

Szegedi Tudományegyetem
TTIK, Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

TDK dolgozat

**Szikra plazmákban előállított egy- és kétkomponensű nanorészecskéken alapuló SERS
szubsztrátok előállítása és összehasonlítása**

Készítette: Horváth Viktória, fizikus MSc szakos hallgató

Témavezető: Dr. Kohut Attila, tudományos munkatárs
SZTE TTIK Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Szeged, 2022

Tartalomjegyzék

Bevezetés	3
Irodalmi áttekintés	5
Raman szórás és Raman spektroszkópia	5
Felületerősített Raman szórás.....	6
SERS célra alkalmazható anyagok.....	8
SERS-szubsztrátok előállítása	10
Szikrakisüléses nanorészecske generálás	12
Célkitűzések	15
Kísérleti körülmények.....	16
Szikrakisüléses nanorészecske generálás	16
Részecskék és struktúrák karakterizálása	16
Raman spektroszkópai mérések	17
Eredmények	19
Arany-réz nanostruktúrák előállítása, a leválasztási idő szerepe	19
Különböző összetételű SERS-szubsztrátok előállítása és összehasonlítása	21
A SERS-szubsztrátok összehasonlítása, az eredmények értelmezése	24
Összefoglalás	29
Köszönetnyilvánítás.....	30
Irodalomjegyzék	31

Bevezetés

A Raman spektroszkópia napjainkban egy széles körben elterjedt anyagvizsgálati módszer. Alapja a Raman-szórás, melynek során a szórt fény hullámhossza eltér a gerjesztő fény hullámhosszától, a különbség pedig a molekula egyes forgási- és rezgési nívói közti energiakülönbségnek felel meg. Ennek megfelelően egy anyag Raman spektruma részletes információt szolgáltat az adott molekula forgási- és rezgési nívószerkezetéről, ami alapján egy-egy anyag nagy pontossággal meghatározható és annak szerkezete vizsgálható [1]. A Raman szórásra inherensen jellemző alacsony jelintenzitások az ún. felületerősített Raman szórás jelenségét kihasználva növelhetők, ezáltal akár ppb alatti koncentrációban jelen levő anyagok is detektálhatóvá válhatnak [1]. A módszer során a mérendő mintát egy nanostrukturált, általában fém felület közelébe helyezik, melynek hatására a mért Raman-jel intenzitása több nagyságrenddel megnő. A jelenség felfedezése óta számos eljárást fejlesztettek ki a felületerősített Raman szóráson alapuló spektroszkópiában (angol rövidítése: SERS) használható nanostrukturált felületek – azaz SERS-szubsztrátok - kialakítására: használnak kémiai redukció útján kolloid formájában előállított nanorészecskéket, litográfiás eljárással nanostrukturált felületeket, vagy akár lézeres ablációval előállított nanorészecskéket [1-3]. Ezekkel az eljárásokkal változatos egykomponensű SERS-szubsztrátok kialakítására került sor, legelterjedtebben arany- és ezüst részecskék felhasználásával.

Egykomponensű részecskéket használva elkerülhetetlenül kompromisszumot vállalunk a készítendő SERS-szubsztrát elérhető tulajdonságai tekintetében. A különféle anyagok eltérő tulajdonságai miatt például a lehető legnagyobb értékű erősítés, vagy a magas kémiai stabilitás elérésének érdekében más-más anyagokat célszerű használni. A választott anyag természetesen a szubsztrát előállítási költségét is befolyásolja [1]. A kétkomponensű nanorészecskék alkalmazásának egyik motivációja az, hogy két anyag előnyös tulajdonságait egyszerre kihasználhassuk. Ilyen részecskék lehetséges előállítási módjai közül a kémiai eljárások terjedtek el a legszélesebb körben. Abban az esetben, ha többféle összetételű kétkomponensű részecskéket szeretnénk létrehozni, azon kívül, hogy más kiindulási anyagokat kell felhasználnunk, a választott eljárástól függően az előállítás körülményeinek megváltoztatására is szükség lehet [4,5]. Emiatt azonos körülmények között különféle összetételű kétkomponensű részecskéket nehézkes lehet előállítani, ami a különböző összetételű SERS-szubsztrátok tulajdonságainak összehasonlítását is megnehezíti.

Szikra plazmákban egyszerűen állíthatunk elő változatos összetételű egy- és kétkomponensű nanorészecskéket. A folyamat során két elektród között hozunk létre periodikus szikrázást, melynek során a szikra magas hőmérséklete miatt az elektródok anyaga lokálisan párolog. Az

elpárolgott anyag egy vivőgázzal keveredve lehül és részecskéket képez, így a nanorészecskék aeroszol formában jönnek létre. Az előállított nanorészecskék összetételét egyszerű megváltoztatni: az elektródok anyagának cseréjével eltérő összetételű egy- és kétkomponensű részecskéket lehet létrehozni [6-8]. Mivel a szikra plazmában az anyagok atomi szinten keverednek, akár olyan anyagok ötvöze is létrehozható, melyekből tömbi formában ez nem tehető meg [9]. A különböző összetételek előállításához nincs szükség az előállítás körülményeinek megváltoztatására, nem kell új eljárásokat, anyagokat bevezetni, a részecskéket összetételtől függetlenül azonos körülmények között állíthatjuk elő. E részecskéket leválasztva és nanostruktúrákat alkotva lehetőség nyílik többféle összetételű nanorészecskékből készített SERS-szubsztrátok összehasonlítására.

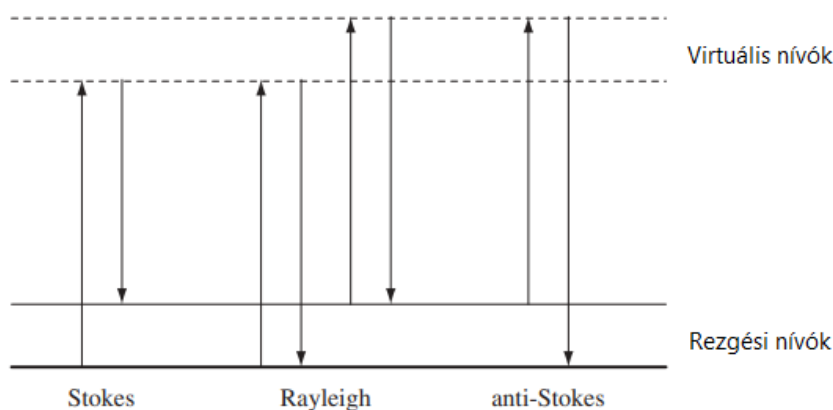
A dolgozatban ismertetett munkám célja volt szikra plazmákban előállított különböző összetételű egy- és kétkomponensű részecskék felhasználásával SERS-szubsztrátok készítése, azok karakterizálása és SERS-erősítéseinek összehasonlítása. Ennek megfelelően ezüst, arany illetve réz egykomponensű és arany-ezüst, valamint arany-réz kétkomponensű nanorészecskéket állítottam elő szikra plazmában. A részecskéket kvarclapokra leválasztva SERS-szubsztrátokat készítettem. Rögzített leválasztási idő és rögzített felületi részecskekoncentráció mellett is készítettem SERS-szubsztrátokat és ezek erősítési tényezőjét két különböző hullámhosszú gerjesztést használva határoztam meg. A különböző összetételű SERS-szubsztrátokat azok erősítései szempontjából összehasonlítottam. A kapott eredményeket a létrehozott nanostruktúrák abszorpciós spektruma és az azokat alkotó részecskék tulajdonságai (méret, összetétel) fényében tárgyaltam.

Irodalmi áttekintés

Raman szórás és Raman spektroszkópia

A fényszórási folyamatok közül megkülönböztethetünk rugalmas, illetve rugalmatlan szórásokat. Rugalmas szórás esetén a beérkező és a szórt fény azonos hullámhosszú, ennek leggyakoribb példája a Rayleigh-szórás. Rugalmatlan, azaz Raman-szórás esetén a beérkező foton energiát cserél az adott molekulával vagy atommal, így a szórt foton energiája megváltozik. A folyamat során a gerjesztő- és a szórt fény közti hullámhosszkülönbségek a szóró molekula egyes rezgési- és forgási nívói közti energiakülönbségeknek felelnek meg [10]. Attól függően, hogy a molekula kezdetben melyik energianívón található, a Raman-szórás két altípusát különböztetjük meg, a Stokes- illetve az anti-Stokes-szórást. A Stokes-féle Raman szórás során a molekula kezdetben egy rezgési alapállapotban található, majd a gerjesztő foton energiáját felhasználva egy magasabb energiájú energianívóra kerül. Ez egy virtuális nívó, mely nem feltétlen része a molekula saját sávszerkezetének. Innen relaxáció során a molekula nem az alapállapotba jut vissza, hanem egy ahhoz tartozó gerjesztett rezgési állapotba. Ennek megfelelően a szórt foton energiája kisebb lesz, mint a beeső fotoné, a kettő közti különbség pedig a szórási folyamatban részt vevő rezgési energianívók különbségének felel meg.

Az anti-Stokes szórás feltétele, hogy a részecske kezdetben egy gerjesztett rezgési állapotban legyen, innen kerül a gerjesztő foton energiáját elnyelve egy virtuális energianívóra. A relaxáció során a molekula visszatér az alapállapotba. Ekkor a szórt foton energiája nagyobb lesz, mint a gerjesztőé, a különbség ebben az esetben is a részt vevő rezgési energianívók különbségének felel meg [10]. A Rayleigh-, Stokes-Raman- és anti-Stokes-Raman szórás során létrejövő energia-átmeneteket az 1. ábra illusztrálja.



1. ábra: Stokes Raman-, Rayleigh- és anti-Stokes Raman szórás során lejátszódó energia átmenetek, egyetlen gerjesztett rezgési állapot esetén. (Eredeti ábra: [11])

A Raman-szórási folyamatoknak nem feltétele, hogy a gerjesztő fény hullámhossza a molekula két energiaszintje közti különbségnek feleljen meg, ez általában nem is teljesül. Ha azonban a

virtuális energianívó egybeesik a molekula egy tényleges elektronállapotához tartozó energiaszinttel, akkor rezonáns Raman-szórásról beszélünk. Rezonáns Raman-szórás esetén a szórt fény intenzitása több nagyságrenddel magasabb lehet, mint a nem rezonáns esetben [10]. A Raman-szórt fény spektrumának felvételével és feldolgozásával a Raman spektroszkópia foglalkozik. Mivel az információt a szórt és a gerjesztő fény hullámhosszkülönbsége hordozza, a Raman spektroszkópiában hullámhosszak vagy hullámszámok helyett az ún. Raman eltolódás használata terjedt el, ami a gerjesztő- és a szórt fény hullámszámainak különbsége. A Raman spektrumban megjelenő vonalak a vizsgált molekula rezgési- és forgási nívói közti energiakülönbségeknek felelnek meg. Ezek a vonalak anyag- és szerkezet-specifikusak, így egy Raman spektrum ujjlenyomat-szerűen jellemez egy adott anyagot. Ezen tulajdonságai miatt napjainkban a Raman-spektroszkópiának számos alkalmazási területe létezik az anyagtudományoktól kezdve, a gyógyszeriparon keresztül a kriminalisztikáig [12-14].

A Raman-spektroszkópia területe azonban a Raman-szórás felfedezése utáni években még nem indult fejlődésnek. Bár a Raman-szórás szerkezet-specifikus tulajdonságai és előnyei már ekkor ismertek voltak, az alkalmazásoknak technikai korlátot szabott a folyamat kis bekövetkezési valószínűsége. Raman szórás ugyanis 10^6 - 10^8 szóródó fotonból mindössze egy szenved [11]. Ez az 1930-as években rendelkezésre álló eszközök mellett nagyon hosszú expozíciós idők használatát követelte meg egy-egy Raman-spektrum felvételéhez (különböző kristályokban 2-től akár 100 óráig, gőzöknél több mint 180 óra is lehetett) [15]. Az, hogy azóta a Raman-spektroszkópia nem csak egy széles körben elterjedt vizsgálati módszerré, hanem egy dinamikusan fejlődő kutatási terület alapjává is vált egyrészt a technika fejlődésének volt köszönhető, melynek hála többek között a jobb minőségű szűrők és érzékenyebb CCD detektorok alkalmazásával kis intenzitások érzékelésére is lehetőség nyílt. Ugyanakkor jelentős szerepet játszott a módszer fejlődésében és elterjedésében a felületerősített Raman szórás felfedezése is [16].

Felületerősített Raman szórás

1974-ben M. Fleischmann és munkatársai elektrokémiailag érdesített elektródok felszínére adszorbeált piridin Raman-spektrumában a Raman-jel intenzitásának több nagyságrenddel való növekedését tapasztalták [17]. Ez volt a felületerősített Raman-szórás első kísérleti kimutatása, azonban Fleischmann ekkor még az elektródok megnövekedett felszínével magyarázta a Raman-jel erősödését [18].

Néhány évvel később, 1977-ben Van Duyne és Jeanmaire, valamint Albrecht és Craighton egymástól függetlenül megmutatták, hogy az érdesített ezüst elektródokra adszorbeált piridin

egy molekulára eső Raman-jelének intenzitása nagyságrendileg 10^5 - 10^6 -nal erősebb, mint oldatban. Ezek az elektrokémiai úton érdesített elektródok voltak az első olyan felületek, melyeket célzottan a felületerősített Raman-szórás Raman-spektroszkópiai mérésekben való felhasználásának érdekében hoztak létre, azaz ezek voltak az első SERS-szubsztrátok. Felhasználásukkal mindkét csoport megmutatta, hogy az erősítés nem származhat pusztán a felszín növekedéséből és egy újfajta fény-anyag kölcsönhatás áll annak háttérében. Van Duyne és Jeanmaire az érdesített felszín közelében megnövekedő elektromágneses térnek tulajdonították az erősítést, míg Albrecht és Craighton a felszín és az adszorbátum között létrejövő töltésviteli sávokon való rezonáns Raman szórással magyarázták a megnövekedett intenzitást [18]. A kétféle interpretáció megalapozta a SERS-erősítés eredetének leírását, két összetevőjének, az elektromágneses és a kémiai erősítések elkülönítését [18].

A kémiai erősítés során a molekula és a SERS-szubsztrát kölcsönhatása miatt megváltozik a molekula polarizálhatósága. Ez a hatás függ a molekula típusától és általános esetben a teljes erősítés kisebb részét teszi ki. Létrejöttéhez direkt kontaktus, vagy legfeljebb néhány ångström távolság szükséges [1].

Az erősítés nagyobb része az elektromágneses erősítésből áll, mely két különböző hatást foglal magában. Egyrészt a molekula által a szubsztrát közelében érzett elektromos tér a szubsztrát felületi plazmonjainak gerjesztése miatt sokkal erősebb, mint pusztán a lézer által létrehozott térerősség. Másrészt a szubsztráttól legfeljebb néhány nanométeres távolságban a molekula által Raman-szórt fényteljesítmény is nagyobb lesz, mint ugyanezen molekula vákuumban vagy homogén környezetben Raman-szórás során kibocsátott fényteljesítménye [19].

A teljes elektromágneses erősítést a fenti két jelenségből származó erősítések szorzata adja. A legegyszerűbb közelítésben mindkét hatásból származó erősítést ugyanúgy, a lokális és a gerjesztő térerősségek hányadosának abszolútérték-négyzeteként adjuk meg. Ekkor az M_{EM} teljes elektromágneses erősítést a következő alakba írhatjuk:

$$M_{EM} \approx \frac{|E_{Lok}(\omega_L)|^4}{|E_0|^4}$$

Ez az elektromágneses erősítés becslésére széles körben használt E^4 közelítés. E_{Lok} a szubsztrát felülete közelében létrejövő lokális elektromos térerősség, ami a gerjesztő lézer ω_L frekvenciájától függ. E_0 jelöli a gerjesztő lézer által létrehozott elektromos térerősséget [10].

Az elektromágneses erősítést csak a szubsztrát tulajdonságai határozzák meg, a kémiai erősítéssel ellentétben ez az erősítés független a vizsgált molekula típusától. Értéke igen magas, a szubsztrát bizonyos pontjain, az ún. hot-spotokban akár 10^{10} -es nagyságrendű is lehet. Ezek olyan kis térrészek, általában nanorések vagy nanocsúcsok, melyek környezetében az

elektromos térerősség több nagyságrenddel megnő. Az elektromágneses erősítés létrejöttéhez a molekulának a szubsztráttól 1-10 nm távolságon belül kell lennie, így a kémiai erősítéshez képest ez az effektus nagy hatótávolságúnak tekinthető. [1]

SERS célra alkalmazható anyagok

A felületerősített Raman szórás során létrejövő erősítés jelentős része származik az elektromágneses erősítésből, ami a fémrészecskék közelében megnövekedett térerősségen alapul. Emiatt annak meghatározáshoz, hogy milyen anyagok lehetnek alkalmasak SERS-szubsztrátok előállítására egy gömbi részecskében külső gerjesztés hatására kialakuló elektromos térerősséget írjuk fel. Ez kvázi-sztatikus közelítésben az alábbi alakba írható:

$$E = \frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_d} E_0$$

Itt E a gömbi részecskében kialakuló térerősséget, míg E_0 a gerjesztő tér erősségét jelöli. $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ a nanorészecske komplex dielektromos függvénye, ε_d a részecskét körülvevő – nem-abszorbeálónak tekintett – közeg dielektromos állandója. A gerjesztő tér hatására létrejövő polarizáció erősségét a dielektromos függvény valós része reprezentálja, míg a részecskében lezajló disszipációs folyamatokat az imaginárius rész írja le [19].

A legnagyobb elektromos térerősségeket akkor kapjuk, amikor a fenti kifejezés nevezője nullához tart, azaz ha:

$$\varepsilon'(\omega) \cong -2\varepsilon_d$$

Ezt szokás rezonancia feltételnek is nevezni, melynek teljesülése esetén nemcsak a részecskében létrejövő elektromos térerősség maximális, hanem a szórási és abszorpciós hatáskeresztmetszeteknek is maximumai vannak [1].

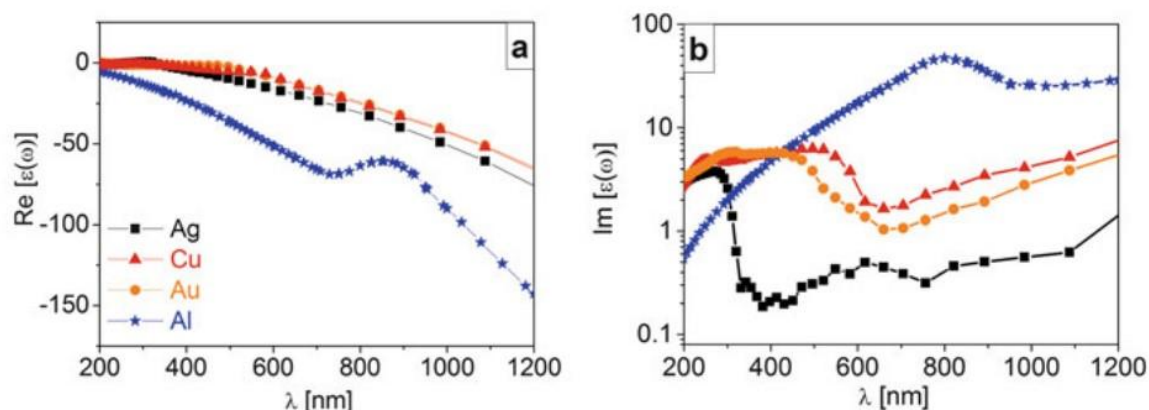
A rezonancia feltétel teljesülése esetén az elektromos térerősség az alábbi alakot ölti:

$$E = \frac{3\varepsilon_d}{i\varepsilon''(\omega)} E_0$$

Ez két feltételt határoz meg az anyag dielektromos függvényére ahhoz, hogy abban minél nagyobb térerősség jöhessen létre és így használatával alkalmasan nagy erősítések legyenek elérhetők:

1. A dielektromos függvény valós részének, $\varepsilon'(\omega)$ -nak negatívnak kell lennie, hogy teljesülhessen a rezonancia feltétel.
2. A dielektromos függvény imaginárius részének, $\varepsilon''(\omega)$ -nak minél kisebbnek kell lennie. A rezonancia feltétel teljesülése esetén ugyanis ekkor kaphatjuk a legnagyobb térerősségeket.

A leggyakrabban SERS-célra használt ezüst, arany és réz, illetve az alumínium dielektromos függvényeinek valós és képzetes részei a 2. ábrán láthatók. [19]



2. ábra: Az elektromos permittivitás a) valós és b) képzetes részeinek hullámhossz-függése ezüstre, rézre, aranyra és alumíniumra. Eredeti ábra: [19]

Az első feltétel a feltüntetett anyagok mindegyikére teljesül a látható és infravörös tartományon, azaz a rezonancia feltétel teljesíthető. A képzetes részeket összehasonlítva a látható tartományon az ezüsthöz tartoznak a legalacsonyabb értékek, míg 600 nm fölött az ezüsthöz, az aranyhoz és a rézhez tartozó értékek közti különbségek csökkennek. Ennek megfelelően a legnagyobb elektromágneses erősítés a látható tartományon az ezüsthöz várható, arany és réz esetén ezek az értékek kisebbek. Az ultraibolya tartományban az alumínium alkalmazásával érhetjük el a legnagyobb elektromágneses erősítéseket.

Ezen felül azonban a SERS-szubsztrát anyagának kiválasztásakor más szempontokat is érdemes figyelembe venni. Az ezüst és az arany magasabb kémiai stabilitással rendelkeznek, mint a réz vagy az alumínium, ennek megfelelően szélesebb körben terjedtek el. Azoknál az alkalmazásoknál, ahol lényeges a biokompatibilitás, arany szubsztrátokat érdemes készíteni, mivel ez az anyag kiemelkedő kémiai stabilitása mellett alacsony toxicitású. Levegőn történő tárolás során az ezüst, a réz és az alumínium is oxidálódik. A kialakuló oxidréteg hatással lesz a szubsztrát tulajdonságaira, többek között befolyásolja a minta felszínhez való affinitását és elválasztja a mintát a felszíntől, kisebb erősítéseket eredményezve.

A felsoroltakon kívül az anyag kiválasztásakor egyéb, a szubsztrát előállítására használt módszer szempontjából praktikus tulajdonságot is érdemes figyelembe venni. Ilyen lehet, hogy mennyire egyszerűen használható az adott anyag, vagy hogy mekkora költséget jelent a vele való munka. [1, 19]

SERS-szubsztrátok előállítása

Napjainkban számos módszer létezik SERS-szubsztrátok előállítására. Az, hogy ezek közül melyikre esik a választás, az adott alkalmazástól függ. Más módszereket kell használnunk, ha sík felület helyett például görbült hordozókon, esetleg optikai szálakon szeretnénk kialakítani SERS-aktív struktúrákat és különböző eljárások alkalmazhatók attól függően is, hogy egy- vagy kétkomponensű nanostruktúrát szeretnénk előállítani. [16]

Az egyik legszélesebb körben elterjedt módszer SERS-szubsztrátok előállítására kolloid formájában előállított nanorészecskék alkalmazása. Ezeket leggyakrabban arany- vagy ezüst sók redukciójával állítják elő. A reakció szabályozásával változatos méretű és alakú nanorészecskék hozhatók létre [20]. A nanorészecskék alkalmazhatók közvetlen a vizsgálandó oldathoz keverve, vagy azokat egy szilárd hordozón funkcionálizálva is készíthetők SERS-szubsztrátok. A redukció lézeres direkt írással a hordozó egy tetszőleges pontján lokálisan is elindítható. Ennek során a hordozón elosztatott megfelelő arany- vagy ezüsttartalmú prekursorra lézerfényt fókuszálva közvetlen a felületen tetszőleges mintának megfelelően hozhatók létre nanorészecskék [1, 19].

Egy másik megközelítés SERS-szubsztrátok előállítására valamely litográfián alapuló nanomegmunkálási eljárás használata. Ezeknél a módszereknél egy nanométeres skálán megmunkált felületre párologtatnak fémréteget, így alakítva ki a SERS-aktív struktúrát. Ide tartozik a nanogömb-litográfia, melynek során a felületet szilika nanogömbökkel vonják be, melyek önrendeződően szabályos hexagonális struktúrát vesznek fel. Ez kétféle struktúra kialakításához biztosít sablont: egyrészt, közvetlenül erre párologtatva a fémréteget a gömbök alkotják a struktúra alapját. A másik lehetőség, hogy a fémréteg párologtatása után eltávolítjuk a sablont, így egy periodikus, háromszögekből álló struktúra jön létre [19].

Szintén alkalmazható nanomegmunkált felület előállítására az elektronsugaras litográfia. Ennek során egy mozgatható elektronnyalábot fókuszálnak a mintán egyenletesen elosztatott rezisztrétegre. Az elektronsugarat az előre elkészített alakzatban mozgatva az változást okoz a réteg molekuláinak oldhatóságában. Ezek után megfelelő oldószerrel kezelve az elektronnyalábnak kitett (vagy az elektronnyalábnak ki nem tett) rész feloldódik, maga után hagyva a kívánt mintázatú felszínt [21]. Ezeken felül számos egyéb litográfián alapuló felületmegmunkálási eljárás létezik, melyekkel nanostruktúrák létrehozhatók, ezek az eljárások egytől egyig lehetőséget biztosítanak SERS-szubsztrátok kialakítására [19].

Az ezüst által elérhető elektromágneses erősítés három nagyságrenddel nagyobb, mint arany esetében, ugyanakkor a két anyag közül az arany rendelkezik jobb kémiai stabilitással. A kétkomponensű arany-ezüst nanostruktúrák létrehozásának egyik célja az ezüsttel elérhető

magasabb erősítések megtartása, egy a tiszta ezüstnél kémiaiilag stabilabb nanostruktúrában [22]. Mindeközben mind az aranyból, mind az ezüstből kisebb költségű a réz használata, ugyanakkor ez az anyag levegőn gyorsan oxidálódik. Arannyal ötvözve lehetséges alacsony előállítási költségű, ugyanakkor kémiaiilag stabil SERS-szubsztrátokat létrehozni [23]. Az ötvözetek készítése mellett gyakori a mag-héj szerkezetű részecskék előállítása is.

A kémiai előállítási módok alapja kétkomponensű részecskék esetén is a kémiai redukció. A legelterjedtebb eljárás során először az egyik anyagból állítanak elő nanorészecskéket, ún. magokat. A második lépésben a magokat tartalmazó kolloidhoz adják hozzá a másik anyag redukciójához szükséges prekuzort. A reakció során a magok felszínén, heterogén nukleáció során alakulnak ki az új részecskék. A módszer alkalmas mag-héj szerkezetű részecskék, illetve ötvözetek előállítására is [2,24]. Egyes esetekben lehetséges egyetlen lépésben is előállítani kétkomponensű részecskéket, a két különböző anyag egyidejű redukciójával [2, 4]. Ehhez az szükséges, hogy a reakció folyamán a két fémion közel azonos redoxpotenciállal rendelkezzen [2]. Amennyiben az egyik ion redoxpotenciálja jóval nagyobb a másikénál, galvanikus fémhelyettesítési reakció (angol rövidítése GRR) indul el [4]. Ennek során a magasabb redoxpotenciálú fémionok kicserélődnek a másik anyag atomjaival, üreges struktúrákat eredményezve [2,4]. Kémiai redukció során, valamint a kémiai redukció és a GRR reakció-kinetikáját szabályozva mag-héj szerkezetű és ötvözet részecskéket is létre lehet hozni [2,4].

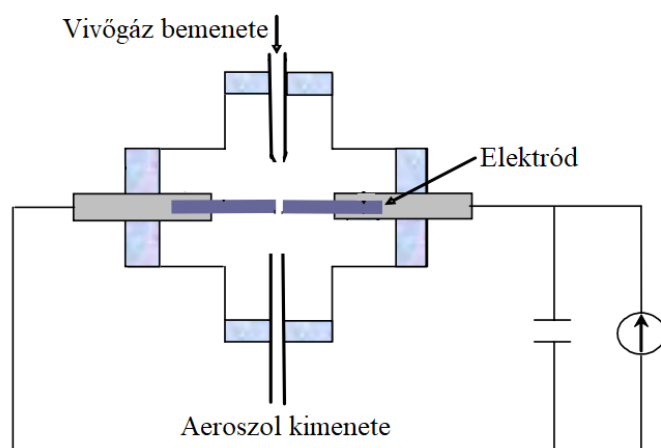
Az egykomponensű részecskékénél már említett fizikai előállítási módok kétkomponensű részecskék esetén is használhatók. Ennek megfelelően előállíthatunk kétkomponensű részecskéket lézeres abláció során [22], valamint valamilyen litográfiás eljárással nanomegmunkált felületet ötvözet részecskékkel bevonva [23]. Egy további lehetőség ötvözet részecskék előállítására a tetszőleges szerkezetű (pl. mag-héj) részecskék hőkezelése [2].

A fenti eljárások közül több igényel magas költségű infrastruktúrát a megvalósításához. Ezen felül, ha különböző összetételű nanostruktúrákat is elő szeretnénk állítani, előfordulhat, hogy meg kell változtatni a kiindulási anyagokon kívül felhasznált egyéb anyagokat, vagy az eljárás körülményeit. Ez megnehezíti a különböző összetételű részecskékből készített SERS-szubsztrátok összehasonlítását. Szikra plazmákban fizikai úton, egyetlen lépésben állíthatunk elő egy- és kétkomponensű nanorészecskéket változtatható összetétel és morfológia mellett, így a következő fejezetben a szikra plazmákon alapuló nanorészecske előállítást mutatom be részletesebben.

Szikrakisüléses nanorészecske generálás

A szikrakisüléses részecske generátor (angol rövidítése SDG) működése során két elektród között hozunk létre periodikus kisüléseket. A szikra magas hőmérséklete miatt az elektródok anyaga lokálisan párolog, majd egy vivőgázzal keveredve gyorsan lehűl és részecskéket képez. A részecskék a vivőgázzal együtt egy aeroszol részeként távoznak a rendszer további elemei felé.

A szikra plazma a kamrában jön létre, ez az elem tartalmazza az elektródokat, illetve a két elektródok közti kis térrészt, amit szikraköznek nevezünk. A kamrán megtalálható ezen felül a vivőgáz bemenete és az aeroszol kimenete. Mivel az elektródok között magas feszültség jön létre, azokat elektromosan el kell választani a kamrától, erre szolgál a kamra földelése, illetve szigetelő használata [25]. Az SDG-hez tartozó klasszikus elektromos áramkör része egy, a szikraközzel sorosan kötött kondenzátor. A kondenzátort a periodikus kisülések után egy állandó erősségű áramot biztosító tápegység tölti fel [6]. A kamra és a hozzá tartozó áramkör a 3. ábrán láthatók.

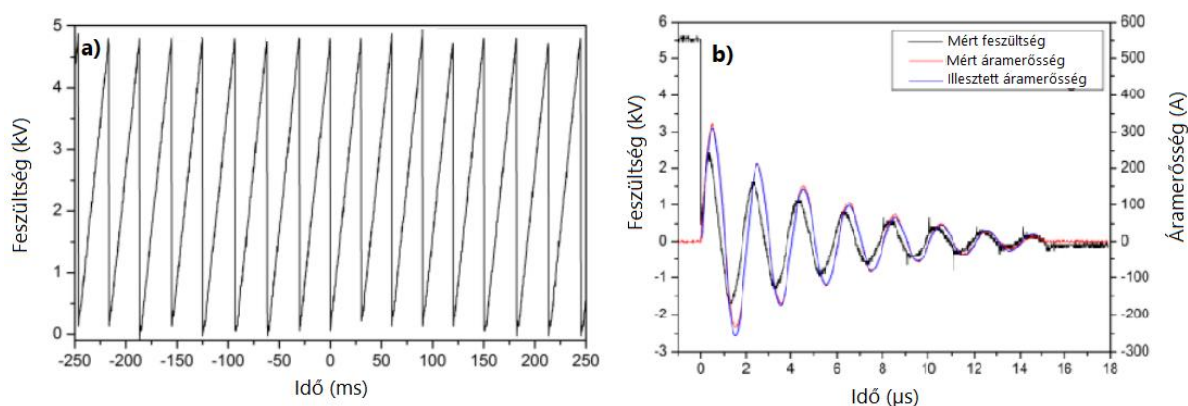


3. ábra A szikrakisüléses nanorészecske generátor és a hozzá tartozó áramkör sematikus rajza. Eredeti ábra: [6]

A szikraközben található gáz alapállapotban jó szigetelőként viselkedik, a természetesen bekövetkező ionizációs folyamatokból (pl. háttérsugárzásból) származó elektronok energiája nem elegendő a gázmolekulák ionizálásához. A feszültség alatt lévő elektródok között felépülő elektromos tér hatása alatt az e folyamatokból származó elektronok és ionok nagyobb sebességre tesznek szert. Elegendően nagy térerősség esetén az elektronok energiája átlépi azt a küszöbértéket, mely felett ütközéses ionizáció során képesek egyéb, addig alapállapotban lévő gázmolekulák gerjesztésére és ionizálására. Ezzel újabb szabad elektronok keletkeznek, melyek energiája szintén meghaladja a gáz ionizációs energiáját és a szikraközben egy kaszkád, vagy lavina effektus eredményeként plazma jön létre. Ez egy vezetési csatornaként funkcionál az

elektródok között, a szikra maga az a rövid ideig tartó potenciál-kiegyenlítődés, amely során ezen a csatornán keresztül az elektródok között ténylegesen áram folyik.

Egy-egy szikra időtartama a mikroszekundumos nagyságrendbe esik, a kisülés után visszaáll a kezdeti állapot, azaz a gáz vezetőképessége megszűnik. A kondenzátort feltöltve a kisülés megismétlődik, a szikrázás időbeli periodicitása a kondenzátort feltöltő áram erősségének és a szikraköz nagyságának változtatásával szabályozható [6, 25].



4. ábra: A szikraközben mérhető feszültség időbeli változása másodperces időfelbontás mellett (a). A szikraközben mért feszültség, valamint a mért és a csillapított oszcillátorra jellemző időfüggés alapján illesztett áramerősség, mikroszekundumos időfelbontás mellett (b) Eredeti ábra: [26]

A 4a) ábrán a szikraközben mérhető feszültség időbeli változása látható a szikrázás során. A felfutó ág felel meg a kondenzátor feltöltési szakaszának, a hirtelen letörést a görbén pedig a kisülés okozza. Ennek megfelelően az ábrán látható felfutás-letörés szakaszok egy-egy szikrához tartoznak. Az időtengely felbontását finomítva megfigyelhetjük egy szikra csillapodóan oszcilláló elektromos jelét (4b) ábra). Az elektromos rendszer ugyanis – a kisülési körben elkerülhetetlenül jelen lévő induktivitás és ellenállás miatt – egy RLC körrel modellezhető, amely az ún. alulcsillapított tartományban működik, azaz a szikraközben folyó áram időben oszcillál [6]. Ebben a tartományban az áramerősség (I) időbeli változását az alábbi, csillapított oszcillátornak megfelelő összefüggés írja le:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \cos(\omega t + \varphi_0), \text{ ahol } \tau = \frac{2L}{R} \text{ és } \omega = \sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2}}$$

Itt R jelöli a szikraköz és a rendszer teljes ellenállását, L az áramkörben jelen levő induktivitás és C a kondenzátor kapacitása. A kondenzátor kapacitásának ismeretében és az áramerősség mérésével meghatározhatjuk a rendszer ellenállását és induktivitását a fenti összefüggés mért áramerősség-görbékre való illesztésével [26].

A szikra hőmérséklete 20 000 K, vagy afeletti érték [27]. Ezen a hőmérsékleten az elektródok anyaga lokálisan párolog. A vivőgázzal keveredve az anyag gyorsan lehűl és a szikraköz

térfogatában túltelítődve megindul a részecskeképződés. A nukleációt követően a részecskék egymással való ütközések és összeolvadások során növekednek, egy kritikus méret eléréséig. Ez a részecskék anyagától és hőmérsékletétől függ és általában 1 és 9 nm közé tehető [28]. A kritikus méretet elért ún. elsődleges részecskék ütközéseik során aggregátumokat alkotnak [29]. Miután az aeroszol elhagyja a kamrát, még lehetőség van a részecskék gáz fázisbeli módosítására, így például azok méret-szelekciójára, vagy az aggregátumok kompaktálására [29,7].

Szikra plazmában lehetőség nyílik nagy tisztaságú és nagy termikus stabilitású részecskék létrehozása [6]. Az eljárás előnyei közé tartozik, hogy annak során nincs szükség vegyi anyagokra, a részecskekihozatal folyamatos és felskálázható. Mivel a létrehozott részecskék összetétele csak az elektródok anyagától függ, különféle elektródok használatával változatos összetételű egy- és kétkomponensű részecskék hozhatók létre [29].

Az SDG-ben előállított nanorészecskéket különféle hordozókra leválasztva, azokat felhasználhatjuk felületerősített Raman-spektroszkópiai mérések során. Erre már van példa szikra plazmában előállított egykomponensű réz, illetve ezüst részecskékből kialakított nanostruktúrákkal [8, 30]. A részecskéket üveglapokra, filterekre, vagy optikai szálakra leválasztva változatos SERS-szubsztrátok készíthetők [7,30,31]. A szikra plazmában előállítható sokféle kétkomponensű részecske közül eddig különböző összetételű arany-ezüst, illetve arany-réz részecskéket használtak SERS-szubsztrátok kialakítására [7,8,32].

A szikra plazmás nanorészecske előállítás során egykomponensű részecskéken kívül változatos anyagú ötvözet részecskék is létrehozhatók. A módszer alkalmazásával egyszerűen állíthatók elő különböző összetételű kétkomponensű részecskék, a kiinduló elektródokon kívül nem szükséges más, új anyag felhasználása, valamint az előállítás körülményei is változatlanok maradnak. Ennek köszönhetően lehetőség nyílik azonos körülmények és különféle összetételű egy- és kétkomponensű részecskék felhasználásával SERS-szubsztrátok előállítására és ezen szubsztrátok tulajdonságainak szisztematikus összehasonlítására.

Célkitűzések

Munkám során azt vizsgáltam, hogyan viszonyulnak egymáshoz a szikra plazmában keletkező részecskék felhasználásával készített SERS szubsztrátokra jellemző erősítési tényezők a részecskék anyagi minőségétől függően. Emiatt célom volt eltérő összetételű nanorészecskék szikra plazmában történő létrehozása, illetve ezen részecskéket kvarclapokra leválasztva SERS-aktívaktív nanostruktúrák készítése. Célom volt továbbá a rögzített leválasztási idő és felületi részecskekoncentráció mellett előállított, különböző összetételű nanostruktúrák SERS-ben mutatott erősítéseinek összehasonlítása két különböző hullámhosszú gerjesztés alkalmazása mellett. Ezen felül az előállított nanorészecskék méreteloszlásainak meghatározása, illetve a nanostruktúrák összetétel és abszorpciós spektrum szerinti karakterizálása is céljaim között szerepelt.

Kísérleti körülmények

Szinkronizációs nanorészecske generálás

Az SDG kamra DN-160-as méretű, henger alakú, rozsdamentes acélból készült, melyen négy sugárirányú KF40-es port található (Pfeiffer Vacuum GmbH). Vivőgázként argon- és hidrogéngáz keveréket használtam (Messer Hungarogáz Kft.), melynek 95%-át 99,996%-os tisztaságú argongáz tette ki, a maradék 5% 99,999%-os tisztaságú hidrogéngázból állt. Az egyes gázok sebességét tömegáram szabályozókkal állítottam be, az argon esetén ez 4,75 l/perc volt (Aalborg Inc. GFC16), a hidrogén esetén pedig 0,25 l/perc (Aalborg Inc. GFC17). A vivőgázként alkalmazott keverék a vízszintesen elhelyezett elektródparra merőlegesen, fentről lefelé áramlott oly módon, hogy a gáz áramlási irányát kijelölő tengely áthaladjon a szinkronizációs felezőpontján.

A részecskék előállításához 3,0 mm átmérőjű, 15,0-20,0 mm hosszúságú réz (99,9%-os tisztaság, Goodfellow Cambridge Ltd.), arany (99,9%-os tisztaság, Goodfellow Cambridge Ltd.) illetve ezüst (99,9%-os tisztaság, Goodfellow Cambridge Ltd.) elektródokat használtam. Az arany-ezüst illetve arany-réz ötvözet részecskék előállítása során az arany elektród volt kezdetben az anód, a másik anyag pedig kezdetben a katód.

Az SDG-ben alkalmazott kondenzátor kapacitása 8 nF volt (General Atomics, Model450PM980), amit sorosan kötöttünk a szinkronizációval. A kondenzátor feltöltéséhez nagyfeszültség előállítására alkalmas tápegységet használtunk (FuG GmbH, Model HCK 800–12500). Az elektromos jel monitorozására és felvételére egy 200 MHz-es oszcilloszkóp szolgált (Keysight Technologies Inc. Model DSOX2024A). A szinkronizációs ismétlési frekvenciája 100 Hz volt, a szinkronizációs mérete pedig 2,0 mm. Az SDG kamrájából kilépő aeroszol egy 800°C-ra felhevített csökemencén (EHA 12/300B, Carbolite Gero GmbH.) került átvezetésre. A részecskéket egy alacsony nyomású impaktor segítségével kvarclapokra (Ted Pella Inc. 26016) választottuk le. Leválasztás előtt a lapokat ultrahangos tisztításnak vetettük alá (Ultrasonic 300, NEY, now Blackstone-NEY Ultrasonics) acetonban (VWR Chemicals, 20066.296), majd propanolban (VWR Chemicals, 20842.312). A részecskék előállítása során a rendszer atmoszferikus nyomáson volt, az impaktorban leválasztáskor uralkodó nyomás 62 mbar és 84 mbar közé esett. A leválasztási időt 5 és 18 perc között változtattam.

Részecskék és struktúrák karakterizálása

A nanorészecskék méreteleloszlásának meghatározása során a részecske generálás körülményei a használt vivőgáz kivételével megegyeznek a fentebb leírtakkal. Ezen mérések során a vivőgáz 99,996% tisztaságú argon volt, mely 5 l/perc áramlási sebességgel jutott a kamrába. A

csőkemencéből kilépő aeroszol egy hígítóba jutott (VKL10, PALAS GmbH), amelyben a nanorészecskék koncentrációja a hozzáadott levegő hatására egy nagyságrenddel csökkent. A hígított aeroszolt ezután egy elektromos mobilitáson alapuló méretkarakterizáló eszközbe (scanning mobility particle sizer, SMPS) vezettük (Model 3082, Model 3756, TSI Inc). Az SMPS-sel végzett mérések során a vizsgált mobilitási-átmérő tartomány 4,78 - 156,8 nm közötti, egy-egy mérés időtartama pedig 56 s volt.

A nanostruktúrák összetételének meghatározásához egy induktívan csatolt plazma tömegspektrométert használtunk (ICP-MS, 7700x, Agilent Technologies Inc.). A minták feltárását, az ICP-MS kalibrálását, valamint az egyes komponensek tömegének meghatározását és a mért adatok kiértékelését az SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék munkatársai végezték.

A különböző összetételű nanostruktúrák abszorpciós spektrumát egy átalakított mikroszkóp (Nikon, Labophot-2 segítségével mértük meg transzmissziós üzemmódban. A mikroszkóp beépített fényforrásának fényét egy parabolatükör (Thorlabs, RC12SMA-P01) segítségével optikai szálba csatoltuk (Thorlabs, M22L02), majd egy kompakt spektrométer (Avantes, AvaSpec-ULS3648) segítségével vizsgáltuk. Referenciaként nanostruktúrát nem tartalmazó kvarclapot használtunk.

Raman spektroszkópiai mérések

A Raman spektroszkópiai mérések egy Raman mikroszkóp (Thermo DXR) segítségével, 780 nm és 532 nm hullámhosszúságú gerjesztő lézerek használata mellett lettek elvégezve. A SERS-erősítések számolásához referenciaként nanostruktúra nélküli kvarclapra cseppentett 100 mM koncentrációjú etanolos Rodamin-6G oldat Raman spektrumát vettük fel. A SERS-szubsztrátok esetében 1 mM koncentrációjú oldatot használtunk. A különböző SERS-szubsztrátok esetén végzett Raman spektroszkópiai mérések során használt lézerteljesítményt, illetve az integrációs időt az alábbi táblázat foglalja össze:

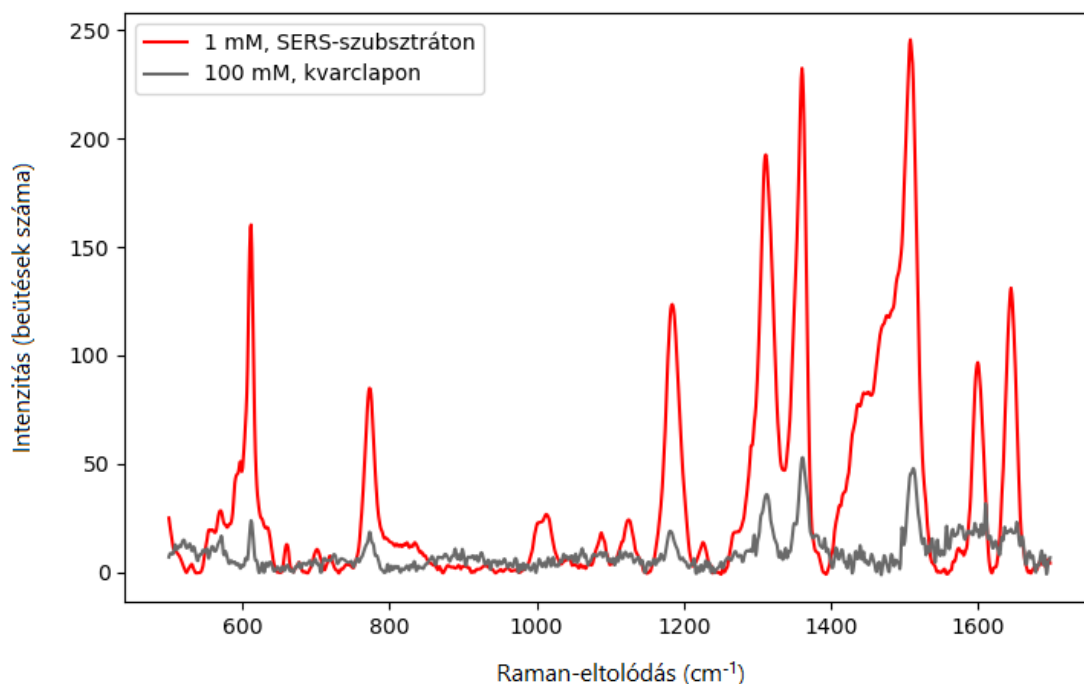
Szubsztrát	Összetétel	780 nm		532 nm	
		P (mW)	t (s)	P (mW)	t (s)
Kvarclapok	-	10	30	1	30
AuCu nanostruktúrák	AuCu	10	30	1	30
Rögzített leválasztási idő mellett készített nanostruktúrák	AuCu, AgAg, AuAg, AuAu	2	3	1	15
	CuCu	5	10		
Rögzített felületi részecskekoncentráció mellett készített nanostruktúrák	AgAg, AuAg	5	3	1	15
	CuCu, AuAu	5	15		

1. táblázat: A különböző összetételű SERS-szubsztrátokon, illetve a kvarclapon végzett Raman mérések során használt lézerteljesítmények és integrációs idők. Megjegyzendő, hogy az egységes nevezéktan kedvéért az egykomponensű részecskék esetén is az alkalmazott elektródokra utalva adom meg az összetételt (pl. AgAg, vagy AuAu).

Eredmények

Arany-réz nanostruktúrák előállítása, a leválasztási idő szerepe

Az SDG-ben keletkezett nanorészecskék leválasztása során az egyik legalapvetőbb paraméter a leválasztási idő. Ennek változtatása látványosan befolyásolja a kvarclapon létrejövő struktúra tulajdonságait. Emiatt munkám első lépéseként megvizsgáltam a leválasztási idő SERS-erősítésre gyakorolt hatását egy adott összetétel, jelen esetben arany-réz kétkomponensű nanorészecskék felhasználása esetén.



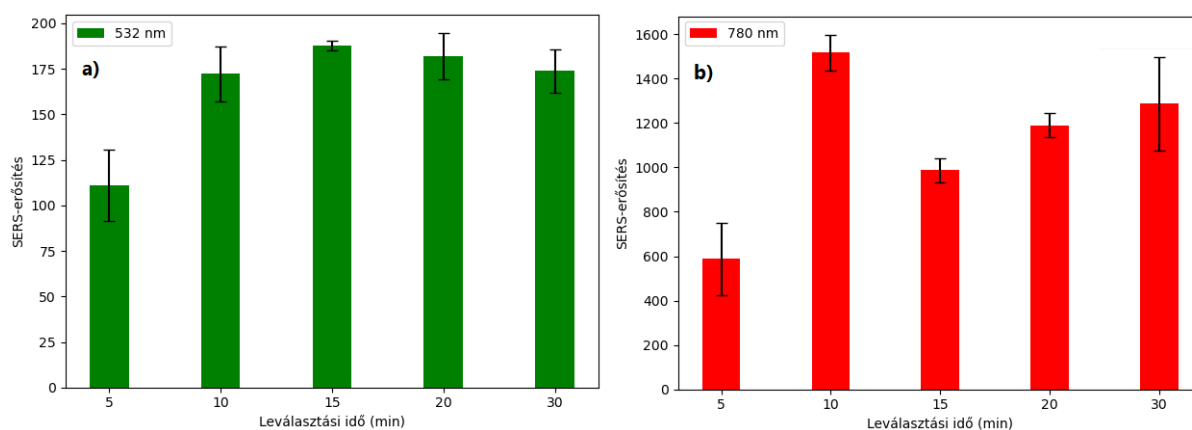
5. ábra: Rodamin 6G Raman spektruma kvarclapon, 100 mM koncentrációban (szürkével) illetve 5 perces leválasztási idő mellett készített AuCu SERS-szubsztráton, 1 mM koncentrációban (pirossal)

A különböző leválasztási idők mellett készített struktúrákon 1 mM koncentrációjú Rodamin 6G oldat Raman spektrumát vizsgáltuk. Amint az az 5. ábrán látható, a referenciaként, nanostruktúra nélkül mért spektrumon a nagyobb koncentráció ellenére is alacsonyak a jellemző csúcsok intenzitásai. Ugyanazon körülmények között felvéve egy kisebb koncentrációjú oldat spektrumát, ezúttal már arany-réz nanostruktúrát felhasználva, a Raman csúcsok intenzitása jelentősen megnő, azaz a SERS hatás egyértelmű.

Az egyes mintákon mérhető erősítési tényező számolásához meghatároztam egy adott csúcs intenzitását a referencia, illetve a SERS-szubsztráton mért spektrumokon. Innen az erősítési tényező (angol rövidítése EF) a következő formula szerint adódik [33]:

$$EF = \frac{I_{SERS}}{I_{Raman}} \cdot \frac{C_{Raman}}{C_{SERS}}$$

Itt I_{Raman} és I_{SERS} a SERS-szubsztrát nélkül, illetve a szubsztráttal felvett Raman spektrumok intenzitásait jelölik, C_{Raman} és C_{SERS} az egyes mérésekben használt oldatok koncentrációinak felelnek meg. Érdeemes megemlíteni, hogy a fenti összefüggés azt feltételezi, hogy a mérés során gerjesztett térfogatban lévő analit molekulák koncentrációja megegyezik a kiinduló oldat koncentrációjával. Ugyanakkor különösen a nanostruktúra nélküli kvarclap esetén igaz az, hogy a cseppentett oldat egyenetlenül szárad meg a felszínen, ami a méréseknél is megfigyelhető, ugyanis a tiszta kvarclapokon csak a felszín egyes pontjain feldúsult analit molekulák Raman spektruma ért el mérhető intenzitásokat. Ezeken a helyeken a molekulák tényleges koncentrációja eltérhet a kiinduló oldat nominális koncentrációjától (feltehetően nagyobb), ennek megfelelően a számolt erősítések pontatlanok lehetnek és szigorúan véve a tényleges erősítés alsó becslését szolgáltatják.



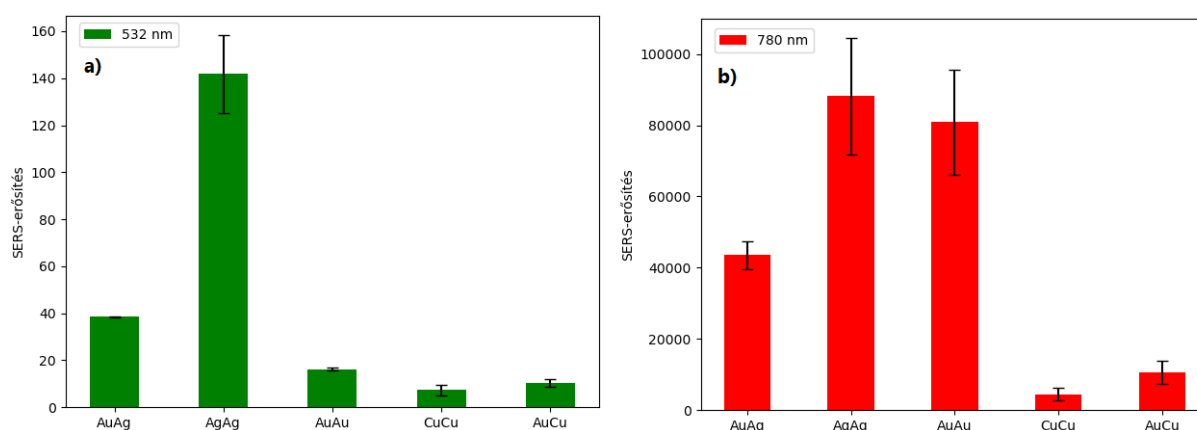
6. ábra: Különböző leválasztási idők alatt készített AuCu nanostruktúrák SERS-erősítése a) 532 nm és b) 780 nm hullámhosszú gerjesztések mellett. A hibasávok az adott struktúra különböző pontjain mért erősítésekből származnak (95%-os konfidencia intervallummal). Az erősítések a 774 cm^{-1} Raman-eltolódású csúcs alapján lettek számolva.

A különböző leválasztási idők mellett készített arany-réz nanostruktúrákon mért erősítések értékei a 6. ábrán láthatók. 532 nm hullámhosszú gerjesztés mellett vizsgálva a SERS-szubsztrátokat, az 5 percnél hosszabb leválasztási idővel készültek hasonló erősítéseket mutatnak. 780 nm hullámhosszú gerjesztést használva a megfigyelt erősítések értékei az összes vizsgált leválasztási idő mellett nagyobbak bizonyultak, ugyanakkor 10 percnél hosszabb leválasztási idők esetén ebben az esetben sem látható számottevő eltérés az erősítések között. Ezek alapján a különböző összetételű SERS-szubsztrátok készítésekor a leválasztási időt 10 percben rögzítettük.

Különböző összetételű SERS-szubsztrátok előállítása és összehasonlítása

Szakra plazmákban az elektródok anyagát, a szikraköz méretét, valamint a kondenzátor kapacitását változtatva széles skálán módosíthatjuk a keletkező nanorészecskék összetételét [7]. Kísérleteink során olyan körülményeket választottunk, hogy csupán az elektródokat kicserélve az előállított kétkomponensű arany-ezüst és arany-réz nanorészecskék aranytartalma hasonló legyen. A részecskék összetételét meghatározva az arany-réz nanorészecskék aranytartalma atomszázalékban kifejezve $72,5 \pm 0,42\%$, míg az arany-ezüst részecskék esetén az aranytartalom $64,6 \pm 1,53\%$ -nak adódott.

Az arany-réz nanostruktúrákon végzett mérések alapján 10 percben rögzített leválasztási idő mellett készítettünk eltérő összetételű nanostruktúrákat. Az egykomponensű arany, ezüst és réz nanorészecskék mellett kétkomponensű arany-ezüst és arany-réz részecskéket alkalmaztunk a SERS-szubsztrátok előállításához. Mind 532 nm, mind 780 nm hullámhosszú gerjesztések mellett meghatároztuk a különböző összetételű SERS-szubsztrátokon mérhető erősítést, ezek a 7. ábrán láthatók.



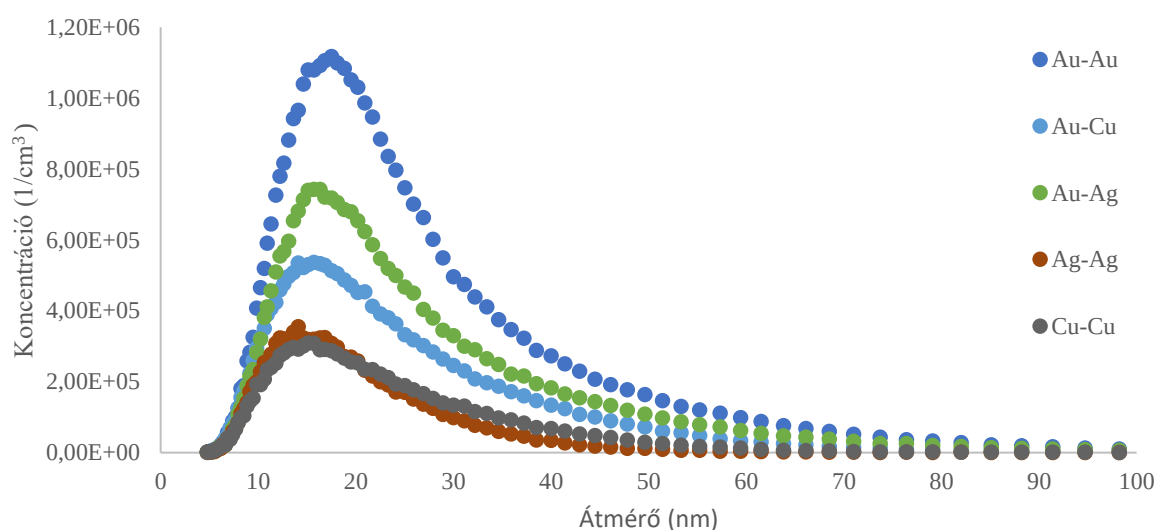
7. ábra: Különböző összetételű SERS-szubsztrátokon mért erősítés a) 532 nm és b) 780 nm hullámhosszú gerjesztés mellett. Az erősítéseket a 614 cm^{-1} Raman-eltolódású csúcs alapján számoltam. A hibasávok a különböző szubsztrátokon mért átlagos erősítések szórását mutatják.

A 7. ábrán bemutatott eredmények alapján elmondható, hogy a 780 nm hullámhosszú gerjesztés mellett mért SERS-erősítések értékei több nagyságrenddel nagyobbak, mint amit 532 nm-es gerjesztést használva kaptunk. Mindkét esetben az egykomponensű ezüst részecskékből készített SERS-szubsztrátokon mérhető a legnagyobb erősítés, míg a legalacsonyabb erősítés a tiszta réz szubsztrátokhoz tartozik.

A 780 nm hullámhosszú gerjesztés esetén jelentős erősítés mérhető a tiszta arany szubsztrátokon is, ennek értéke a tiszta ezüst szubsztrátokon mért erősítéssel egy nagyságrendbe esik. Ezzel szemben 532 nm-es gerjesztés mellett a második legnagyobb értékű

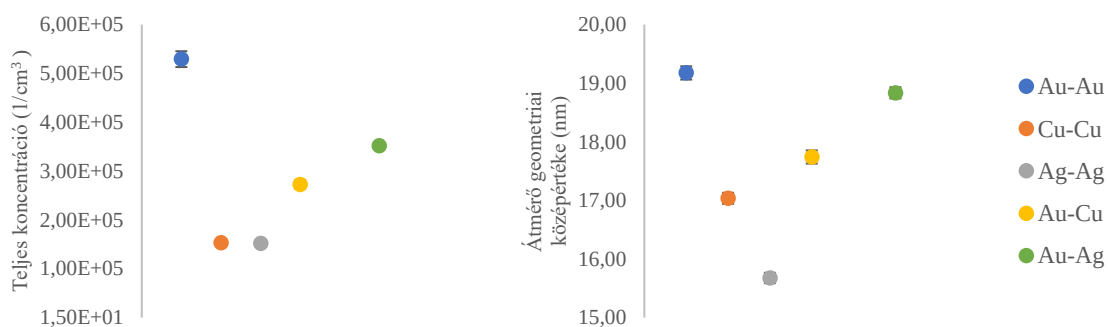
erősítés az arany-ezüst szubsztrátokhoz tartozik, a tiszta arany esetén mérhető erősítés ennél kisebb. Ennél a gerjesztésnél a tiszta ezüst szubsztrátokon mérhető erősítés látványosan meghaladja a többi, általunk vizsgált összetételhez tartozó erősítést.

A fenti eredmények értelmezésénél ugyanakkor figyelembe kell venni azt is, hogy különböző anyagok szikra plazmás előállítása során már az elsődleges részecskék mérete is eltérő lehet, az ezekből felépülő aggregátumok – amelyek a hordozóra leválasztott nanostruktúrát alkotják – pedig adott körülmények között szintén jelentős eltéréseket mutathatnak az alkalmazott elektród-anyagoktól függően. Az általam használt elektródpárok esetén előállított részecskék méreteloszlását a 8. ábra mutatja.



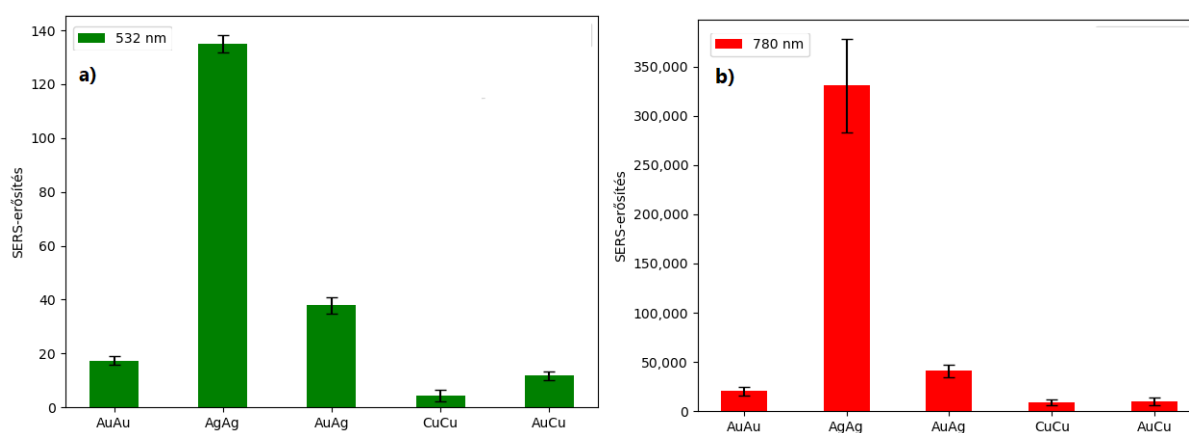
8. ábra: Szikra plazmában előállított részecskék átlagos méreteloszlása különböző anyagú elektródok használata mellett

A különböző összetételű részecskék méreteloszlásai lognormális eloszlást követnek, az eloszlások maximumhelyei az egyes összetételek esetén eltérők. A részecskék átmérőjének geometriai középértékét, illetve a teljes részecskekoncentrációt az egyes összetételek esetén a 9. ábra mutatja.



9. ábra. Az egyes összetételekhez tartozó teljes koncentráció (bal oldali panel) és a részecskeméret középértéke (jobb oldali panel)

A különböző összetételű részecskék méretei között nincsenek jelentős eltérések, az egyes részecskék átmérője 15 és 20 nm között mozgott. Ez alapján a struktúrát felépítő részecskék közel azonos méretűnek tekinthetők. Az aeroszolban mért teljes részecskekoncentráció-értékeket összehasonlítva, a legkisebb a tiszta ezüsthöz tartozó érték $1,52 \cdot 10^5$ 1/cm³, míg a legnagyobb, tiszta aranyhoz tartozó részecskekoncentráció $5,29 \cdot 10^5$ 1/cm³. Azaz az azonos leválasztási idők alatt tiszta arany részecskék esetén több, mint háromszor annyi részecskét választunk le a kvarclapra, mint tiszta ezüst esetén. Így előfordulhat, hogy az egyes nanostruktúrák nem csak az őket alkotó részecskék összetételben, hanem felépítésükben is eltértek egymástól. Az eltérő részecske koncentrációkból és ezáltal az egységnyi idő alatt a hordozókra leválasztott részecskék mennyiségének eltéréséből adódó különbségeket mérsékelhetjük, ha rögzítjük a felületi részecskekoncentráció értékét az egyes összetételek esetén. Tekintve, hogy a leválasztási módszerből adódóan a kialakított struktúrák átmérője azonosnak tekinthető, ehhez a teljes részecskeszámot kell rögzítenünk, ami a leválasztási idő befolyásolásával tehető meg. Ehhez referenciaként a 10 perces leválasztási idővel készült arany-réz nanostruktúrához tartozó felületi részecskekoncentrációt használtuk, ez alapján határoztuk meg az egyéb összetételű nanostruktúrák kialakításához szükséges leválasztási időt a 9. ábra bal oldali paneljén látható teljes koncentrációknak megfelelően. A leghosszabb leválasztási idő a tiszta ezüst részecskékből álló nanostruktúrák esetén szükséges 18 perc volt, míg a legrövidebb a tiszta arany részecskék leválasztásakor használt, mely mindössze 5 perc. A rögzített felületi részecske-koncentráció mellett készített eltérő összetételű SERS-szubsztrátok erősítéseit a 10. ábra mutatja.



10. ábra: Rögzített felületi részecskekoncentráció mellett készített különböző összetételű SERS-szubsztrátokon mért erősítések a) 532 nm és b) 780 nm hullámhosszú gerjesztések mellett. A feltüntetett hibásávok egy szubsztrát különböző pontjain mért erősítésekből származnak (95%-os konfidencia-intervallum mellett).

A különböző összetételekhez tartozó erősítések ebben az esetben hasonlóan alakultak mindkét hullámhosszú gerjesztés esetén. A legnagyobb erősítést a tiszta ezüst szubsztrát adta, ezt követte az arany-ezüst ötvözetből készült nanostruktúra. A legkisebb erősítések a tiszta réz szubsztrátokon adódtak. A rögzített leválasztási idő, illetve a rögzített felületi részecskekoncentráció mellett készített SERS-szubsztrátokon mért erősítések értékeit a 2. táblázat tartalmazza.

Rögzített leválasztási idő mellett készített SERS-szubsztrátok				Rögzített leválasztási idő mellett készített SERS-szubsztrátok			
532nm		780 nm		532nm		780 nm	
Összetétel	EF	Összetétel	EF ($\cdot 10^4$)	Összetétel	EF	Összetétel	EF ($\cdot 10^4$)
AgAg	141,78	AgAg	8,82	AgAg	134,97	AgAg	33,05
AuAg	38,54	AuAg	4,36	AuAg	37,88	AuAg	4,10
AuAu	16,25	AuAu	8,08	AuAu	17,33	AuAu	2,05
AuCu	10,27	AuCu	1,07	AuCu	11,74	AuCu	1,02
CuCu	7,34	CuCu	0,45	CuCu	4,34	CuCu	0,92

2. táblázat: Rögzített leválasztási idő és felületi részecskekoncentráció mellett készített SERS-szubsztrátokon mért erősítések, két különböző hullámhosszú gerjesztés mellett.

Mind a rögzített felületi részecskekoncentráció, mind a rögzített leválasztási idő mellett készített SERS-szubsztrátokon 780 nm hullámhosszú gerjesztést használva közel négy nagyságrenddel magasabb erősítés értékek adódtak, mint 532 nm esetén. Az egyes gerjesztéseknél összehasonlítva a különböző összetételű SERS-szubsztrátok erősítéseit, a legnagyobb értékeket minden esetben a tiszta ezüst nanorészecskék leválasztásával készített szubsztrátok adták. A legnagyobb erősítés ennek megfelelően rögzített felületi részecskekoncentráció mellett készített tiszta ezüst SERS-szubsztráton, 780 nm-es gerjesztés mellett adódott, melynek értéke $3,3 \cdot 10^5$ volt.

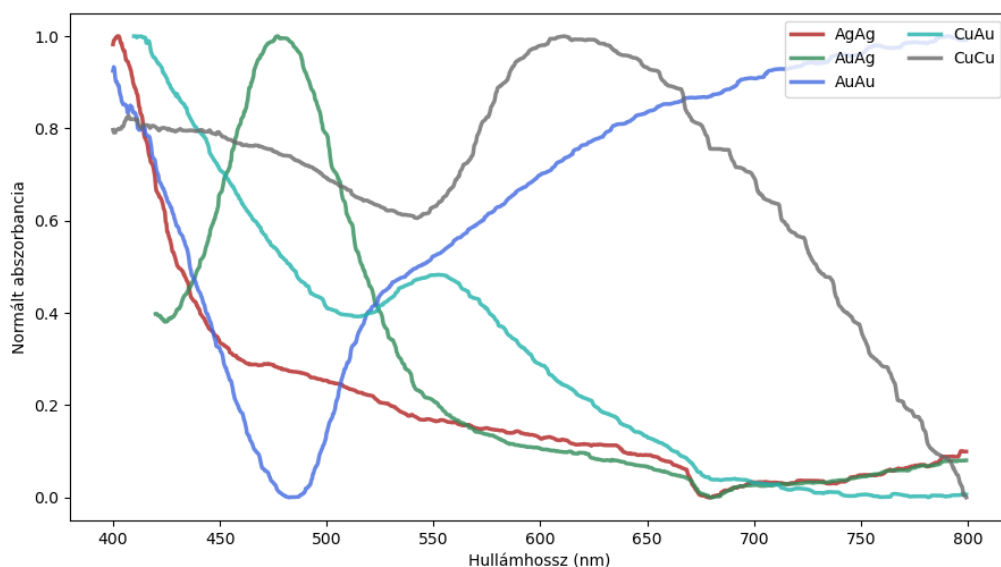
A SERS-szubsztrátok összehasonlítása, az eredmények értelmezése

Összevetve az azonos körülmények között készített SERS-szubsztrátokon eltérő hullámhosszú gerjesztéssel mért erősítéseket, láthatjuk, hogy a különböző összetételekhez tartozó értékek eltérő arányúak. Különösen szembetűnő az erősítés összetétel-függésének eltérése a kétféle gerjesztés mellett a rögzített leválasztási idővel készített szubsztrátok esetén. Itt ugyanis az arany nanostruktúrákon mérhető erősítés 780 nm esetén meghaladja a többi összetételhez tartozó értékeket, míg 532 nm-es gerjesztés mellett nemcsak az ezüst, hanem az arany-ezüst szubsztrátok erősítéseinél is kisebb. Rögzített felületi részecskekoncentráció mellett készített

SERS-szubsztrátok esetén a kétféle gerjesztés mellett a különböző összetételű nanostruktúrák erősítései nem különböznek ennyire látványosan, ugyanakkor itt is találhatók eltérések. Ebben az esetben 532 nm-es gerjesztés mellett a tiszta ezüst nanostruktúrákon több, mint háromszor akkora erősítés mérhető, mint tiszta arany SERS-szubsztrátok esetén. Ugyanezen összetételek esetén 780 nm-es gerjesztés mellett a tiszta ezüst SERS-szubsztráton 8-szor akkora erősítés mérhető. Látványos a 780 nm hullámhosszú gerjesztés mellett a tiszta arany nanostruktúrák erősítésében tapasztalható változás: míg rögzített leválasztási idő mellett a tiszta ezüst struktúrákkal közel megegyező erősítést mutatott, rögzített felületi részecskekoncentráció esetén annál sokkal kisebb, a tiszta rézhez tartozó érték kb. kétszerese az erősítése.

Az azonos felületi részecskekoncentrációjú, de különböző összetételű SERS-szubsztrátok erősítései az egyes anyagok dielektromos függvényeivel (2b ábra) összhangban változtak, a gerjesztés hullámhosszától függetlenül. A látható és infravörös tartományon a használt anyagok elektromos permittivitásának imaginárius része növekvő sorrendben: ezüst, arany, réz. Minél kisebb az adott anyag elektromos permittivitásának imaginárius része, annál nagyobb elektromágneses erősítést várhatunk annak alkalmazásával. Az általam készített SERS szubsztrátok esetén az egykomponensű ezüst részecskékből álló szubsztrátok nyújtották a legnagyobb erősítést, ennél kisebb erősítéseket kaptam egykomponensű arany és réz szubsztrátok esetén. A kétkomponensű részecskékből felépülő szubsztrátok esetén az arany-ezüst szubsztrát erősítése a tiszta arany és a tiszta ezüsthöz tartozó erősítések közé esik, hasonlóan arany-réz szubsztrátok esetén a tiszta arany és a tiszta réz közé esik az erősítés.

A fenti eredmények értelmezéséhez munkánk során a rögzített leválasztási idő, valamint a rögzített felületi részecske-koncentráció mellett készített SERS-szubsztrátok abszorpciós spektrumait is felvettük. A rögzített leválasztási idő mellett mért abszorpciós spektrumok a 11.ábrán láthatók.



11. ábra: Rögzített leválasztási idő mellett készített különböző összetételű nanostruktúrák abszorpciós spektruma

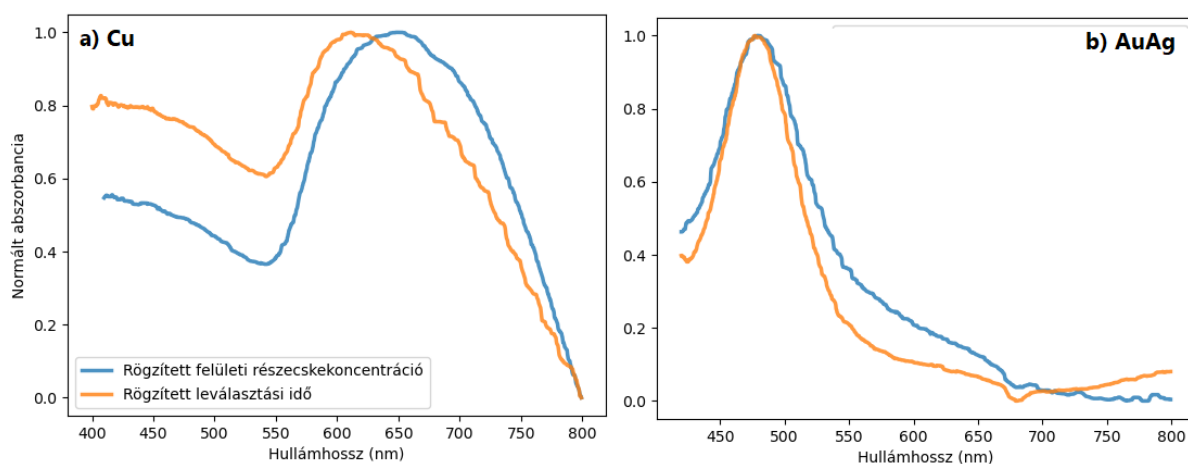
A 11. ábra alapján elmondható, hogy az egykomponensű Ag és Cu struktúrák esetén látható domináns csúcsok pozíciója jó közelítéssel megfelel az egyedi gömb nanorészecskék esetén várható abszorpciós maximumoknak [34]. Az arany részecskékből álló nanostruktúrát széles elnyelési spektrum jellemzi, amin 530 nm környékén – ahol az egyedi arany részecskék maximumát várnánk – figyelhető meg egy lokális maximum. A széles abszorpciós sáv megjelenése feltehetően az aggregáció következménye, amelynek hatására jellemzően a NIR tartomány felé tolódik az abszorpciós maximum, illetve további széles elnyelési sávok alakulnak ki [35]. Hasonló hatás a réz nanostruktúrákhoz tartozó spektrumok esetén is megfigyelhető a 12. ábrán. A kétkomponensű részecskékből álló struktúrák esetén az abszorpciós maximumok az azokat alkotó fémekhez tartozó csúcsok közé esnek, ami a jelen anyagi rendszerek esetén várakozásainknak megfelelően ötvözetek kialakulására utal. Az egyes összetételek esetén mért abszorpciós csúcsok helyét a 3. táblázatban foglaltam össze.

Rögzített leválasztási idő mellett készített nanostruktúrák					
Összetétel	AgAg	AuAg	AuAu	AuCu	CuCu
Abszorpciós csúcs helye (nm)	402	478	535	552	615

3. táblázat: Rögzített leválasztási idő mellett készített nanostruktúrákon mérhető abszorpciós csúcsok helyei.

A felületi részecszekoncentráció rögzítéséhez a különböző összetételű nanostruktúrák eltérő leválasztási idővel készültek. A referenciát a 10 perces leválasztási idővel készített arany-réz struktúra adta. Ettől a legnagyobb eltérésre az egykomponensű ezüst és réz nanostruktúrák kialakításakor volt szükség, ekkor a leválasztási idő 18 perc volt, míg 10 percnél rövidebb leválasztási időket használtam arany és arany-ezüst nanostruktúrák kialakításához, ekkor a leválasztási idők rendre 5 és 8 perc voltak.

A különböző leválasztási idő mellett felvett réz és arany-ezüst struktúrák abszorpciós spektrumát a 12. ábra mutatja.

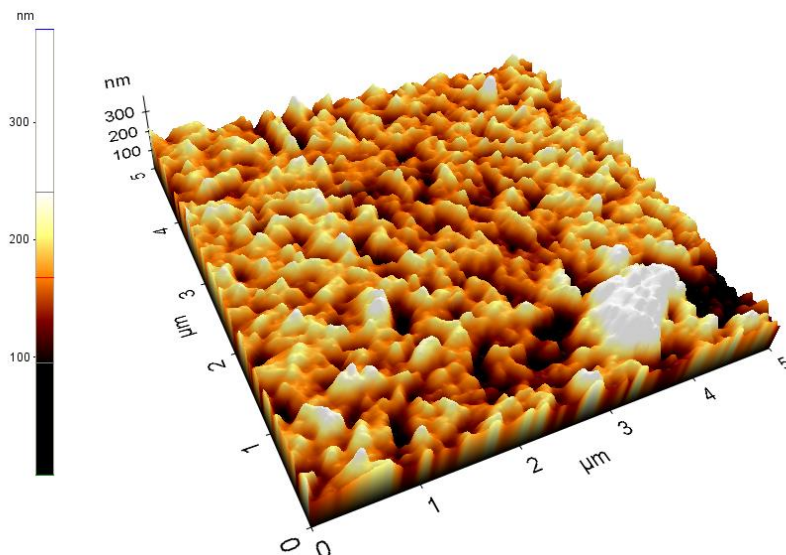


12. ábra: Rögzített felületi részecszekoncentráció, illetve rögzített leválasztási idő mellett készített a) réz, leválasztási idő: 18 perc illetve b) arany-ezüst, leválasztási idő: 8 perc nanostruktúrák abszorpciós spektrumai

Látványos eltérés az abszorpciós csúcsok helyében csak a réz struktúra esetén látható, ahol a csúcs a hosszabb leválasztási idő esetén a hosszabb hullámhosszak irányába tolódott. A többi összetétel esetén, így például a 10 percnél rövidebb leválasztási idővel készített arany-ezüst struktúra esetében is, az abszorpciós csúcs helye változatlan. A hosszabb leválasztási idő esetén az abszorpciós spektrumban megjelenő eltolódás a korábban tárgyalt aggregációs hatással magyarázható.

Összevetve a különböző összetételek esetén a két gerjesztő hullámhossz mellett mért erősítéseket és az egyes anyagok abszorpciós spektrumait, a kettő között nem látszik egyértelmű összefüggés. Elsőre azt várhatnánk, hogy az abszorpciós csúcsokhoz közelebbi gerjesztés esetén (ez a vizsgált összetételek esetén a réz kivételével 532 nm) nagyobb erősítéseket kapunk, azonban látható, hogy ez nem teljesül. Az erősítések a 780 nm hullámhosszú gerjesztés esetén jóval nagyobbak, függetlenül az alkalmazott nanostruktúra abszorpciós maximumának hullámhosszától. Ennek lehetséges magyarázata az alkalmazott

eljárásra jellemző sajátosságokban keresendő. A szikra plazmában előállított aggregátumok a hőkezelés után gömbi nanorészecskéket alkotnak. A leválasztás során ezekből az alapegységekből változatos nanostruktúrák épülnek fel a hordozón, egy jellemző részlet a tipikus struktúrából ezüst részecskék esetén a 13. ábrán látható.



13. ábra: Atomerő-mikroszkóp felvétele ezüst nanostruktúra egy részletéről.

Megfigyelhető, hogy ezek kevésbé rendezett, véletlenszerű orientációval rendelkező nanostruktúrák. A felületerősített Raman szórás során tapasztalt erősítéshez a felszínen kialakuló hot-spotok – esetünkben főként nanorések – járulnak hozzá a legnagyobb mértékben. Ugyanakkor ezek szerepe az abszorpciós spektrumban elhanyagolható. Ennek megfelelően az abszorpciós spektrum és az erősítés spektrális függése között ilyen komplex, kevésbé rendezett struktúrák esetén nincs egyértelmű összefüggés, amint azt szimulációk és kísérletek is igazolják [36]. Ez összhangban van további, hasonlóan rendezetlen (pl. kolloid részecskékből előállított) szubsztrátok esetén kapott eredményekkel [36-37].

Összefoglalás

Kihasználva, hogy szikra plazmákban egyszerűen előállíthatók különböző összetételű nanorészecskék, egykomponensű arany, ezüst és réz, valamint kétkomponensű arany-réz és arany-ezüst részecskéket állítottam elő ezzel a módszerrel. A nanorészecskéket kvarclapokra leválasztva nanostruktúrákat készítettem és igazoltam ezek SERS aktivitását. Összehasonlítottam különböző leválasztási idők mellett készített arany-réz SERS-szubsztrátok erősítését, mely alapján a különböző összetételű nanostruktúrák készítésekor a leválasztási időt 10 percben rögzítettem. Figyelembe véve, hogy a szikra generátorban előállított nanorészecskék koncentrációja függ a részecskék anyagától, a leválasztási idő változtatásával rögzített felületi koncentrációjú nanostruktúrákat is előállítottam. Két különböző hullámhosszú gerjesztés esetén is megadtam a különböző SERS-szubsztrátokon mért erősítéseket. Mindkét hullámhossz esetén a tiszta ezüst nanostruktúrákhoz tartoztak a legnagyobb erősítések. 780 nm hullámhosszúságú gerjesztést használva 3-4 nagyságrenddel nagyobb erősítéseket kaptam, mint 532 nm esetén. Az általam készített SERS szubsztrátok maximális erősítése $3,3 \cdot 10^5$ volt. Rögzített leválasztási idő esetén különböző gerjesztéseket használva a különböző összetételű nanostruktúrákhoz tartozó erősítések aránya is jelentősen eltérőnek adódott, amely hatás mérséklődött eltérő leválasztási idők és rögzített felületi részecskekoncentrációk alkalmazása esetén. Utóbbi esetben a kapott erősítések kvalitatívan követték a struktúrákat alkotó anyagok elektromos permittivitása alapján várható sorrendet.

Az előállított nanostruktúrákat SERS erősítésük mellett az abszorpciós spektrumuk szempontjából is jellemeztem. Megállapítható, hogy a kialakított nanostruktúrákra jellemző abszorpciós maximumok széles tartományt lefednek (400-650 nm), ám az abszorpciós csúcsok helye és az erősítések spektrális függése között nem látszik egyértelmű összefüggés. Minden esetben az abszorpciós csúcsoktól távolabb eső gerjesztés esetén kaptam nagyobb értékű erősítéseket, amelyet az általam előállított struktúrák szabálytalan jellegével magyaráztam.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőmnek, Dr. Kohut Attilának mindazt a segítséget, amit a kísérleti munkám elvégzése során kaptam, valamint a dolgozat megírásában nyújtott segítséget. Köszönet illeti Megyeri Dánielt a részecskék méreteloszlásának meghatározásában nyújtott segítségért, valamint az SZTE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék munkatársait a nanostruktúrák összetételének meghatározásáért.

Munkámat a TKP2021-NVA-19 és OTKA PD_21 139077 azonosítójú projektek támogatták.

Irodalomjegyzék

- [1] Pilot, R., Signorini, R., Durante, C., Orian, L., Bhamidipati, M., & Fabris, L. (2019). A review on surface-enhanced Raman scattering. *Biosensors* (Vol. 9, Issue 2)
- [2] Thota, S., Wang, Y., & Zhao, J. (2018). Colloidal Au–Cu alloy nanoparticles: synthesis, optical properties and applications. *Materials Chemistry Frontiers*, 2(6), 1074–1089.
- [3] Olea-Mejía, O., Fernández-Mondragón, M., Rodríguez-De La Concha, G., & Camacho-López, M. (2015). SERS-active Ag, Au and Ag–Au alloy nanoparticles obtained by laser ablation in liquids for sensing methylene blue. *Applied Surface Science*, 348, 66–70.
- [4] Borah, R., & Verbruggen, S. W. (2020). Silver-Gold Bimetallic Alloy versus Core-Shell Nanoparticles: Implications for Plasmonic Enhancement and Photothermal Applications. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(22), 12081–12094.
- [5] Gilroy, K. D., Ruditskiy, A., Peng, H. C., Qin, D., & Xia, Y. (2016). Bimetallic nanocrystals: Syntheses, properties, and applications. *Chemical Reviews*, 116(18), 10414–10472.
- [6] Tabrizi, N. S., Ullmann, M., Vons, V. A., Lafont, U., & Schmidt-Ott, A. (2009). Generation of nanoparticles by spark discharge. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(2), 315–332.
- [7] Kohut, A., Villy, L. P., Kéri, A., Béltéki, Á., Megyeri, D., Hopp, B., Galbács, G., & Geretovszky, Z. (2021). Full range tuning of the composition of Au/Ag binary nanoparticles by spark discharge generation. *Scientific Reports 2021 11:1*, 11(1), 1–10.
- [8] El-Aal, M. A., & Seto, T. (2021). Spark discharge deposition of au/cu nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering. *Surface and Interface Analysis*, 53(9), 824–828.
- [9] Feng, J., Chen, D., Pikhitsa, P. v, Jung, Y.-H., Yang, J., & Choi, M. (2020). *Unconventional Alloys Confined in Nanoparticles: Building Blocks for New Matter*.
- [10] Le Ru, E. C., & Etchegoin, P. G. (2009). Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Elsevier.
- [11] Smith, E., & Dent, G. (2019). Modern Raman Spectroscopy. *Modern Raman Spectroscopy*.
- [12] Sharma, B., Frontiera, R. R., Henry, A. I., Ringe, E., & van Duyne, R. P. (2012). SERS: Materials, applications, and the future. *Materials Today* (Vol. 15, Issues 1–2, pp. 16–25). Elsevier.
- [13] Doty, K. C., & Lednev, I. K. (2018). Raman spectroscopy for forensic purposes: Recent applications for serology and gunshot residue analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 103, 215–222.
- [14] Paudel, A., Rajjada, D., & Rantanen, J. (2015). Raman spectroscopy in pharmaceutical product design. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 89, 3–20.
- [15] Singh, R. (2002). C. V. Raman and the Discovery of the Raman Effect. *Physics in Perspective*, 4(4)
- [16] Langer, J., de Aberasturi, D. J., Aizpurua, J., Alvarez-Puebla, R. A., Auguie, B., Baumberg, J. J., Bazan, G. C., Bell, S. E. J., Boisen, A., Brolo, A. G., Choo, J., Cialla-May, D., Deckert, V., Fabris, L., Faulds, K., Javier García de Abajo, F., Goodacre, R., Graham, D., Haes, A. J.,

... Liz-Marzán, L. M. (2020). Present and future of surface-enhanced Raman scattering. *ACS Nano*, 14(1), 28–117.

[17] Fleischmann, M., Hendra, P. J., & McQuillan, A. J. (1974). Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 26(2), 163–166.

[18] Haynes, C. L., Yonzon, C. R., Zhang, X., & van Duyne, R. P. (2005). Surface-enhanced Raman sensors: Early history and the development of sensors for quantitative biowarfare agent and glucose detection. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(6–7), 471–484.

[19] Pilot, R., Signorini, R., & Fabris, L. (2018). Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Principles, Substrates, and Applications. *Metal Nanoparticles and Clusters: Advances in Synthesis, Properties and Applications*, 89–164.

[20] Mosier-Boss, P. A. (2017). Review of SERS substrates for chemical sensing. *Nanomaterials*, 7(6)

[21] Abu Hatab, N. A., Oran, J. M., & Sepaniak, M. J. (2008). Surface-enhanced Raman spectroscopy substrates created via electron beam lithography and nanotransfer printing. *ACS Nano*, 2(2), 377–385.

[22] Ha Pham, T. T., Vu, X. H., Dien, N. D., Trang, T. T., van Truong, N., Thanh, T. D., Tan, P. M., & Ca, N. X. (2020). The structural transition of bimetallic Ag-Au from core/shell to alloy and SERS application. *RSC Advances*, 10(41), 24577–24594.

[23] Cabello, G., Nwoko, K. C., Marco, J. F., Sánchez-Arenillas, M., Méndez-Torres, A. M., Feldmann, J., Yáñez, C., & Smith, T. A. D. (2019). Cu@Au self-assembled nanoparticles as SERS-active substrates for (bio)molecular sensing. *Journal of Alloys and Compounds*, 791, 184–192.

[24] Xia, Y., Gilroy, K. D., Peng, H. C., & Xia, X. (2017). Seed-Mediated Growth of Colloidal Metal Nanocrystals. *Angewandte Chemie - International Edition*, 56(1), 60–95.

[25] Meuller, B. O., Messing, M. E., Engberg, D. L. J., Jansson, A. M., Johansson, L. I. M., Norlén, S. M., Tureson, N., & Deppert, K. (2012). Review of Spark Discharge Generators for Production of Nanoparticle Aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 46(11), 1256–1270.

[26] Palomares, J. M., Kohut, A., Galbács, G., Engeln, R., & Geretovszky, Z. (2015). A time-resolved imaging and electrical study on a high current atmospheric pressure spark discharge. *Journal of Applied Physics*, 118.

[27] Kohut, A., Galbács, G., Márton, Z., & Geretovszky, Z. (2017). Characterization of a copper spark discharge plasma in argon atmosphere used for nanoparticle generation. *Plasma Sources Science and Technology*, 26(4)

[28] Feng, J., Huang, L., Ludvigsson, L., Messing, M. E., Maisser, A., Biskos, G., & Schmidt-Ott, A. (2016). General Approach to the Evolution of Singlet Nanoparticles from a Rapidly Quenched Point Source. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(1), 621–630.

[29] Pfeiffer, T. v., Feng, J., & Schmidt-Ott, A. (2014). New developments in spark production of nanoparticles. *Advanced Powder Technology*, 25(1), 56–70.

- [30] El-Aal, M. A., Seto, T., & Matsuki, A. (2020). The effects of operating parameters on the morphology, and the SERS of Cu NPs prepared by spark discharge deposition. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 126(7).
- [31] Kohut, A., Horváth, V., Pápa, Z., Vajda, B., Kopniczky, J., Galbács, G., & Geretovszky, Z. (2021). One-step fabrication of fiber optic SERS sensors via spark ablation. *Nanotechnology*, 32(39).
- [32] Kohut, A., Kéri, A., Horváth, V., Kopniczky, J., Ajtai, T., Hopp, B., Galbács, G., & Geretovszky, Z. (2020). Facile and versatile substrate fabrication for surface enhanced Raman spectroscopy using spark discharge generation of Au/Ag nanoparticles. *Applied Surface Science*, 531.
- [33] Abd El-Aal, M., & Seto, T. (2020). Surface-enhanced Raman scattering and catalytic activity studies over nanostructured Au–Pd alloy films prepared by DC magnetron sputtering. *Research on Chemical Intermediates*, 46(7), 3741–3756.
- [34] Peiris, S., McMurtrie, J., & Zhu, H. Y. (2016). Metal nanoparticle photocatalysts: emerging processes for green organic synthesis. *Catalysis Science & Technology*, 6(2), 320–338.
- [35] Zhu, S. Q., Zhang, T., Guo, X. L., & Zhang, X. Y. (2014). Self-assembly of large-scale gold nanoparticle arrays and their application in SERS. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 1–9.
- [36] Le Ru, E. C., Galloway, C., & Etchegoin, P. G. (2006). On the connection between optical absorption/extinction and SERS enhancements. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(26), 3083–3087.
- [37] Kurouski, D., Large, N., Chiang, N., Greeneltch, N., Carron, K. T., Seideman, T., Schatz, G. C., & van Duyne, R. P. (2016). Unraveling near-field and far-field relationships for 3D SERS substrates – a combined experimental and theoretical analysis. *Analyst*, 141(5), 1779–1788.