán keresztül, hogy ezüst kolloid rendszerekben a részecskék felszínén egy ezüst-citrát réteget kialakítva stabilizálja a nanorészecskéket [34]. Elképzelhető, hogy ezen réteg miatt van jelen olyan markánsan a citrátra jellemző csúcs az általunk mért Raman spektrumokban.

Amint azt az előző fejezetben bemutattuk, a kialakuló ezüst nanostruktúráját számottevően az ezüst-nitrát oldat koncentrációja befolyásolja. Ezért tanulmányozni tervezzük az ezüst-nitrát sor Raman aktivitását is, ám ezen eredmények még nem állnak rendelkezésünkre.

5. Összefoglalás

Munkánk során ezüst nanorészecskék oldatból történő lézeres leválasztását, valamint a leválasztás során kialakult ezüst nanostruktúrák SERS-aktivitását vizsgáltuk. Mivel a témában még tudomásunk szerint nem íródott szakkönyv, vagy összefoglaló cikk, elsőként a szakirodalom feldolgozását végeztük el. Rávilágítottunk a technikát övező nyitott kérdésekre, amelyek az összes kísérleti eredményt magyarázó egységes elmélet hiányából fakadnak. Összeállítottunk egy kísérleti elrendezést, amely a leválasztási paraméterek széleskörű változtatása mellett teszi lehetővé ezüst nanorészecskék lézeres leválasztását a lézer hullámhosszán átlátszó ömlesztett kvarc hordozóra. A megépített ezüst rétegeket optikai mikroszkópiával, profilometriával, pásztázó elektronmikroszkópiával és atomierő mikroszkópiával karakterizáltuk. Megállapítottuk, hogy i) döntően ezüst válik le, ii) a réteg leválása szelektív, azaz csak a megvilágított területen jön létre, és iii) a leváló anyag mennyisége a lézer által kisugárzott energiától, valamint a fókuszfolt méretétől függ. Megmutattuk, hogy a leváló nanostruktúrált réteg jellemzően 100-200 nm-es mérettartományba eső nanorészecskékből épül fel, melyek szerkezete csekély mértékben változik a lézeres besugárzásra jellemző paraméterekkel, azok elsősorban a levált anyag mennyiségét befolyásolják. A leválasztott anyag morfológiáját lényegesen befolyásoló tényező az oldat ezüst-nitrát koncentrációja. Raman mikroszkópiás vizsgálatokkal bebizonyítottuk, hogy az általunk létrehozott ezüst rétegek SERS-aktívak, melyek két különböző vastagságú ezüst vékonyréteghez képest a R6G oldat Raman spektrumának ~10-szeres, illetve ~250-szeres intenzitásnövekedését idézték elő. Megmutattuk, hogy az általunk készített ezüst rétegek akkora intenzitásnövekedést tudnak előidézni a R6G oldat Raman spektrumában, mint egy kereskedelmi forgalomban kapható arany SERS szubsztrát. Megállapítottuk, hogy a lézeres besugárzásra jellemző paraméterek nem befolyásolják számottevően a kialakult struktúrák SERS-aktivitását, míg a kiinduló oldatban található nátrium-citrát koncentrációja a rétegek növekedési sebessége mellett azok SERS-aktivitására is hatással van.

6. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk Dr. Geretovszky Zsoltnak a munkánk során adott folyamatos iránymutatásért, és a dolgozat megírásában nyújtott segítségéért. Köszönjük Dr. Hopp Bélának és Dr. Szörényi Tamásnak a felmerülő kérdések megválaszolásához adott építő javaslataikat. Külön köszönet illeti Dr. Heszlerné Kopniczky Juditot a minták karakterizálásában nyújtott fáradhatatlan segítségéért. Végül de nem utolsósorban köszönjük Ponyeczkiné Czvik Elvirának a kísérleteinkben használt oldatok elkészítését.

Munkánkat a “Klinikailag fontos ágensek in vivo detektálása” című, Siv_HU09 OMFB-0163/2009 azonosítójú Eureka projekt keretein belül folytattuk.

7. Irodalomjegyzék

- [1] M. Claybourn, M. Ansell, *Using Raman spectroscopy to solve crime: inks, questioned documents and fraud*, Sci. Justice **40**(4) (2000) 261-271
- [2] L.-P. Choo-Smith, H. Edwards, H. Ph. Endtz, J. Kros, F. Heule, H. Barr, Jr. J. Robinson, H. Bruining, G. Puppels, *Medical Applications of Raman Spectroscopy: From Proof of Principle to Clinical Implementation*, Biopolymers **67**(1) (2002) 1-9
- [3] S. Pilotto, M. T. T. Pacheco, L. Silveira Jr, A. Balbin Villaverde, R. A. Zangaro, *Analysis of Near-infrared Raman Spectroscopy as a New Technique for a Transcutaneous Non-invasive Diagnosis of Blood Components*, Lasers Med. Sci. **16**(1) (2001) 2-9
- [4] E. Smith, G. Dent: *Modern Raman Spectroscopy – A practical approach*, Wiley, 2005
- [5] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown: *Introductory Raman spectroscopy*, Elsevier, 2003
- [6] S. Sasic: *Pharmaceutical Applications of Raman Spectroscopy*, Wiley, 2008
- [7] D. W. Mayo, F. A. Miller, R. W. Hannah: *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*, Wiley-Interscience, 2003
- [8] M. Fan, G. F. S. Andrade, A. G. Brolo, *A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry*, Anal. Chim. Acta **693**(1-2) (2011) 7-25
- [9] K. Kneipp, *Surface-Enhanced Raman Scattering*, Phys. Today **60**(11) (2007) 40-46
- [10] P. C. Lee, D. Meisel, *Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols*, J. Phys. Chem. **86**(17) (1982) 3391-3395
- [11] A. M. Ahern, R. L. Garrell, *In Situ Photoreduced Silver Nitrate as a Substrate for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, Anal. Chem. **59**(23) (1987) 2813-2816
- [12] R. Sato-Berru, R. Redon, A. Vazquez-Olmos J. M. Saniger, *Silver nanoparticles synthesized by direct photoreduction of metal salts. Application in surface-enhanced Raman spectroscopy*, J. Raman Spectrosc. **40**(4) (2008) 376-380
- [13] M. Muniz-Miranda, *SERS-active Ag/SiO₂ colloids: photoreduction mechanism of the silver ions and catalytic activity of the colloidal nanoparticles*, J. Raman Spectrosc. **35**(10) (2004) 839-842
- [14] M. Muniz-Miranda, *SERS effect from silver photoreduced on to silica colloidal nanoparticles*, J. Raman Spectrosc. **33**(4) (2002) 295–297
- [15] H. Hada, Y. Yoneza, A. Yoshida, A. Kurakake, *Photoreduction of Silver Ion in Aqueous and Alcoholic Solutions*, J. Phys. Chem. **80**(25) (1976) 2728–2731

- [16] T. Sato, S. Kuroda, A. Takami, Y. Yonezawa, H. Hada, *Photochemical formation of silver-gold (Ag-Au) composite colloids in solutions containing sodium alginate*, Appl. Organomet. Chem. **5**(4) (1991) 261-268
- [17] X. Zheng, W. Xu, C. Corredor, S. Xu, J. An, B. Zhao, J. R. Lombardi, *Laser-Induced Growth of Monodisperse Silver Nanoparticles with Tunable Surface Plasmon Resonance Properties and a Wavelength Self-Limiting Effect*, J. Phys. Chem. C **111**(41) (2007) 14962-14967
- [18] H. Jia, J. Zeng, W. Song, J. An, B. Zhao, *Preparation of silver nanoparticles by photo-reduction for surface-enhanced Raman scattering*, Thin Solid Films **496**(2) (2006) 281 – 287
- [19] P. L. Redmond, X. Wu, L. Brus, *Photovoltage and Photocatalyzed Growth in Citrate-Stabilized Colloidal Silver Nanocrystals*, J. Phys. Chem. C **11**(25) (2007) 8942-8947
- [20] A. Pyatenko, M. Yamaguchi, M. Suzuki, *Synthesis of Spherical Silver Nanoparticles with Controllable Sizes in Aqueous Solutions*, J. Phys. Chem. C **111**(25) (2007) 7910-7917
- [21] M. Maillard, P. Huang, L. Brus, *Silver Nanodisk Growth by Surface Plasmon Enhanced Photoreduction of Adsorbed [Ag⁺]*, Nano Lett. **3**(11) (2003) 1611-1615
- [22] J. Zhou, J. An, B. Tang, S. Xu, Y. Cao, B. Zhao, W. Xu, J. Chang, J. R. Lombardi, *Growth of Tetrahedral Silver Nanocrystals in Aqueous Solution and Their SERS Enhancement*, Langmuir **24**(18) (2008) 10407-10413
- [23] E. J. Bjerneld, F. Svedberg, M. Kall, *Laser-Induced Growth and Deposition of Noble-Metal Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Scattering*, Nano Lett. **3**(5) (2003) 593-596
- [24] E. J. Bjerneld, K. V. G. K. Murty, J. Prikulis, M. Kall, *Laser-Induced Growth of Ag Nanoparticles from Aqueous Solutions*, Chem. Phys. Chem. **3**(1) (2002) 116-119
- [25] K. Herman, L. Szabó, L. F. Leopold, V. Chi, N. Leopold, *In situ laser-induced photochemical silver substrate synthesis and sequential SERS detection in a flow cell*, Anal. Bioanal. Chem. **400**(3) (2011) 815-820
- [26] T. Itoh, V. Biju, M. Ishikawa, S. Ito, H. Miyasaka, *Optical force enhanced by plasmon resonance allowing position-sensitive synthesis and immobilization of single Ag nanoparticles on glass surfaces*, Appl. Phys. Lett. **94**(14) (2009) 144105-1-3
- [27] R. Deng, J. Li, H. K. Kang, H. J. Zhang, C. C. Wong, *Laser directed deposition of silver thin films*, Thin Solid Films **519**(15) (2011) 5183–5187
- [28] H. Kudo, T. Itoh, T. Kashiwagi, M. Ishikawa, H. Takeuchi, H. Ukeda, *Surface enhanced Raman scattering spectroscopy of Ag nanoparticle aggregates directly photo-reduced on pathogenic bacterium (Helicobacter pylori)*, J. Photochem. Photobiol. A **221**(2-3) (2011) 181-186
- [29] M. V. Cañamares, J. V. Garcia-Ramos, J. D. Gómez-Varga, C. Domingo, S. Sanchez-Cortes, Ag

- Nanoparticles Prepared by Laser Photoreduction as Substrates for in Situ Surface-Enhanced Raman Scattering Analysis of Dyes*, *Langmuir* **23**(9) (2007) 5210-5215
- [30] M. V. Cañamares , J. V. Garcia-Ramos, S. Sanchez-Cortes, M. Castillejo, M. Oujja, *Comparative SERS effectiveness of silver nanoparticles prepared by different methods: A study of the enhancement factor and the interfacial properties*, *J. Coll. Int. Sci* **326**(1) (2008) 103-109
- [31] A. E. Siegman: *Lasers*, University Science Books, 1986
- [32] X. Zheng, D. Guo, Y. Shao, S. Jia, S. Xu, B. Zhao, W. Xu, *Photochemical Modification of an Optical Fiber Tip with a Silver Nanoparticle Film: A SERS Chemical Sensor*, *Langmuir* **24**(8) (2008) 4394-4398
- [33] X. Wang, T. He, H. Wen, C. Xu, J. Zuo, F. Liu, *Surface-enhanced Raman scattering from citrate, azobenzene, pyridine and cyanine dyes adsorbed on Ag₂O colloids*, *Spectrochim. Acta A* **53**(9) (1997) 1411–1417
- [34] C. H. Munro, W. E. Smith, M. Garner, J. Clarkson, P. C. White, *Characterization of the Surface of a Citrate-Reduced Colloid Optimized for Use as a Substrate for Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering*, *Langmuir* **11**(10) (1995) 3712–3720