

Szegedi Tudományegyetem
TTIK, Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Diplomamunka

**Egy- és kétkomponensű nanostruktúrák szikra plazma-alapú kialakítása különböző
hordozókon felületerősített Raman spektroszkópiai mérésekhez**

Készítette: Horváth Viktória, Fizikus MSc szakos hallgató

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

Szeged, 2022

Tartalom	
Bevezetés	3
Irodalmi áttekintés	6
Raman szórás és Raman spektroszkópia	6
Felületerősített Raman szórás.....	7
SERS célra alkalmazható anyagok.....	9
SERS-szubsztrátok előállítása	11
Szikrakisüléses nanorészecske generálás	13
Célkitűzések	16
Kísérleti körülmények	17
Szikrakisüléses nanorészecske generálás	17
Részecskék és struktúrák karakterizálása	18
Raman spektroszkópiai mérések	19
Eredmények	21
Kvarclapokon kialakított nanostruktúrák	21
Filtereken kialakított nanostruktúrák.....	24
Optikai szálakon kialakított nanostruktúrák.....	25
A SERS-szubsztrátok összehasonlítása, az eredmények értelmezése	27
Összefoglalás	33
Köszönetnyilvánítás	34
Irodalomjegyzék	35
Nyilatkozat	38

Bevezetés

A Raman szórás egy, a múlt század óta ismert rugalmatlan fényszórási jelenség. Ennek során a molekula által szórt fény frekvenciája eltér a gerjesztő fény frekvenciájától, ez a frekvenciakülönbség pedig a molekula forgási- és rezgési energianívói közti különbségeknek felel meg. Így a Raman spektroszkópia részletes információt szolgáltat egy-egy anyag forgási- és rezgési nívószerkezetéről, ami alkalmassá teszi szerkezetvizsgálatra, illetve anyagok nagy pontosságú azonosítására [1].

A Raman spektroszkópia gyakorlati alkalmazásában nehézséget okozhat a folyamat inherensen alacsony intenzitása: 10^6 - 10^8 részecskéből hozzávetőlegesen mindössze 1 szenved Raman-szórást [2]. A Raman szórás ezen tulajdonságából származó nehézségek áthidalására ad lehetőséget a felületerősített Raman szórás felhasználása. A jelenség során egy nanostrukturált fém felület közelébe helyezett minta Raman-szórt intenzitása akár több nagyságrenddel is megnő. Ezt használja fel a felületerősített Raman spektroszkópia (angol rövidítése: SERS). Azokat a nanostrukturált felületeket, melyeket a felületerősített Raman szórás Raman spektroszkópiában való felhasználásának céljából hoznak létre, SERS-szubsztrátoknak nevezzük.

A Raman spektroszkópia széles körben felhasználható, az anyagtudományoktól kedve, a gyógyszeriparon keresztül a kriminalisztikáig [3-5]. Ennek megfelelően a SERS potenciális alkalmazási területei is hasonlóan széles skálát fednek le. Az adott felhasználási mód természetesen több kritériumot is meghatároz a készítendő SERS szubsztrát szempontjából, a jelerősítést végző nanostruktúra mellett a hordozóval kapcsolatban is: egyes alkalmazások esetén az elérhető erősítés abszolút értékénél fontosabb a szubsztrát kémiai stabilitása, vagy elvárás lehet annak biokompatibilitása. Az adott felhasználás igényelhet egy távoli érzékelést megvalósító szenzort, illetve a mérés körülményei felső határt is szabhatnak a SERS szubsztrátot felhasználó szenzor – és így a szubsztrát – méretének [3,6-8]. Az alkalmazások széles köre miatt folyamatos az igény változatos összetételű és szerkezetű SERS szubsztrátok előállítására. A leggyakrabban szilárd sík hordozókon alakítanak ki nanostrukturált felületeket, de van példa rugalmas hordozón készített SERS szubsztrátokra [9], valamint optikai szálakon alapuló SERS szenzorokra is [7]. A hordozó típusa a potenciális alkalmazási terület mellett azt is befolyásolhatja, hogy milyen előállítási módszert célszerű választani a SERS szubsztrát kialakításához.

Napjainkban számos módszer létezik SERS szubsztrátok készítésére, melyek közül a legelterjedtebb kémiai módszerek során különböző fémek megfelelő sóinak redukcióján alapuló eljárásokkal előállított nanorészecskéket használnak fel. Egy másik megközelítés során

az egyes hordozók felszínén valamely litográfián alapuló eljárással nanostrukturált felületeket alakítanak ki, majd ezen hoznak létre fém vékonyréteget [1]. Ezekkel az eljárásokkal változatos egy- és többkomponensű 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 [10,11]. Emiatt azonos körülmények között különféle összetételű kétkomponensű részecskéket nehézkes lehet előállítani, ami a különböző összetételű SERS-szubsztrátok tulajdonságainak összehasonlítását is megnehezíti.

A szikra plazmás nanorészecske előállítás lehetőséget biztosít azonos körülmények között különböző összetételű egy- és kétkomponensű nanorészecskék előállítására, melyek segítségével különböző hordozókon azonos körülmények között állíthatunk elő különböző összetételű SERS szubsztrátokat. A módszer során két elektród között hozunk létre periodikus szikrázást, melynek hatására – a szikra magas hőmérséklete miatt – az elektródok anyaga lokálisan párolog. Az elpárolgott anyag a vívőgázzal keveredve lehűl és részecskéket képez, majd a gázzal együtt távozik a szikraközből. Így az eljárás során aeroszol formájában állítunk elő nanorészecskéket [12-14]. Mivel az előállított részecskék összetétele¹ csak az elektródok anyagától függ, különböző összetételű egy- és kétkomponensű részecskéket megfelelő anyagú elektródok felhasználásával egyszerűen előállíthatunk. A különböző összetételű részecskék előállításához az elektródok cseréjén kívül nincs szükség az előállítási körülmények egyéb megváltoztatására vagy más anyagok, reagensek felhasználására. Az aeroszol formájában létrehozott részecskék tehetetlenségi elven alapuló leválasztásával különböző hordozókon is kialakíthatunk nanostrukturákat. Így ugyanazon eljárás során, azonos körülmények közt

¹ Megjegyzendő, hogy a dolgozatban végig az összetételt olyan általános értelemben használom, amely magában foglalja az egykomponensű részecskék esetét is, ekkor azok anyagára utalva.

előállított részecskék felhasználásával készíthetők sík hordozókon, filtereken vagy akár optikai szálak végén is nanostruktúrák [15,16].

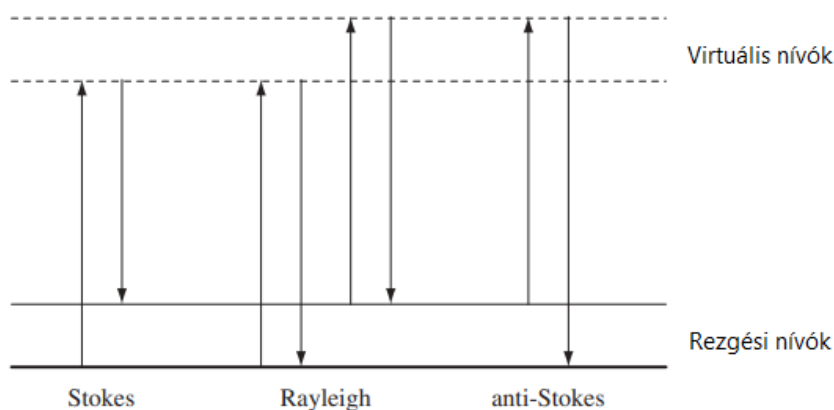
A dolgozatban ismertetett munkám célja volt szikra plazmákban különböző összetételű egy- és kétkomponensű nanorészecskék előállítása, majd ezek felhasználásával különböző hordozókon SERS szubsztrátok kialakítása, azok karakterizálása és erősítési tényezőik összehasonlítása. Ennek megfelelően arany, ezüst és réz egykomponensű, valamint arany-ezüst és arany-réz kétkomponensű részecskéket hoztam létre szikra plazmákban, majd ezeket kvarclapokra, optikai szálakra és filterekre is leválasztva hoztam létre SERS szubsztrátokat. Meghatároztam a készített szubsztrátok erősítési tényezőit, ezt kvarclapokon és filtereken létrehozott szubsztrátok esetén két különböző hullámhosszú gerjesztés mellett is elvégeztem. Összehasonlítottam a különböző összetételű, illetve eltérő hordozókon kialakított szubsztrátokat az azokon mérhető erősítési tényezők szempontjából, valamint a kapott eredményeket a struktúrák abszorpciós spektrumai, illetve a felhasznált részecskék összetételének szempontjából tárgyaltam.

Irodalmi áttekintés

Raman szórás és Raman spektroszkópia

A fényszórási folyamatokon belül 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 [17]. 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 folyamatban részt vevő rezgési energianívók különbségének felel meg [17]. 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: [2])

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 [17]. 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 [3-5].

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 [2]. 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) [18]. 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 lézer feltalálásának, valamint a technika általános 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 [19].

Felületerősített Raman szórás

1974-ben M. Fleischmann és munkatársai elektrokémiai érdesített elektródok felszínére adszorbeált piridin Raman-spektrumában a Raman-jel intenzitásának több nagyságrenddel való növekedését tapasztalták [20]. Ez volt a felületerősített Raman-szórás első kísérleti kimutatása, azonban Fleischmann ekkor még az elektródok megnövekedett felszínével magyarázta a Raman-jel erősödését [21].

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 töltésátviteli sávokon való rezonáns Raman szórással magyarázták a megnövekedett intenzitást [21]. A kétféle interpretáció megalapozta a SERS-erősítés eredetének leírását, két összetevőjének, az elektromágneses és a kémiai erősítések elkülönítését [21].

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 [22]. 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 [17].

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 nanorészek 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 [22].

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].

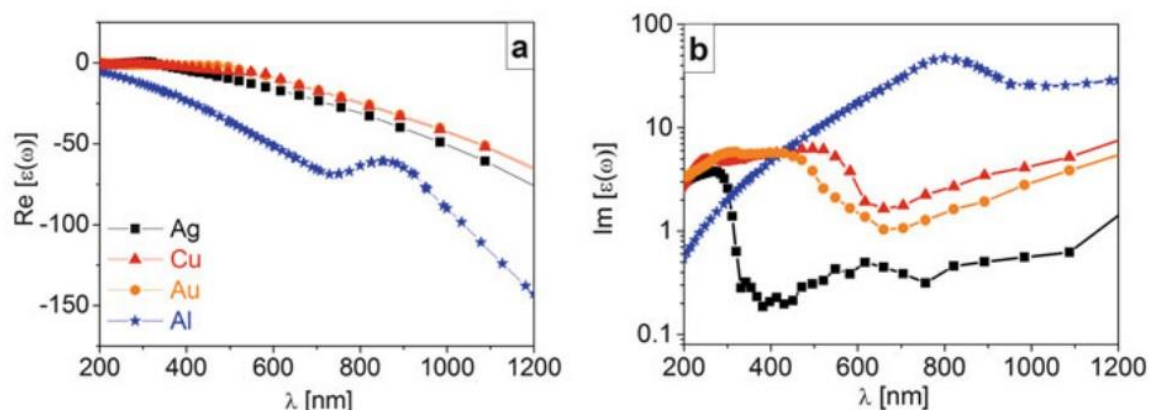
A rezonancia feltétel teljesülése esetén az elektromos térerősség az alábbi alakot ölti:

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

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: [22]

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 ezüsttől 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. [1,22]

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 [19].

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 [23]. A nanorészecskék alkalmazhatók közvetlen a vizsgálandó oldathoz keverve, vagy azokat egy szilárd hordozón funkcionalizálva 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 [1,22].

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 [22].

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 [24]. Ezeken felül számos egyéb litográfián alapuló felületmegmunkálási eljárás létezik, melyekkel nanostruktúrák létrehozhatók, ezek az eljárások egytől egyig lehetőséget biztosítanak SERS-szubsztrátok kialakítására [22].

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 [25]. 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 [26]. 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 [27,28]. Egyes esetekben lehetséges egyetlen lépésben is előállítani kétkomponensű részecskéket, a két különböző anyag egyidejű redukciójával [27,10]. Ehhez az szükséges, hogy a reakció folyamán a két fémion közel azonos redoxpotenciállal rendelkezzen [27]. Amennyiben az egyik ion redoxpotenciálja jóval nagyobb a másikénál, galvanikus fémhelyettesítési reakció (angol rövidítése GRR) indul el [10]. Ennek során a magasabb redoxpotenciálú fémionok kicserélődnek a másik anyag atomjaival, üreges struktúrákat eredményezve [27,10]. Kémiai redukció során, valamint a kémiai redukció és a GRR reakció-kinetikáját szabályozva mag-héj szerkezetű és ötvözet részecskéket is létre lehet hozni [27,10].

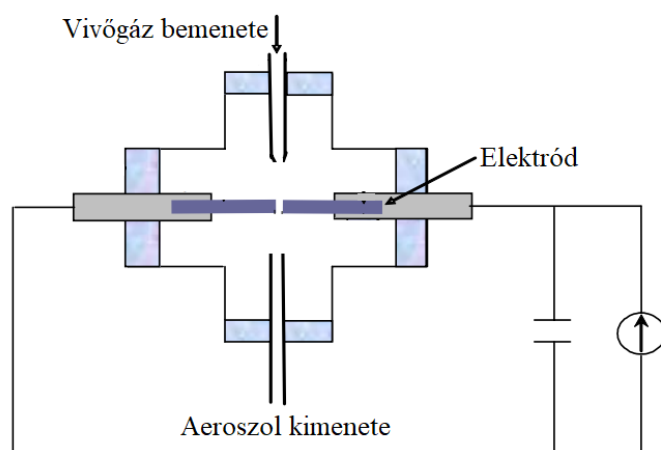
Az egykomponensű részecskéknél már említett fizikai előállítási módok kétkomponensű részecskék esetén is használhatók. Ennek megfelelően előállíthatunk kétkomponensű részecskéket lézeres abláció során [25], valamint valamilyen litográfiás eljárással nanomegmunkált felületet ötvözet részecskékkel bevonva [26]. Egy további lehetőség ötvözet részecskék előállítására a tetszőleges szerkezetű (pl. mag-héj) részecskék hőkezelése [27].

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 bevezetés és az aeroszol kivezetés. Mivel az elektródok között magas feszültség jön létre, azokat elektromosan el kell választani a kamrától, erre szolgál a kamra földelése, illetve szigetelő használata [29]. Az SDG-hez tartozó klasszikus elektromos áramkör része egy, a szikraközzel sorosan kötött kondenzátor. A kondenzátort a periodikus kisülések során egy állandó erősségű áramot biztosító tápegység tölti fel [12]. A kamra és a hozzá tartozó áramkör a 3. ábrán láthatók.

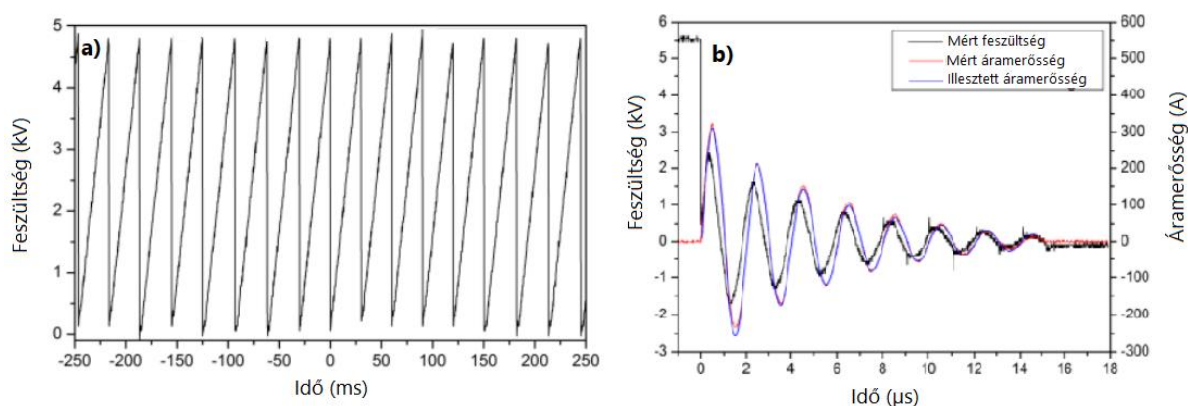


3. ábra A szikrakisüléses nanorészecske generátor és a hozzá tartozó áramkör sematikus rajza. Eredeti ábra: [12]

A szikraközben található gáz alapállapotban jó szigetelőként viselkedik, a természetesen bekövetkező ionizációs folyamatokból (pl. háttér sugárzásból) 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-kiegyenlítés, 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 [12,29].



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 a 4a) 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 [12]. 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 [30].

A szikra csúcshőmérséklete 20 000 K, vagy afeletti érték [31]. 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 [32]. A kritikus méretet elért ún. elsődleges részecskék ütközéseik során aggregátumokat alkotnak [33]. Miután az aeroszol elhagyja a kamrát, még lehetőség van a részecskék gáz fázisbeli módosítására, így például azok méret-szelekciójára, vagy az aggregátumok kompaktálására [33,13].

Szikra plazmában lehetőség nyílik nagy tisztaságú és nagy termikus stabilitású részecskék létrehozása [12]. 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 [33]. Ennek köszönhetően lehetőség nyílik azonos körülmények és különféle összetételű egy- és kétkomponensű részecskék felhasználásával SERS-szubsztrátok előállítására és ezen szubsztrátok tulajdonságainak szisztematikus összehasonlítására.

Ahogy azt korábban csoportunk is megmutatta, 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 [14,34]. A részecskéket üveglapokra, filterekre, vagy optikai szálakra leválasztva változatos SERS-szubsztrátok készíthetők [13,34,15]. A szikra plazmában előállítható sokféle kétkomponensű részecske közül eddig különböző összetételű arany-ezüst, illetve arany-réz részecskéket használtak SERS-szubsztrátok kialakítására [13,14,16].

Célkitűzések

Munkám során azt vizsgáltam, hogyan viszonyulnak egymáshoz a különböző hordozókon előállított eltérő összetételű SERS szubsztrátok az erősítési tényezőik szempontjából. Ennek megfelelően céлом volt szikra plazmákban arany, ezüst és réz egykomponensű, valamint arany-réz és arany-ezüst kétkomponensű nanorészecskék előállítása és ezen részecskék leválasztásával kvarclapokon, optikai szálakon, illetve filtereken SERS szubsztrátok kialakítása. Célul tűztem ki az egyes szubsztrátokon mérhető erősítési tényezők meghatározását és azok összehasonlítását az egyazon hordozón készített különböző összetételű szubsztrátok esetén. Ezen felül céлом volt az egyes hordozók összehasonlítása a rajtuk kialakított SERS szubsztrátokon mérhető erősítés szempontjából. Céлом volt továbbá az elkészített SERS szubsztrátok abszorpciós spektrumuk szerinti karakterizálása is.

Kísérleti körülmények

Szikkraakisüléses nanorészecske generálás

Az SDG kamra (5A) ábra 1. jelű része) 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, lentől felfelé áramlott oly módon, hogy a gáz áramlási irányát kijelölő tengely áthaladjon a szikkraköz 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 szikkraközzel. 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 szikkrazás ismétlési frekvenciája 100 Hz volt, a szikkraköz mérete pedig 2,0 mm. Az SDG kamrájából kilépő aeroszol egy 800°C-ra felhevített csökemencén (5A ábra 2.jelű része) (EHA 12/300B, Carbolite Gero GmbH.) került átvezetésre.

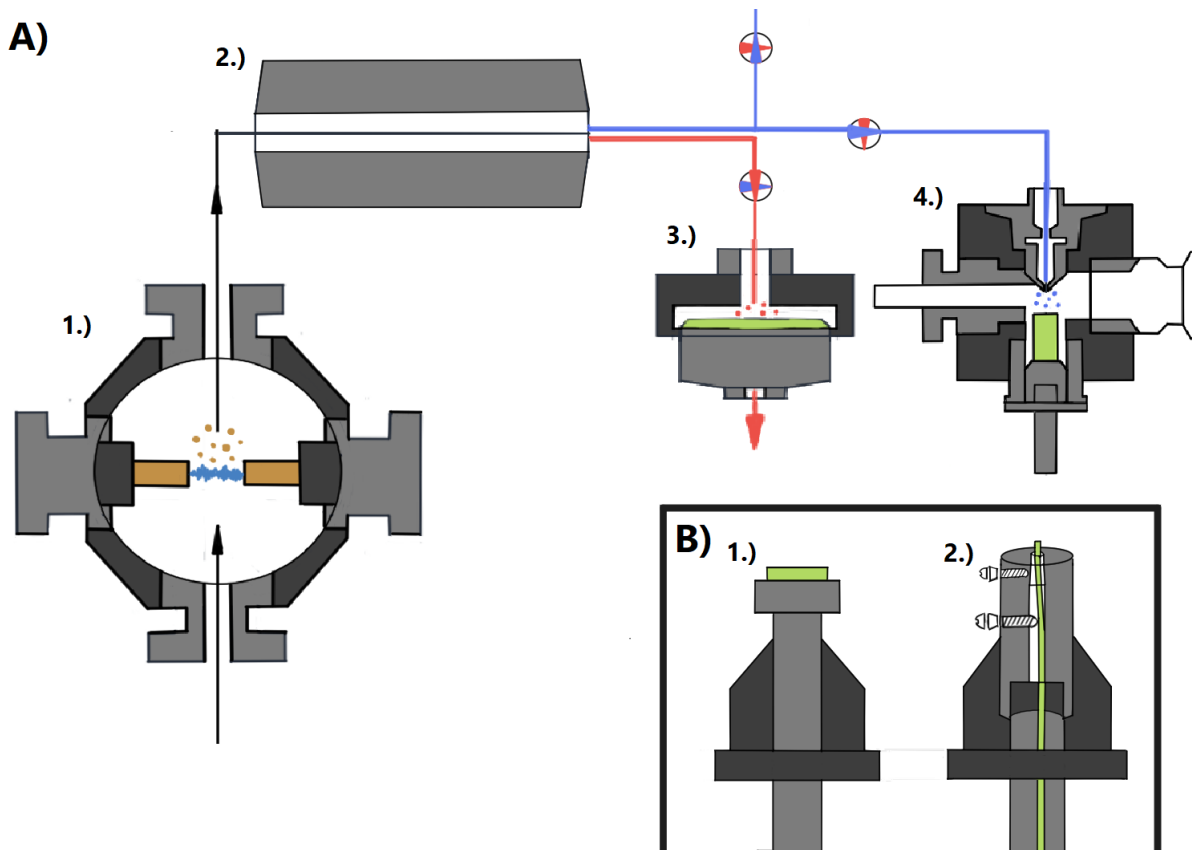
A részecskék kvarclapokra (Ted Pella Inc. 26016) történő leválasztása során egy alacsony nyomású impaktort használtam fel (5A ábra 4.jelű része). Leválasztás előtt a lapokat ultrahangos tisztításnak vetettük alá (Ultrasonic 300, NEY, now Blackstone-NEY Ultrasonics) acetonban (VWR Chemicals, 20066.296), majd propanolban (VWR Chemicals, 20842.312).

A részecskék optikai szálakra (FG200LEA, ThorLabs) való leválasztása szintén az impaktorral történt, melyhez egy erre a célra készített szálbefogót használtam fel (5B ábra 2.jelű része). Az optikai szál egyik végéről eltávolítottam a bevonatot, valamint megtörtem azt, ezáltal egy friss, tiszta felszín létrehozva. (CT105, Fujikura Ltd), ezt követte a részecskék leválasztása.

A filterekre (HVLP04700, Millipore) történő leválasztáshoz az aeroszol egy filterházon (5A ábra 3.jelű része) (XX4404700, Merck) került átvezetésre. A részecskék előállítása során a

kvarclapokra és optikai szálakra történő leválasztás során a rendszer atmoszférikus nyomáson volt, míg a filterekre történő leválasztás során a rendszerben uralkodó nyomás 1078 mbar és 1106 mbar között változott. Az impaktorban leválasztáskor uralkodó nyomás 62 mbar és 84 mbar közé esett. A leválasztási idő minden esetben 10 perc volt.

A használt kísérleti elrendezés sematikus rajza az 5A) ábrán látható, míg az impaktorban a kvarclapok és az optikai szálak elhelyezkedését az 5B) ábra mutatja be,



5. ábra: A kísérleti elrendezés sematikus ábrája, a vívógáz valamint az aeroszol áramlási irányával az egyes hordozókra való leválasztás során (A). Az elrendezés elemei: 1.) SDG, 2.) csőkemence, 3.) filterház, 4.) impaktor. A vívógáz valamint az aeroszol mindhárom esetben ugyanazon – az ábrán feketével jelölt - irányban terjed, a csőkemencén való áthaladás után a filterekre történő leválasztás esetén az aeroszol áramlásának irányát a piros, míg optikai szálakra és kvarclapokra való leválasztás során a kék egyenesek jelölik. A B) ábra a kvarclapok (1) és az optikai szálak (2) elhelyezkedését mutatja az impaktorban. Az ábrán az egyes hordozók elhelyezkedését zöld színnel jelöltem.

Részecskék és struktúrák karakterizálása

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, illetve filtert használtunk.

Raman spektroszkópai mérések

Kvarclapokon és filtereken kialakított nanostruktúrák esetén a Raman spektroszkópai 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 hordozókon kialakított SERS-szubsztrátok esetén végzett Raman spektroszkópai mérések során használt lézerteljesítményt, illetve az integrációs időt az alábbi táblázat foglalja össze:

Szubsztrát	Összetétel	780/785 nm		532 nm	
		P (mW)	t (s)	P (mW)	t (s)
Struktúra nélküli kvarclapok	-	10	30	1	30
AuCu nanostruktúrák kvarclapokon	AuCu	10	30	1	30
Kvarclapokon előállított nanostruktúrák	AuCu, AgAg, AuAg, AuAu	2	3	1	15
	CuCu	5	10		
Struktúra nélküli filterek	-	1	3	-	-
		5	3		
		10	3		
Filtereken előállított nanostruktúrák	AgAg, AuAu, AuAg	1	3	0,1	1
	AuCu	5	3		
	CuCu	10	3		
Optikai szálakon előállított nanostruktúrák	AgAg	0,027	15	-	-
		0,020	15		
	AuAg, AuAu	0,013	15	-	-

1. táblázat: A különböző SERS-szubsztrátokon, illetve a nanostruktúrától mentes hordozókon 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).

Az optikai szálak Raman spektrumának mérése során gerjesztő lézerként egy sávszűkített, frekvenciastabilizált lézert használtunk (Ocean Optics, I0785ML0350MF), melynek hullámhossza 785 nm. A lézer fénye egy optikai szálba (Thorlabs, M18L01) volt csatolva, a kollimáláshoz lencsét (Thorlabs, C260TME-B), a szál Raman-spektrumának kiszűréséhez

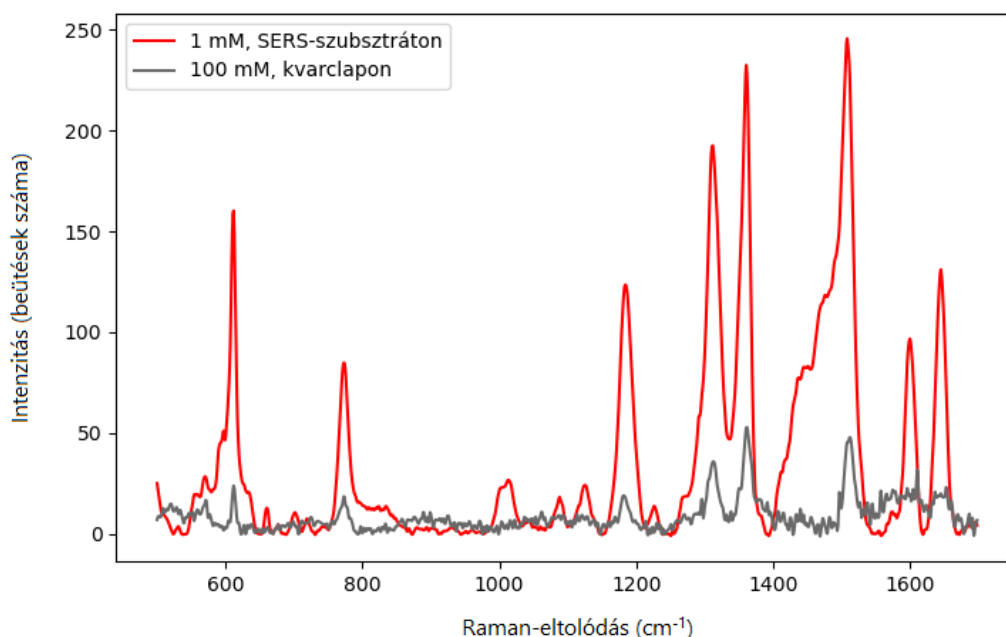
sáváteresztő szűrőt (Semrock, MaxLine®) használtunk. A gerjesztő fényt egy félígáteresztő tükrön (Semrock, RazorEdge®) való visszaverődés után egy aszférikus, antireflexiós bevonattal ellátott lencsével fókuszáltuk (Thorlabs, C220TME-B) a SERS-aktív optikai szálba, a mintáról szórt fény ugyanezen a szálon haladt és a dikroikus tükrön való áthaladása után szintén egy aszférikus, antireflexiós bevonattal ellátott lencse (Thorlabs, C260TME-B) fókuszálta a gyűjtő szálba (Thorlabs, M40L01). A fény ezen gyűjtő szálon terjedve jutott a spektrométerbe (Ocean Optics, QE65000). Az erősítési tényező számolásához szükséges referencia meghatározásához 1 M koncentrációjú Rodamin-6G oldat struktúra nélküli szállal mért spektrumát használtam fel, mely mérés során a lézer teljesítménye 3 mW, az integrációs idő 1s volt.

Eredmények

A szikra plazmákban előállított nanorészecskék összetételét az elektródok anyagának, kezdeti polaritásának, valamint a szikrákat létrehozó kisülési kör ellenállásának, kapacitásának és induktivitásának változtatásával széles skálán módosíthatjuk [13]. Munkám során egykomponensű arany, ezüst, valamint réz nanorészecskéket, ezen felül pedig kétkomponensű arany-ezüst és arany-réz részecskéket állítottam elő ezzel a módszerrel, mely kísérletek során olyan körülményeket választottunk, hogy csupán az elektródokat kicserélve az előállított kétkomponensű 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. Munkám során ezen eltérő összetételű részecskéket kvarclapokra, filterekre valamint optikai szálakra leválasztva alakítottam ki nanostruktúrákat. Az egyes hordozókon kialakított struktúrák tulajdonságait a következő fejezetekben mutatom be.

Kvarclapokon kialakított nanostruktúrák

Az SDG-ben előállított nanorészecskék leválasztásával kialakított struktúrákat befolyásoló egyik legalapvetőbb paraméter a leválasztási idő. Ezen paraméter hatásának vizsgálatához különböző hosszúságú leválasztási idők mellett állítottam elő arany-réz kétkomponensű nanorészecskékből álló struktúrákat. Egy ilyen, 5 perces leválasztási idő mellett készített struktúrán mérhető Raman spektrumot mutat be a 6.ábra.



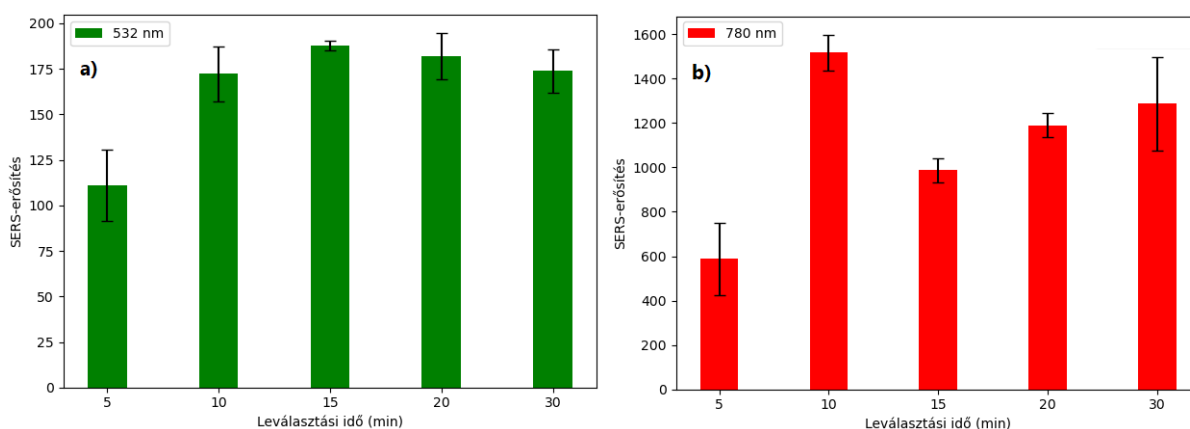
6. ábra: Rodamin 6G Raman spektruma kvarclapon, 100 mM koncentrációban (szürkével), illetve 5 perces leválasztási idő mellett készített AuCu SERS-szubsztráton, 1 mM koncentrációban (pirossal)

A különböző leválasztási idők mellett készített struktúrákon 1 mM koncentrációjú Rodamin 6G oldat Raman spektrumát vizsgáltuk. Amint az a 6. 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 [35]:

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

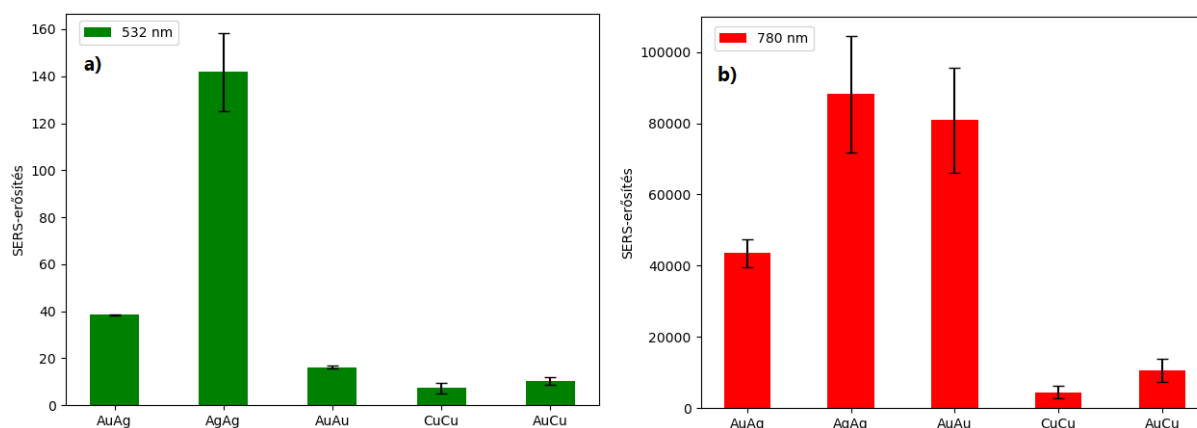
Itt I_{Raman} és I_{SERS} a SERS-szubsztrát nélkül, illetve a szubsztráttal felvett Raman spektrumok intenzitásait jelölik, C_{Raman} és C_{SERS} az egyes mérésekben használt oldatok koncentrációinak felelnek meg. Érdemes megemlíteni, hogy a fenti összefüggés azt feltételezi, hogy a mérés során gerjesztett 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.



7. 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 7. 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 szisztematikus eltérés az erősítések között. Ezek alapján a különböző összetételű SERS-szubsztrátok készítésekor a leválasztási időt 10 percben rögzítettük.

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 8. ábrán láthatók.



8. ábra: Különbözö 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 hibásávok a különböző szubsztrátokon mért átlagos erősítések szórását mutatják.

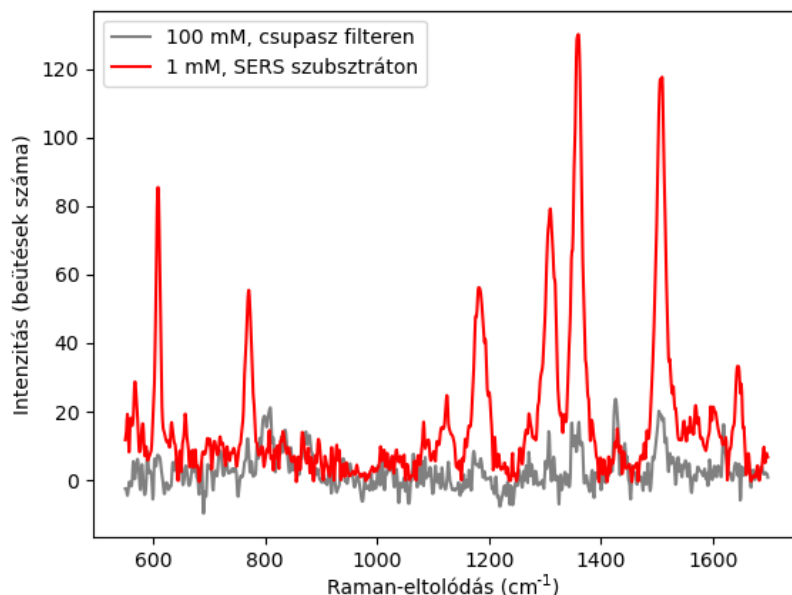
A 8. ábrán bemutatott eredmények alapján elmondható, hogy a 780 nm hullámhosszú gerjesztés mellett mért SERS-erősítések értékei több nagyságrenddel nagyobbak, mint amit 532 nm-es gerjesztést használva kaptunk. Mindkét esetben az egykomponensű ezüst részecskékből készített SERS-szubsztrátokon mérhető a legnagyobb erősítés, míg a legalacsonyabb erősítés a tiszta réz szubsztrátokhoz tartozik.

A 780 nm hullámhosszú gerjesztés esetén jelentös 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.

Filtereken kialakított nanostruktúrák

A különböző összetételű nanorészecskéket filterekre leválasztva is kialakítottam nanostruktúrákat, melyek előállításakor a leválasztási időt – a kvarclapokon előállított szubsztrátokhoz hasonlóan – 10 percen rögzítettem. A 9. ábra egy ilyen módon elkészített tiszta arany részecskékből álló struktúra felhasználásával, illetve anélkül mérhető Raman spektrumokat mutatja.

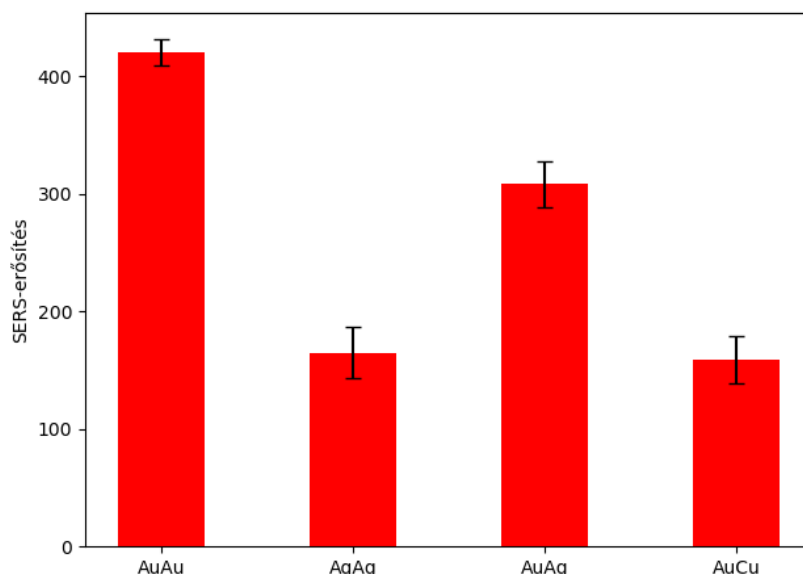


9. ábra: 100 mM koncentrációjú rodamin-6G oldat struktúra nélküli kvarclapon mérhető Raman spektruma (szürkével), illetve 1 mM koncentrációjú rodamin-6G oldat 10 perces leválasztási idő mellett filteren előállított arany nanostruktúrán mérhető spektruma (pirossal)

Ahogy az a 9. ábrán is látható, a struktúra nélküli filteren az analit nagyobb koncentrációja ellenére is alacsony a Raman csúcsok intenzitása, míg a struktúrával ellátott filter esetében jelentősen nagyobb intenzitásokat láthatunk. Ez alapján a filtereken előállított nanostruktúrák is alkalmas SERS szubsztrátok.

Az előző fejezetben bemutatott eljáráshoz hasonlóan különböző anyagú nanostruktúrákat állítottam elő filtereken, és az így kialakított szubsztrátok erősítési tényezőit 532 nm és 780 nm hullámhosszú gerjesztésnél vizsgáltam. A filterek alkalmazásakor ugyanakkor 532 nm-es gerjesztés mellett a minta Raman spektruma egyetlen esetben sem volt mérhető, így az erősítési tényezőket csak 780 nm-es gerjesztés mellett határoztam meg. A filtereken kialakított SERS

szubsztrátokon mért erősítési tényezőket a 10. ábra foglalja össze a különböző nanostruktúrák esetén.



10. ábra: Filtereken kialakított különböző összetételű SERS szubsztrátokon mérhető erősítések. Az erősítések értékei a 1360cm^{-1} Raman-eltolódású csúcs alapján lettek számolva. A hibásávok a különböző szubsztrátokon mért erősítések szórását mutatják.

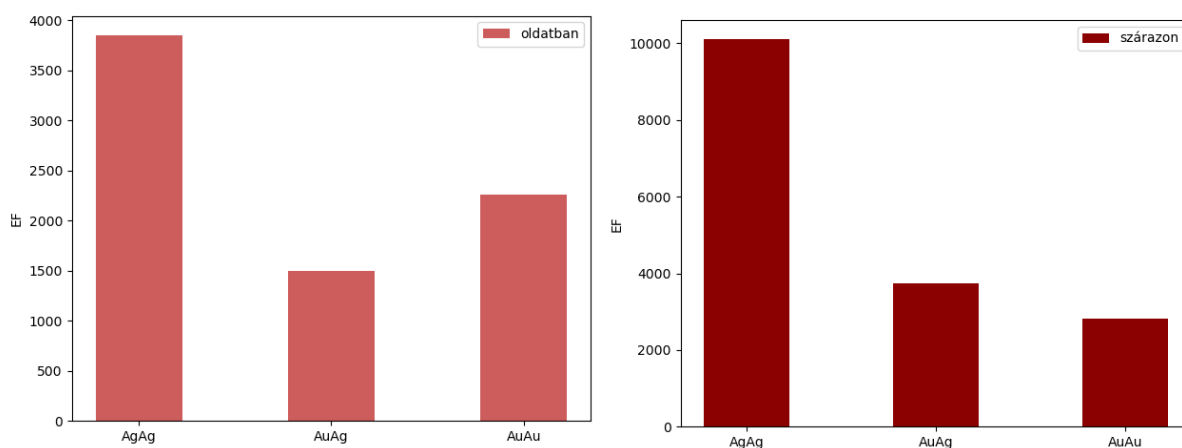
Amint az a 10. ábra alapján is látható, a kvarclap hordozók esetén tapasztaltakkal ellentétben a legmagasabb értékű erősítési tényezők az aranytartalmú filtereken mérhetők, azaz a tiszta arany, arany-ezüst illetve arany-réz részecskéket tartalmazó szubsztrátokon. A tiszta ezüst szubsztrátokhoz az arany-rézhez hasonló értékű erősítések tartoznak, míg a tiszta réz szubsztrátok esetén nem volt látható Raman spektrum. A legnagyobb értékű erősítés a tiszta arany szubsztráton mérhető, ennek értéke $4,2 \cdot 10^2$, ami ugyanakkor jelentősen elmarad a kvarclapok esetén mért, jellemzően négy nagyságrendnyi erősítéstől.

Optikai szálakon kialakított nanostruktúrák

Az aeroszol formájában előállított részecskék az impaktor segítségével, egy ezen célra tervezett szálbefogó segítségével optikai szálakra is leválaszthatók [15]. Ezt felhasználva a különböző összetételű nanorészecskékkel optikai szálak végén is kialakítottam SERS szubsztrátokat. Ezek készítésekor is tíz perces leválasztási időt használtam. Az optikai szálak szubsztrátokon két esetben is végeztem méréseket: egyrészt az analitot oldat formában vizsgálva, abba belemártva, majd abból eltávolítva, az oldat szálvégén való megszáradása után is felvettem a Raman spektrumot. Mivel e mérésekhez egy speciálisan erre a célra épített Raman rendszert használtam, ezen szubsztrátok esetében csak 785 nm hullámhosszú gerjesztés mellett határoztam meg az erősítési tényezőket.

Az optikai szálakon kialakított szubsztrátok erősítési tényezőinek meghatározásához is a korábban bemutatott összefüggést használtam. Megjegyzendő, hogy ebben az esetben az összefüggésben szereplő I_{SERS} és I_{Raman} az adott Raman csúcs nettó intenzitását jelölik, a korábban alkalmazott teljes (integrált) intenzitás helyett. A referenciaként szolgáló I_{Raman} érték meghatározása struktúrától mentes optikai szál esetén, a szálát a vizsgálandó oldatba mártva történt. Az oldatból eltávolítva a struktúra nélküli szálát azonban már nem volt látható mérhető intenzitású Raman jel, így ebben az esetben I_{Raman} nem volt egyértelműen meghatározható. Feltéve, hogy C_{Raman}/C_{SERS} hányados közel azonos a szálvégen megszáradt oldat esetében, mint az előállított oldatban, az oldatba mártott szálon mért EF-et megszorozva az oldatból eltávolított és az oldatba mártott szubsztráton mért intenzitások hányadosával egy alsó becslést adhatunk az erősítési tényezőre a szálvégen megszáradt oldat esetében.

Ilyen módon meghatároztam az oldatba mártott, illetve az abból eltávolított szubsztrátokon mérhető erősítési tényezőket, melyeket a 11. ábra foglal össze.



11. ábra: Különböző összetételű, optikai szálakon kialakított SERS szubsztrátok esetén mért EF-ek, 785 nm hullámhosszú gerjesztés mellett a) a szálát az analit oldatba mártva b) a szálát az oldatból eltávolítva, annak a szálvégen való megszáradása után. Az EF-ek számolása az 1510 cm^{-1} Raman eltolódású csúcs alapján történt.

Az optikai szálakon kialakított szubsztrátok esetén tiszta ezüst, tiszta arany, illetve arany-ezüst összetételek esetén vizsgáltam azok erősítését, ugyanis a réz-tartalmú szubsztrátok nem mutattak mérhető erősítést. Ahogy az a 11. ábrán is látható, a vizsgált szubsztrátokon mért erősítések azonos nagyságrendbe esnek, a legnagyobb értékek pedig tiszta ezüst szubsztrát esetén láthatók. Összevetve az oldatban mért értékeket a megszáradt oldat esetén mért erősítési tényezőkkel, a szálvégen megszáradt oldat esetén nagyobb értékeket látunk, ugyanakkor a növekedés mértéke eltérő az egyes összetételeknél. Míg a tiszta arany szubsztrátok esetén a két érték közel azonos, addig a tiszta ezüst szubsztrátok erősítéseiben az oldatból való eltávolítás után jelentős növekedés figyelhető meg. Ezen szubsztrátok esetén a legnagyobb erősítés értéke $1,1 \cdot 10^4$, mely tiszta ezüst szubsztráton, az oldat szálvégen való száradása után volt mérhető.

A SERS-szubsztrátok összehasonlítása, az eredmények értelmezése

Három különböző típusú hordozón alakítottam ki eltérő összetételű SERS szubsztrátokat szikra plazmában előállított nanorészecskék felhasználásával és meghatároztam az egyes szubsztrátokon mérhető erősítéseket, melyek átlagos értékeit a 2.táblázat foglalja össze.

Kvarclapokon kialakított SERS szubsztrátok				Optikai szálak végén kialakított SERS szubsztrátok				Filtereken kialakított SERS szubsztrátok	
532nm		780 nm		785 nm, oldatban		785 nm, szárazon		780 nm	
Összetétel	EF	Összetétel	EF ($\cdot 10^4$)	Összetétel	EF ($\cdot 10^3$)	Összetétel	EF ($\cdot 10^3$)	Összetétel	EF ($\cdot 10^2$)
AgAg	141,78	AgAg	8,82	AgAg	3,85	AgAg	10,10	AgAg	1,65
AuAg	38,54	AuAg	4,36	AuAg	1,49	AuAg	3,74	AuAg	3,08
AuAu	16,25	AuAu	8,08	AuAu	2,25	AuAu	2,82	AuAu	4,20
AuCu	10,27	AuCu	1,07	AuCu	-	AuCu	-	AuCu	1,59
CuCu	7,34	CuCu	0,45	CuCu	-	CuCu	-	CuCu	-

2. táblázat: Különböző hordozókon kialakított SERS szubsztrátok esetén mért EF-ek átlagos értékei.

A 2. táblázat alapján összevetve a kvarclapokon és az optikai szálak végén kialakított SERS szubsztrátokon a közel azonos 780 nm és 785 nm hullámhosszú gerjesztés mellett mérhető erősítéseket, a kvarclapokon egy nagyságrenddel nagyobb értékű erősítési tényezők adódnak. Az eltérés magyarázható a két különböző szubsztrát esetén a mérési geometria különbségéből. Az optikai szálak SERS szubsztrátok esetében a Raman spektrumok felvételét ún. *optrode* geometriában végeztem. Ennek során a gerjesztő és a szórt fény egyazon optikai szálon terjednek, így a mintán Raman-szórt fény a struktúrán való áthaladás után jut a spektrométerbe. Emiatt az optikai szálakon fellépnek transzmissziós veszteségek (elsősorban magán a nanostruktúrán való áthaladáskor), amelyek a kvarclapok esetén nem jelennek meg. Ugyanis kvarclapok esetén a gerjesztés az ellenkező oldalról történik, így a Raman-szórt fény közvetlenül a spektrométerbe jut. Így ugyanazon Raman eltolódású csúcs mért intenzitása az optikai szálak esetén alacsonyabb lesz, alacsonyabb erősítési tényezőket eredményezve.

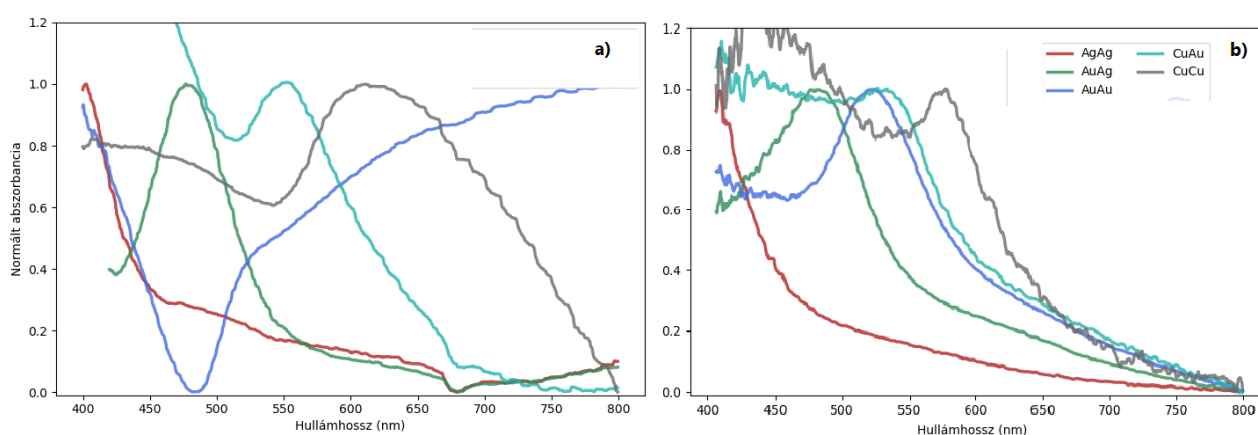
A kvarclapokon és az optikai szálakon vizsgált összetételeket összehasonlítva az erősítések hasonlóan változnak: az analit oldatába mártott szál esetén a legnagyobb értékek a tiszta ezüst szubsztrátokon mérhetők, ezt követi a tiszta arany szubsztrát, majd az arany-ezüst szubsztrátokhoz tartoznak a legalacsonyabb értékek, csakúgy, mint a kvarclapon kialakított struktúrák esetén. Az optikai szálakon az oldat száradása után az ezüst és az arany-ezüst szubsztrátokon mérhető erősítések értéke jelentősen növekszik, így mindkettő meghaladja a tiszta arany esetében mérhető erősítést.

Az erősítés legnagyobb értéke kvarclapokon kialakított szubsztrátok esetén a tiszta ezüst szubsztráthoz tartozott, ennek értéke $8,8 \cdot 10^4$. Ezzel szemben optikai szálakon a legmagasabb mért érték, melyet tiszta ezüst részecskéket tartalmazó szubsztráton, a szálvégen megszáradt oldat esetén mértem, $1 \cdot 10^4$ volt.

A filtereken kialakított SERS szubsztrátok esetén mért erősítések mind a kvarclapokon, mind az optikai szálakon kialakított szubsztrátok erősítési tényezőinél alacsonyabb értékűek. Az egyes összetételek esetén mérhető erősítések sorrendje az előzőektől eltérően alakul, az arany, illetve arany-ezüst szubsztrátok mutatnank kiemelkedően magas értékeket. A filtereken kialakított SERS szubsztrátok erősítéseit 532 nm és 780 nm hullámhosszú gerjesztések esetén vizsgáltam, azonban 532 nm esetén a Raman jel nem volt detektálható, a spektrumot az analitra jellemző erős fluoreszcencia dominálta. A 780 nm hullámhosszú gerjesztés esetén a legnagyobb erősítési tényező a tiszta arany szubsztráthoz tartozott, ennek értéke $4,2 \cdot 10^2$.

Összevetve az adott hordozókon készített eltérő összetételű szubsztrátok erősítéseit, a kvarclapok és optikai szálak esetén a lemagasabb értékek a tiszta ezüst szubsztrátokon mérhetők, míg filterek esetén a tiszta arany szubsztrátokhoz tartoznak a legnagyobb értékek. A maximális erősítés a tiszta ezüst részecskék felhasználásával kvarclapokon kialakított szubsztrátokhoz tartozott, ennek értéke $8,8 \cdot 10^4$.

A kvarclapokon, illetve a filtereken kialakított SERS szubsztrátok erősítéseit két különböző hullámhosszú gerjesztés esetén is vizsgáltuk és jelentős eltéréseket tapasztaltunk. Kvarclapok esetén a 780 nm hullámhosszú gerjesztés mellett mért erősítések több nagyságrenddel meghaladták az 532 nm-es gerjesztés mellett mért értékeket, filterek esetében pedig 532 nm hullámhosszú gerjesztésnél nem volt mérhető Raman spektrum. Ezen eredmények értelmezéséhez felvettük a kvarclapokon és a filtereken előállított SERS szubsztrátok abszorpciós spektrumait, ezeket a 12. ábra mutatja.



12. ábra: Az abszorpciós maximum értékére normált abszorpciós spektrumok a) kvarclapokon és b) filtereken kialakított nanostruktúrák esetén.

A 12. ábra alapján elmondható, hogy a filtereken kialakított egykomponensű struktúrák esetén látható domináns csúcsok pozíciója jó közelítéssel megfelel az egyedi gömb nanorészecskék esetén várható abszorpciós maximumoknak (34). A kétkomponensű részecskékből álló struktúrák esetén az abszorpciós maximumok az azokat alkotó fémekhez tartozó csúcsok közé

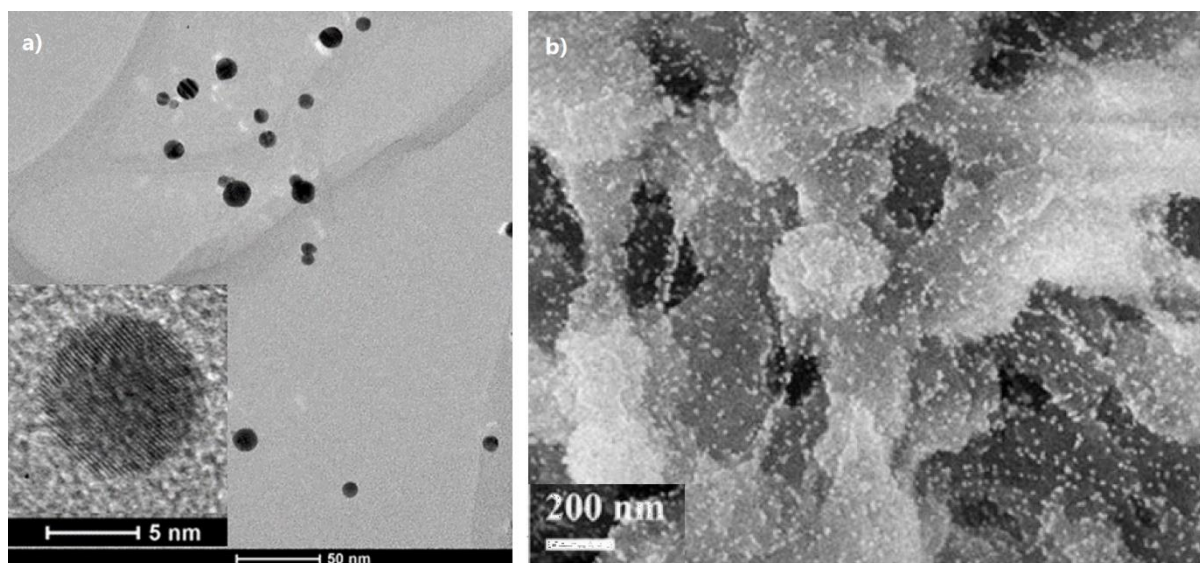
esnek, ami a jelen anyagi rendszerek esetén várakozásainknak megfelelően ötvözetek kialakulására utal. A kvarclapokon kialakított nanostruktúrák esetén az egykomponensű Ag és Cu szubsztrátok abszorpciós maximuma szintén jó közelítéssel megegyezik az egyedi gömbi nanorészecskék esetén várható értékkel, valamint az arany-ezüst és arany-réz struktúrák abszorpciós maximumai a filterek esetében mért abszorpciós maximumokkal megegyező hullámhosszakon láthatók. Jelentős különbség figyelhető meg azonban az arany részecskékből álló struktúra esetén. Ezeket a struktúrákat 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 aggregációs hatás figyelhető meg a tiszta ezüst és tiszta réz szubsztrátok esetén is. Előbbinél egy második, széles elnyelési sáv jelenik meg 450 nm után, míg réz esetén az abszorpciós maximumhoz tartozó sáv szélesedik ki jelentős mértékben. E tulajdonságok a filterek esetén teljesen hiányoznak (vö. 11a) és 11b) ábrák). A különböző szubsztrátokon mért abszorpciós maximumok helyeit a 3. táblázat foglalja össze.

Kvarclapokon előállított nanostruktúrák					
Összetétel	AgAg	AuAg	AuAu	AuCu	CuCu
Abszorpciós csúcs helye (nm)	402	478	535	552	615
Filtereken előállított nanostruktúrák					
Összetétel	AgAg	AuAg	AuAu	AuCu	CuCu
Abszorpciós csúcs helye (nm)	409	481	522	530	574

3. táblázat: Kvarclapokon és filtereken előállított nanostruktúrákon mérhető abszorpciós maximumok helyei.

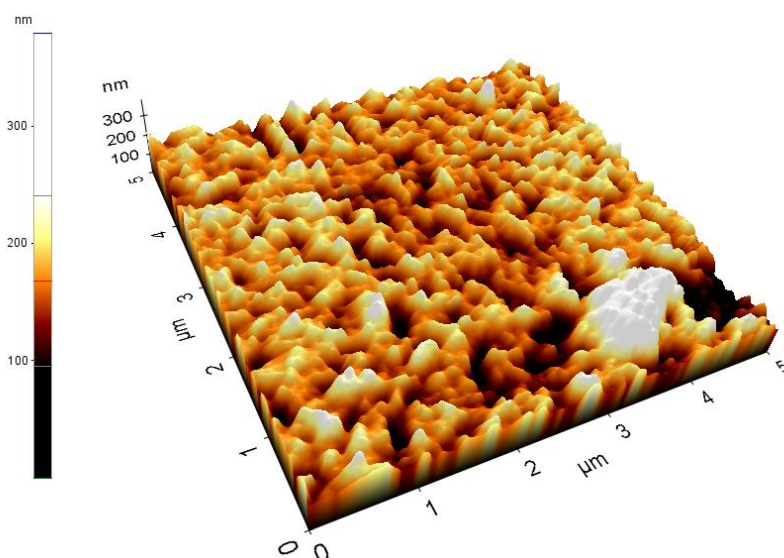
Az abszorpciós spektrumokon látható eltérések magyarázhatók a hordozók szerkezetében található különbségekkel. A filterek esetében a részecskék leválasztása nem csak egy, az aeroszol terjedési irányára merőleges síkban történik, hanem azzal párhuzamosan a filter teljes vastagságán keresztül választunk le részecskéket, ezzel egy 3D-s struktúrát kialakítva. A filtereken így nagyobb térfogatú részen történik a leválasztás és kisebb mértékben lép fel aggregáció, mint kvarclapok esetében, aminek következtében – ahogy azt az egyes szubsztrátok 12. ábrán bemutatott abszorpciós spektrumán is láthattuk – a leválasztott részecskék közelebb állnak a gömbi nanorészecskékhez. Ez eredményezheti azt, hogy a filterek esetén mért abszorpciós spektrumok az egyedi, gömbi részecskék spektrumához állnak közel, ellentétben a kvarclapon kialakított szubsztrátok spektrumaival. Szemléltetésképpen egy ilyen, az általam is használt filtertípusból kialakított SERS szubsztrát struktúráját mutatja be a 13/b) ábra, míg az

általam is használt körülményekhez hasonló módon, SDG-ben előállított AuAg részecskék a 13/a) ábrán láthatók.



13. ábra: Az általam is használt rendszerben előállított és 920 °C hőkezelésnek alávetett AuAg nanorészecskékől készült TEM felvétel és egyetlen AuAg nanorészecskéről készült HR-TEM felvétel (a), valamint a kísérleteim során használt filterekkel megegyező típusú SERS szubsztrátról készült SEM felvétel (b). Eredeti ábra: a) [16] b) [36]

Ezzel szemben kvarclapok esetében azok felszínére történik a leválasztás, így az ugyanakkora mennyiségű részecske kisebb térfogaton helyezkedik el. Ebben az esetben a felszínen jelentős mértékű aggregáció lép fel, szabálytalan struktúrákat eredményezve az elkészült szubsztráton. Egy ilyen típusú struktúra egy részlete látható a 14.ábrán.



14. ábra: Atomierő-mikroszkóp felvétele ezüst nanostruktúra egy részletéről.

A SERS erősítés kialakulásához legnagyobb részben azok a kis térfogatú ún. *hot-spotok* járulnak hozzá, melyek közelében az elektromos térerősség akár több nagyságrenddel

növekszik. Ezek jellemzően nanocsúcsok vagy nanorések, melyek az általunk használt szubsztrátok esetén jellemzően az aggregálódott felületeken jelennek meg, ahogy az a 14.ábrán is látható. A filterek esetében, ahol nem lép fel jelentős mértékű aggregáció, kisebb mértékben jelennek meg ilyen térrészek, ami magyarázza az ezen szubsztrátok esetén mért alacsonyabb értékű erősítést.

A kvarclapokon kialakított szubsztrátok abszorpciós spektrumai kapcsán érdemes megjegyezni, hogy azokat összevetve a különböző hullámhosszú gerjesztések mellett mért erősítési tényezőkkel, 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 kvarclapokon kialakított struktúrák esetén 780 nm hullámhosszú gerjesztés mellett jóval nagyobbak, függetlenül az alkalmazott nanostruktúra abszorpciós maximumának hullámhosszától. A jelenség az egyes struktúrák sajátosságaival magyarázható. Amint azt a fentiekben bemutattam, valamint a 14.ábrán megfigyelhető, a kvarclapokon kialakított szubsztrátok jelentősen aggregálódott, véletlenszerű orientációjú struktúrák. A felületerősített Raman szórás során tapasztalt erősítéshez a felszínen kialakuló hot-spotok járulnak hozzá a legnagyobb mértékben, ugyanakkor ezek szerepe az abszorpciós spektrum kialakításában 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 [37]. Ez összhangban van további, hasonlóan rendezetlen (pl. kolloid részecskékből előállított) szubsztrátok esetén kapott eredményekkel [37-38].

A filtereken kialakított szubsztrátok szintén rendezetlen, közel gömbi részecskékből álló struktúrák, ahol viszont az aggregáció és ezáltal a *hot-spotok* szerepe kevésbé jelentős, ahogy azt fentebb is részleteztem. Ezen szubsztrátok tulajdonságai a gömbi nanorészecskéket kolloid formájában felhasználó szubsztrátokhoz hasonlítanak. Ilyen típusú SERS szubsztrátok vizsgálatára több példa is fellelhető az irodalomban [22]. A SERS EF hullámhosszfüggését az extinkciós spektrummal összevetve azt találták, hogy az EF maximuma jelentős, nagyságrendileg 150-200 nm-es vöröseltolódást szenved az extinkciós maximumhoz képest [39-41]. Ezzel párhuzamba állítva az általam filtereken előállított szubsztrátokat, az abszorpciós maximumokat 560 nm és 770 nm között várhatjuk, az adott szubsztrát összetételétől függően. A 780 nm hullámhosszú gerjesztés a tiszta réz szubsztrátok erősítésének becsült maximumhelyéhez áll a legközelebb, ugyanakkor a réz inherensen gyenge erősítése és a környezeti hatásokra való rendkívüli érzékenysége miatt még ebben az esetben sem ér el

mérhető intenzitásokat a Raman spektrum. Az aranytartalmú szubsztrátok erősítésének maximumhelye 630 nm és 730 nm közé becsülhető, míg a tiszta ezüst szubsztrátok erősítésének maximuma a 780 nm hullámhosszú gerjesztéstől távolabb, 560 nm és 610 nm között várható. Ezzel összhangban az aranytartalmú szubsztrátokon mértük a legnagyobb erősítési tényezőket, a legnagyobb érték pedig a tiszta aranyhoz tartozott. Az abszorpciós spektrum alapján hasonlóan magas értéket várhatunk az arany-réz ötvözet részecskékből álló szubsztráttól, azonban ez a réztartalom miatt a tiszta arany és az arany-ezüst szubsztrátoknál kisebb értékű erősítést mutat. Szintén az anyagi minőséggel magyarázható, hogy bár a tiszta ezüst szubsztrátok esetén becsült abszorpciós maximum áll a legtávolabb a használt gerjesztés hullámhosszától, mégis nem elhanyagolható erősségű Raman jelet sikerült mérni a szubsztrát felhasználásával.

A tiszta ezüst szubsztrátok erősítésének maximuma 560 nm és 610 nm között várható, ami látszólag ellentmond az 532 nm-es gerjesztés mellett tapasztalt nem mérhető Raman spektrumnak, ugyanakkor úgy véljük, hogy ennek magyarázata az analit tulajdonságaiban keresendő. A filterekre jellemző, viszonylag alacsony összerősítés miatt ugyanis jelentősebb szerepet kap az analit oldat fluoreszcens tulajdonsága. A SERS mérések során rodamin-6G oldatát használtuk fel, mely egy fluoreszcens festék. Ennek abszorpciós maximuma 530 nm-nél található, így az 532 nm-es gerjesztés esetén a számunkra hasznos, ugyanakkor ezen hordozó esetén alacsony értékű Raman-jel mellett jelentős mértékű flureszcencia is fellép. Ebben az esetben a Raman- és a fluoreszcens jel arány nem ért el elég magas értéket ahhoz, hogy detektálható Raman spektrumot láthassunk, ezáltal a SERS-erősítés hullámhosszfüggésének vizsgálatára sem nyílt mód.

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, majd a részecskéket kvarclapokra, optikai szálakra és filterekre leválasztva változatos SERS szubsztrátokat alakítottam ki. Igazoltam a nanostruktúrák SERS aktivitását, valamint a kvarclapokon kialakított struktúrák esetén meghatároztam a különböző leválasztási idők mellett készített szubsztrátok erősítési tényezőit. Ez utóbbi mérések alapján a leválasztási időt 10 percben rögzítve állítottam elő különböző SERS szubsztrátokat.

Vizsgáltam az eltérő összetételű, különböző hordozókon kialakított SERS szubsztrátok erősítési tényezőit. Az egyes hordozók közül a legnagyobb erősítési tényezők kvarclapokon kialakított szubsztrátok esetén voltak mérhetők. A különböző összetételű részecskék felhasználásával elérhető erősítéseket összevetve kvarclapokon, illetve optikai szálakon a tiszta ezüst szubsztrátokon érhető el a legnagyobb értékű erősítések. Ezzel szemben a filtereken kialakított struktúrák esetén a tiszta arany részecskék felhasználásával készített szubsztráton volt mérhető a legnagyobb értékű erősítési tényező.

Kvarclapok és filterek esetében két különböző hullámhosszúságú gerjesztés mellett is meghatároztam az erősítési tényezőket. Az egyes összetételekre eltérő értékű erősítéseket kaptam a két esetben, kvarclapokon 780 nm hullámhosszú gerjesztés esetén 2-3 nagyságrenddel magasabb értékű erősítések voltak mérhetők, mint 532 nm esetén. Filtereken csak a 780 nm hullámhosszú gerjesztés esetén volt mérhető a Raman spektrum. A vizsgált szubsztrátok közül a tiszta ezüst nanorészecskék felhasználásával kvarclapokon előállított szubsztráton, 780 nm hullámhosszú gerjesztés mellett volt mérhető a legnagyobb erősítési tényező, ennek értéke $8,8 \cdot 10^4$.

A kapott eredmények értelmezéséhez felvettük a kvarclapokon és filtereken készített szubsztrátok abszorpciós spektrumait. A különböző hordozókon készített szubsztrátok abszorpciós spektrumaiban megfigyelhető különbségeket a különböző szubsztrátokon megfigyelhető aggregáció eltérő mértékével magyaráztam. Az abszorpciós spektrum függvényében vizsgáltam a két különböző hullámhosszú gerjesztés esetén kapott erősítési tényezőket. Az aggregáció és ezáltal hot-spot dominált kvarclapokon nem látszott egyértelmű összefüggés az abszorpciós spektrum és az erősítés hullámhosszfüggése között, ami a szubsztrát rendezetlen voltával magyarázható. Filterek esetén, melyeken a leválasztott részecskék közel gömb alakúak és nem lép fel jelentős mértékű aggregáció, megfigyelhető korreláció az abszorpciós spektrum és az erősítési tényező értékei közt.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőmnek, Dr. Kohut Attilának mindazt a segítséget, amit a kísérleti munkám elvégzése során kaptam, valamint a dolgozat megírásában nyújtott segítséget. Köszönet illeti 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] Smith, E., & Dent, G. (2019). Modern Raman Spectroscopy. *Modern Raman Spectroscopy*.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Paudel, A., Rajjada, D., & Rantanen, J. (2015). Raman spectroscopy in pharmaceutical product design. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 89, 3–20.
- [6] Lane, L. A., Qian, X., & Nie, S. (2015). SERS Nanoparticles in Medicine: From Label-Free Detection to Spectroscopic Tagging. *Chemical Reviews*, 115(19), 10489–10529.
- [7] Stoddart, P. R., & White, D. J. (2009). Optical fibre SERS sensors. In *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (Vol. 394, Issue 7, pp. 1761–1774). Springer.
- [8] Chen, Z., Dai, Z., Chen, N., Liu, S., Pang, F., Lu, B., & Wang, T. (2014). Gold nanoparticles-modified tapered fiber nanoprobe for remote SERS detection. *IEEE Photonics Technology Letters*, 26(8), 777–780. <https://doi.org/10.1109/LPT.2014.2306134>
- [9] Zhang, D., Pu, H., Huang, L., & Sun, D. W. (2021). Advances in flexible surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates for nondestructive food detection: Fundamentals and recent applications. *Trends in Food Science & Technology*, 109, 690–701.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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).

- [16] 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.
- [17] Le Ru, E. C., & Etchegoin, P. G. (2009). Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Elsevier.
- [18] Singh, R. (2002). C. V. Raman and the Discovery of the Raman Effect. *Physics in Perspective*, 4(4)
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] Mosier-Boss, P. A. (2017). Review of SERS substrates for chemical sensing. *Nanomaterials*, 7(6)
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] Thota, S., Wang, Y., & Zhao, J. (2018). Colloidal Au–Cu alloy nanoparticles: synthesis, optical properties and applications. *Materials Chemistry Frontiers*, 2(6), 1074–1089.
- [28] 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.
- [29] 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.

- [30] 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.
- [31] 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)
- [32] 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.
- [33] Pfeiffer, T. v., Feng, J., & Schmidt-Ott, A. (2014). New developments in spark production of nanoparticles. *Advanced Powder Technology*, 25(1), 56–70.
- [34] 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).
- [35] 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.
- [36] Sun et al
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] le Ru, E. C., Dalley, M., & Etchegoin, P. G. (2006). Plasmon resonances of silver colloids studied by surface enhanced Raman spectroscopy. *Current Applied Physics*, 6(3), 411–414.
- [40] Weber, V., Feis, A., Gellini, C., Pilot, R., Salvi, P. R., & Signorini, R. (2014). Far- and near-field properties of gold nanoshells studied by photoacoustic and surface-enhanced Raman spectroscopies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(33), 21190–21197.
- [41] Feilchenfeld, H., & Siiman, O. (1986). Surface Raman excitation and enhancement profiles for chromate, molybdate, and tungstate on colloidal silver. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(10), 2163–2168.

Nyilatkozat

NYILATKOZAT

Alulírott Horváth Viktória Fizika MSc szakos hallgató (Neptun-azonosító: GY6G5Z) az *Egy- és kétkomponensű nanostruktúrák szikra plazma-alapú kialakítása különböző hordozókon felületerősített Raman spektroszkópiai mérésekhez* című szakdolgozat szerzője fegyelmi felelősségem teljes tudatában kijelentem, hogy a dolgozatom önálló munkám eredménye, saját szellemi termékem, abban a hivatkozások és idézések általános szabályait következetesen alkalmaztam, mások által írt részeket a megfelelő idézés nélkül nem használtam fel.

Szeged, 2022.05.14.