

Felület erősített Raman szórás vizsgálata fém nanorészecske alapú hordozókon

TDK dolgozat

Kóródi Zoltán

Fizika Bsc III.évfolyam



Témavezető:

Dr. Csarnovics István

egyetemi docens

Pál Petra

Doktorandusz

Debreceni Egyetem

Természettudományi és Technológiai Kar

Kísérleti Fizika Tanszék

Tartalomjegyzék

Rövidítések.....	4
1. Bevezetés.....	5
2. Elméleti áttekintés	7
2.1. Plazmonika	7
2.1.1. Plazmonok kialakulása	7
2.1.2. Felületi plazmonok (SP)	9
2.1.3. Lokális felületi plazmon rezonancia (LSPR)	11
2.1.4. LSPR és SPR összehasonlítása	13
2.1.5. Plazmon rezonancia alapú detektorok	13
2.2. Raman spektroszkópia alapjai	16
2.2.1. Raman szórás.....	16
2.2.2. Erősítési módszerek: SERS és TERS	18
2.3. Nanorészecskék előállítása.....	20
2.3.1. Top-down és Bottom up módszerek megkülönböztetése	20
2.3.2. A leggyakrabban használt nanorészecske előállítási folyamatok.....	21
2.3.3. Ívkisülés módján történő szintézis	24
3. Kísérleti módszertan	27
3.1. A vizsgált fém nanorészecskék előállításának módszere	27
3.2. A vizsgált minták paraméterei	29
3.3. A minták morfológiai paramétereinek és összetételének vizsgálata.....	30
3.4. A minták optikai paramétereinek vizsgálata	31
3.5. Raman mikroszkóppal végzett mérések	34

4. Mérési eredmények	37
<i>4.1. SEM, EDX és AFM eredmények.....</i>	<i>37</i>
<i>4.2. Optikai mérések eredményei.....</i>	<i>40</i>
<i>4.3. Raman mikroszkópiai mérések eredményei.....</i>	<i>43</i>
5. Összefoglalás	56
6. Köszönetnyilvánítás	57
7. Irodalomjegyzék.....	58

Rövidítések

EM — Elektromágneses

SP — Surface Plasmon – Felületi Plazmon

SPR — Surface Plasmon Resonance – Felületi Plazmon Rezonancia

LSP — Localized Surface Plasmon – Lokalizált Felületi Plazmon

LSPR — Localized Surface Plasmon Resonance – Lokalizált Felületi Plazmon Rezonancia

SERS — Surface Enhanced Raman Spectroscopy – Felület erősített Raman spektroszkópia

TERS — Tip Enhanced Raman Spectroscopy – Túerősített Raman spektroszkópia

REF — Referencia

T — Áteresztőképesség

A — Elnyelés

a.u. — arbitrary unit – tetszőlegesen megválasztott egység

NP — nanoparticle - nanorészecske

R6G — Rodamin 6G

SEM — Scanning Electron Microscope – Pásztázó elektronmikroszkóp

AFM — Atomic Force Microscopy – Atom-erő mikroszkóp

CCD — Charge Coupled Device – Töltés csatolt detektor

PVD — Physical Vapor Deposition – Fizikai rétegleválasztás

CVD — Chemical Vapor Deposition – Kémiai rétegleválasztás

I — Intenzitás

E — Erősítés

1.Bevezetés

A gyártástechnológia egyik régóta fennálló célja, hogy az eszközöket minél kisebb, minél kompaktabb formában állítsa elő. Ez a feladat nem csupán kényelmi, hanem komoly tudományos okok miatt tár kihívásokat a szakemberek elé a mai napig. Az előző században megjelenő számítástechnika, a tudományos áttörések sorát hozta magával, majd a technológia fejlődésével értünk el odáig, hogy manapság körül vesznek bennünket az apró, integrált áramkörök. A méretek csökkentése nem csak a tudományos fejlődés, hanem az előbb említett számítási teljesítmény növelése és az árak csökkentése miatt is fontos, mivel egy elérhető termék az átlagemberek életét is megváltoztathatja.

A technológia fejlődés odáig vezetett, hogy a rendelkezésre álló eszközeinkkel, már képesek vagyunk az anyagokat akár atomi szinten alakítani. Atomi mérettartományban gondolkodva az elmúlt évtized egy új technológiai iránya született meg, a nanotechnológia. A 100 nm körüli méretekben már nanotechnológiáról beszélünk. Ezen szint alatt viszont új kihívások, de egyben új lehetőségek is elénk tárulnak. Az anyag méretéből adódó felület/térfogat arány megváltozásával és kvantummechanikai hatások megjelenésével, a nanorészecskék környezetükkel a klasszikus fizikai megfigyelésektől eltérő reakciókba lépnek. Ezen új kölcsönhatások feltérképezése és felhasználása a nanotechnológia fő célja.

Munkám során az arany, ezüst és arany/ezüst nanorészecskék felület erősített Raman szórásra gyakorolt hatását vizsgáltam. Ezt a jelenséget röviden SERS-nek (Surface Enhanced Raman-scattering) nevezik. Közismert tény, hogy a Raman spektroszkópia egy széles körben elterjedt, hatékony módszer molekulák kötősszerkezetének vizsgálatára. Az egyik nagy hátránya, hogy a fény-anyag kölcsönhatás hatáskeresztmetszete, tehát a mérés során keletkező jel erőssége nagyon kicsi. A jelerősítés egyik módja a SERS effektus, amellyel növelhető a Raman kölcsönhatás mértéke, ezáltal a hatékonysága is. A SERS lényege, hogy a vizsgálni kívánt mintát, molekulát egy nanoméretű, strukturált, vagy érdesített fém felületre adszorbeáljuk, és egy adott hullámhosszúságú, monokromatikus fényforrással, vagyis lézerrel gerjesztjük, a fém felületén kialakuló lokalizált felületi plazmon rezonancia (LSPR) hatására, a Raman jelek intenzitása nagyságrendekkel megnő. Az effektus erőssége függ a nanorészecskék paramétereitől (anyagának összetétele, méret, alak, felületi lefedettség), a gerjesztő lézer hullámhosszától, illetve a vizsgált analit molekulától is. A nanorészecskék alkalmazásával olyan érzékelők fejlesztésére van mód,

amellyel igen kis mennyiségű anyag, kvalitatív vagy akár kvantitatív meghatározására is lehetőség nyílik.

A dolgozatomhoz tiszta, Au és Ag, illetve különböző összetételű Au-Ag mintákat vizsgálom meg, különböző hullámhosszúságú gerjesztő lézerek és analit koncentrációk mellett. A feladatom része a SERS erősítési faktor (EF) értékeinek meghatározása, azok összevetése a minták paramétereivel. Végül, az eredmények alapján megbecsülöm az optimális mérési paramétereket, illetve kiválasztom a legjobb paraméterekkel rendelkező hordozót.

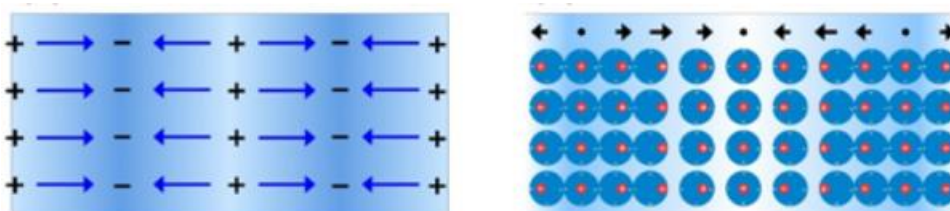
2. Elméleti áttekintés

2.1. Plazmonika

2.1.1. Plazmonok kialakulása

A plazmonika az elektrodinamikából (Maxwell egyenletekből) kiindulva, elméleti téren komoly alapokkal és levezetésekkel rendelkezik, viszont ebben a munkában pontos számítások nem szerepelnek. Számunkra, a fizikai jelenségek megértéséhez fontosabbak az elért eredmények és a kialakított modellek mögötti gondolatok megértése [1].

A plazmon definícióját a fémek vezetési elektronjaira felírt szabad elektron modellből kiindulva kaphatjuk meg. Külső tér hatására ezen mozgásra képes elektronok által keltett töltéssűrűség megváltozhat, az ionrácstól eltolódva dipólusok alakulhatnak ki. Változó elektromágneses tér változó töltéssűrűséget kelt és az anyag vezetési elektronjai által létrehozott térben hullámok alakulhatnak ki (**1. ábra**). A plazmonokat ezen töltéssűrűségben létrejövő oszcillációk kvantumainak hívjuk [2].



1. ábra: A töltés sűrűség hullámok kialakulása az anyagban. [3]

A fény, vagy bármilyen elektromágneses hullám terjedése és reakciója egy adott fémbe a plazmonok kialakulása alapján egy viszonylag egyszerű modellben megmagyarázható. Az anyag főbb optikai tulajdonságai, mint például a reflektivitás és az elnyelési együttható frekvencia függése levezethető a törésmutató és a relatív dielektromos állandó kapcsolatát felhasználva.

$$\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon_r}; \text{ ahol } \varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1)$$

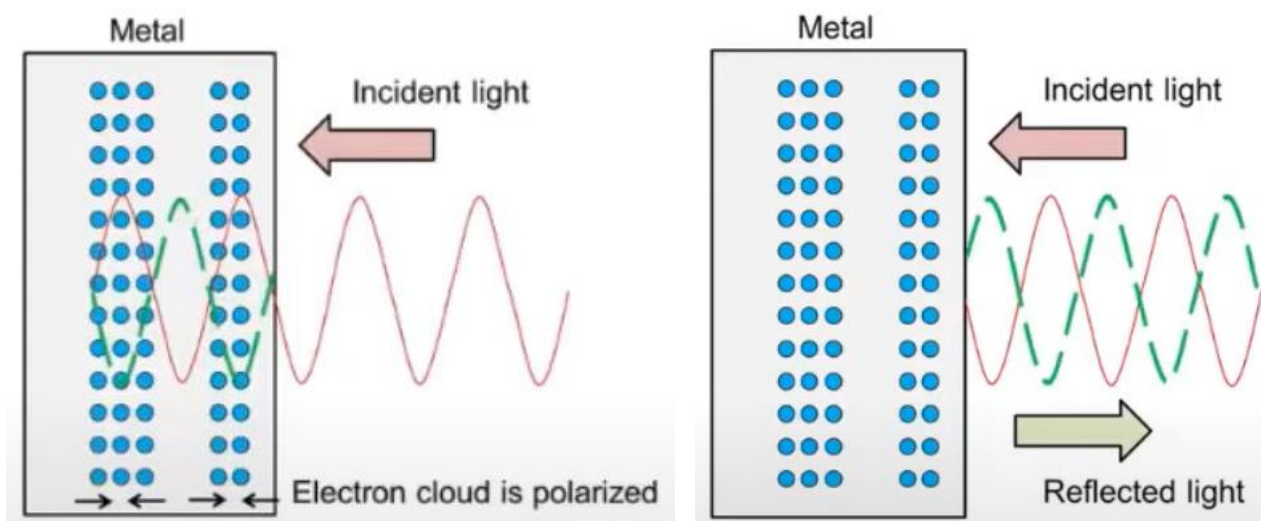
Ahol, n a törésmutatót, ε_r a relatív dielektromos állandót, ω a körfrekvenciát, γ az elektron átlagos repülési úthosszána reciprokát jelöli, ($\mu_r = 1$).

Amiben ω_p a plazmon frekvencia értéke:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 N}{m \epsilon_0}} \quad (2)$$

Ahol e az elektron töltése, m az effektív tömege N a töltéssűrűség [4].

Az anyag viselkedését a beérkező fény frekvenciájának és a plazmon frekvenciához viszonyított értéke határozza meg, ami a plazmonokon alapuló modellben a következőképpen jelenik meg. Nagy frekvenciás esetekben ($\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$), de még a plazmon frekvencia alatti elektromágneses hullámokra, a fém teljes reflexiót mutat. Ezen jelenség az az úgynevezett "screening" (**2. ábra**), amikor is az anyagban a fénnel ellentétes töltéssűrűség hullámok, azaz plazmonok alakulnak ki. Ezek nagyon rövid távolságon belül kioltják a fémbe érkező elektromágneses hullámokat, és az oszcilláló töltések által keltett hullámok elhagyják az anyagot, mint visszaverődés jelennek meg. (Ezt a jelenséget akár már felületi plazmonként is kezelhetjük.) A plazmon frekvencia értéke felett beérkező hullámokra a vezetési elektronok nem tudnak elég gyorsan reagálni, így jelentős mértékű töltéssűrűség-hullám nem jelenik meg az anyagban. Reakció híján a fény az anyagon nagyobb mértékű abszorpció nélkül halad keresztül.



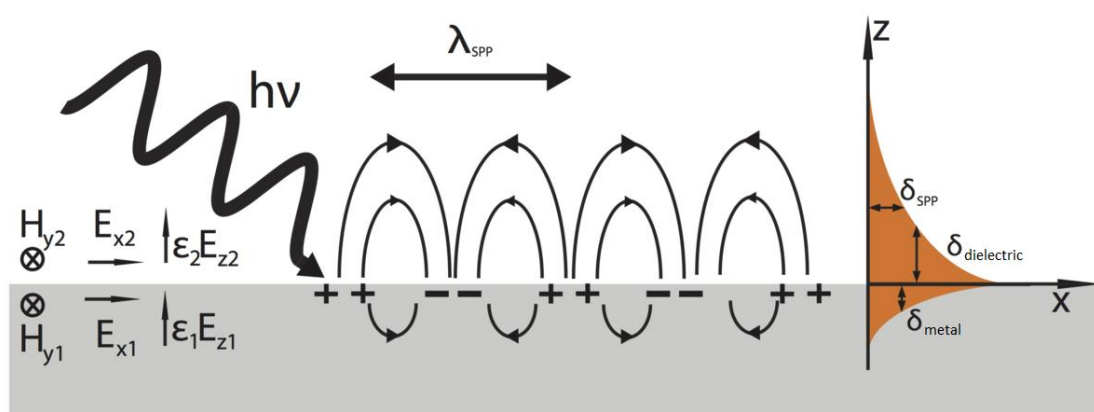
2. ábra: Nagyfrekvenciás EM tér hatására bekövetkező screening effektus a fémekben [5]

A legtöbb fémben ω_p az UV tartományban található, így a látható fényre szinte teljesen reflektívek. Kivétel például az arany, aminek jellegzetes színét a látható tartományon belüli hullámok egy részének elnyelése adja.

2.1.2. Felületi plazmonok

Mivel a fémek többségében a látható tartományba eső elektromágneses hullámok az anyagba hatolva nagyon rövid távolságon belül exponenciálisan elhalnak, ezért a fény által keltett plazmonoknak csak a felületen van lehetőségük létrejönni. A kialakuló töltéssűrűség hullámok viszont nem kötöttek annak gerjesztési pontjaihoz és a felületen terjedve a hatás viszonylag nagy felületi kiterjedést vehet fel (**3. ábra**). (Nem úgy, mint a lokalizált esetben, ahol a nanorészecskék elektronfelhőinek oszcillációja alakítja ki a plazmonokat, így az kiterjedésében korlátozva van.) [6]

A felületi plazmonok kialakulásának viszont nem csak a fény hullámhosszára, hanem az anyagra vonatkozó feltételei is vannak. A pontos levezetést továbbra is a Maxwell egyenletek és az elektrodinamikai határfeltételek felhasználásával kaphatjuk meg. A legfontosabb, hogy a jelenség csak fém és dielektrikum határa mentén jöhet létre, akkor, ha a felületen a dielektromos állandó valós tagja előjelet vált. A gerjesztés hatására a felület két oldalán kialakul az elektromágneses hullám az oszcilláló vezetési elektronok kapcsán, amelynek intenzitása a térfogatába hatolva mindkét oldalon exponenciálisan csökken.



3. ábra: Felületi plazmon polarizáció kialakulása fém és dielektrikum mentén és a térerősség grafikus megjelenítése [7].

A hatás a fémbe $\sim 1 - 10 \text{ nm}$ -es, míg a dielektrikumba $\sim 100 - 1000 \text{ nm}$ -es mélységig jelenik meg. A hullám a felület mentén $\mu\text{m} - \text{mm}$ -es távolságokig is terjedhet, ha azt megfelelő frekvencián gerjesztjük. Ezen paraméterek azért jelentősek, mert megadják, hogy a felületi plazmonoktól mekkora távolságban helyezhetünk el analitikus elemeket amelyek változása befolyásolja a kialakult SP és SPR-át. Ezáltal a jelenség detektálásra és detektorok kialakítására alkalmassá válik.

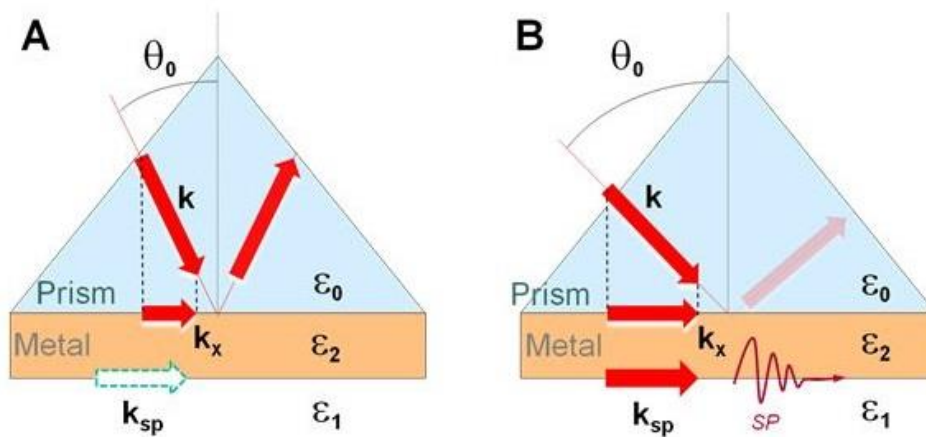
Ha a plazmont lézer segítségével hozzuk létre, megfigyelhető, hogy megfelelő gerjesztési frekvencián (hullámhosszon), amelynek pontos értékét az anyagi minőség befolyásolja, a fény hatására kialakuló plazmon az intenzitásában jelentős ugrást mutat.

$$\omega_{SPP} = \frac{\omega_P}{\sqrt{1+\epsilon_{diel}}} ; k_{SPP} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_{metal}\epsilon_{diel}}{\epsilon_{metal}+\epsilon_{diel}}} \quad (3)$$

A felületi plazmon rezonancia frekvencia (ω_p) és hullámszám (k) feltétele

Ezen értéken a fém reflektivitásában egy csúcshézag csökkenés tapasztalható, az elnyelt fényből származó energia fogja fedezni a plazmon rezonancia kialakulását.

Megnö a töltéssűrűség hullám által létrehozott elektromos tér nagysága, és ennek hatására a távolság is melyre kiterjedve az még érzékelhető. Ennek magyarázata, hogy az elektromágneses hullám egy bizonyos frekvencián megegyezik az általa létrehozott plazmon polarizációs frekvenciájával. Ezen az értéken a legnagyobb az anyagban a fény energiájának elnyelése, így ezen az értéken gerjesztődik legjobban a kialakuló felületi hullám. A felületi plazmon rezonancia (SPR) kialakulásának viszont nem csak ez a feltétele, egyszerű megvilágítással nem hozható létre. A beérkező fotonoknak ugyanis megfelelő lendülettel kell rendelkeznie, hogy azok energiájukat átadhassák. Ennek érdekében különböző optikai eszközöket alkalmaznak, mint például prizmát vagy rácsot. A prizma megváltoztatja a beérkező foton lendületének a vetületét, így téve eleget a lendületmegmaradási feltételnek. Ezt azt elrendezést a **4. ábra** szemlélteti.

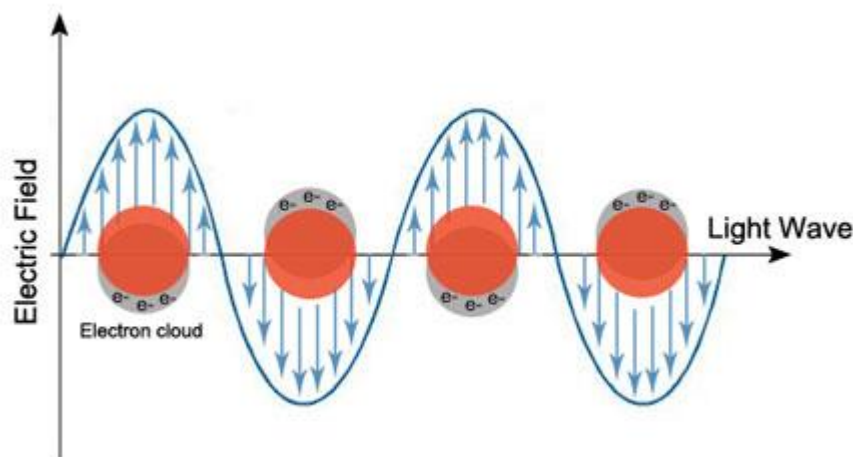


4. ábra: Prizma segítségével létrehozott felületi plazmon rezonancia [8].

Mivel a levegőből beérkező fotonok lendülete minden esetben kisebb, mint a felületi plazmonok lendülete, ezért külön eljárásokat alkalmazunk annak érdekében, hogy a lendületmegmaradás fennálljon és a SP gerjesztés létrejöhessen. Például egy nagyobb törésmutatójú prizmat helyezve a felületre, a fémbe érkező fotonok lendülete megnövelhető, teljesítve az SPR gerjesztésének feltételét. Így a különböző törésmutatójú anyagokat felhasználva megváltoztathatjuk a rezonancia kialakulásának frekvenciáját. A prizma alkalmazásának külön előnye lehet, hogy a rezonancia feltételt egy beesési szög feltétellé alakítja. Ezek alapján a reflektált fényt vizsgálva abban egy adott szög körül kiugróan nagy elnyelési értéket figyelhetünk meg. Ezen szög érték mellett jelenik meg a rezonancia, amely során a beérkező fény energiájából jóval nagyobb mennyiség elnyelődik mint általában.

2.1.3. Lokális felületi plazmon rezonancia (LSPR)

Közelítőleg 100 nm körüli fém részecskék esetén, ahol a gerjesztő fény hullámhossza már összemérhető azon térfogat paramétereivel, amiben a plazmonok kialakulnak, jelentős változásokat figyelhetünk meg. A rendszer mérete miatt az elektromágneses hullám az atomcsoport körüli elektronfelhő gerjesztésével alakítja ki a töltéseloszlás hullámokat, tehát a plazmonokat (5. ábra). Az így kialakuló plazmonok kötöttek a rendszer geometriájához és nem képesek terjedni az anyag felületén, másszóval lokálisak [9].



5. ábra: Egy külső elektromos tér hatása a fém nanorészecskék delokalizált elektronfelhőjére, LSPR kialakulása [10].

A legegyszerűbb eset a felhő és a rögzített iontörzs között kialakuló dipólus oszcilláció. A rendszer geometriája meghatározza, hogy benne milyen hullámok jöhetnek létre, így a nanorészecske alakjától függően annak közelében különböző terek képződhetnek. A rezonancia frekvencián a részecskék körül hatalmas elektromos terek alakulnak ki. Ennek értéke eltolódik a helyi környezet dielektromos állandójának változásával [11].

$$\omega_{LSPR} = \frac{\omega_P}{\sqrt{1+2\varepsilon_{diel}}} \quad (4)$$

A lokális felületi plazmon rezonancia értéke gömb nanorészecskéket feltételezve.

Ezen jelenségek nagyon jól megfigyelhetők az arany nanorészecskék vizsgálata során. Különböző méretű Au részecskék rezonanciájának frekvencia függése akár szabad szemmel is megfigyelhető. Az oldatban lévő részecskék méretének csökkentésével változik a nagymértékben elnyelt, így a kismértékben reflektált fény hullámhossza, ami az egész oldat színének megváltozását idézi elő. Ezt jól szemlélteti a **6. ábrán** bemutatott különböző nagyságú arany nanorészecskék oldata.



6. ábra: Különböző nagyságú arany nanorészecskék kolloid oldata [12]

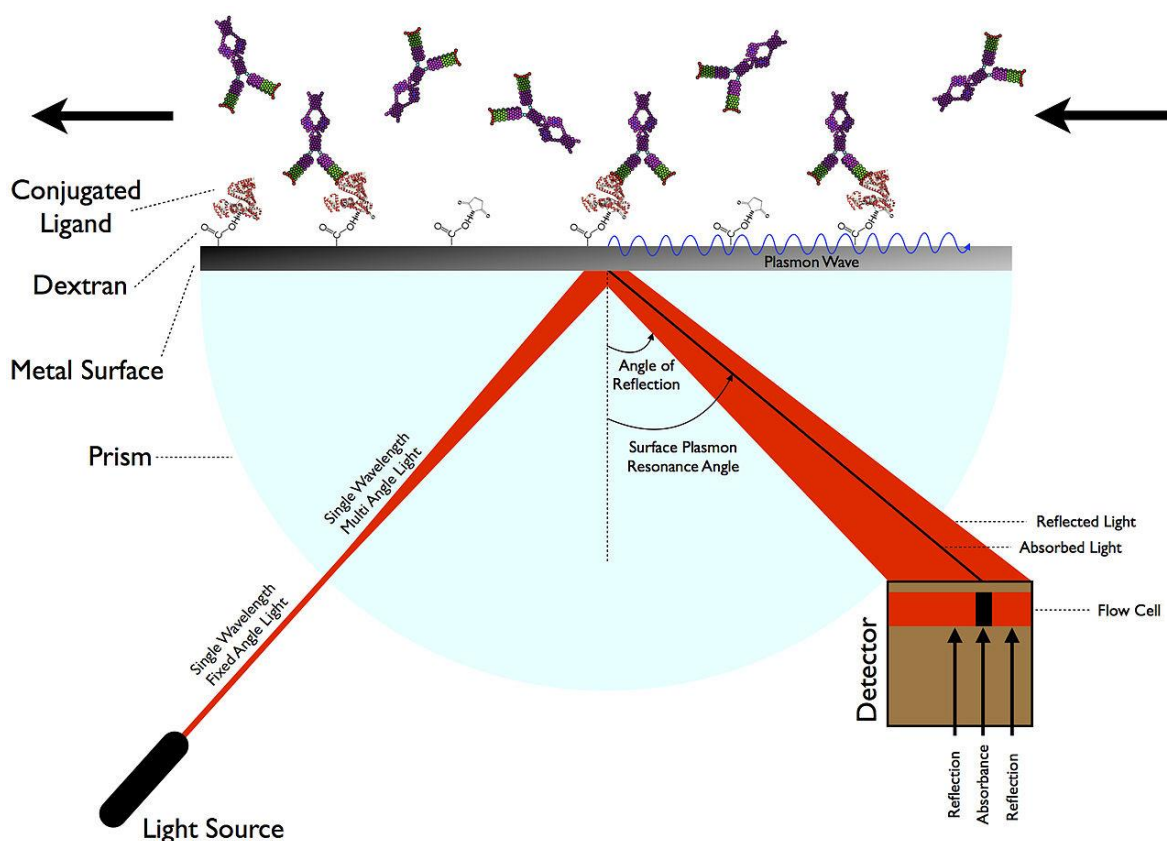
A mérések során azért használunk legtöbbször aranyat vagy ezüstöt, mert ezen anyagok felületi plazmon rezonanciafrekvenciája a látható fény tartományba esik, ami alkalmazás szempontjából előnyös tulajdonságokkal jár. Ezen a frekvencián gerjesztve a nanorészecskét nagymértékű lesz a fotonokból származó energia elnyelés, így a kialakuló tér nagysága is, míg a többi esetben a beérkező fény nagy része csak szóródni fog az anyagról.

2.1.4. LSPR és SPR összehasonlítása

Az SPR és LSPR jelensége is a fénynek fém felületével vett kölcsönhatásából jön létre. Mindkettőben töltéssűrűség-hullámok, azaz plazmonok alakulnak ki. SPR létrejöttéhez a beérkező fénynek frekvencia és momentum követelményeket kell teljesítsen, ennek eléréséhez pedig megfelelő optikai eszközök szükségesek. Ezzel ellentétben a LSPR létrehozása sokkal egyszerűbb. Az impulzusfeltétel elhagyásával, csupán egy fehér fényforrásra és egy detektorra van szükségünk, hogy megállapítsuk a rezonancia mely frekvencián jön létre. Megjegyzendő viszont, hogy megfelelő nanorészecskéket hordozó felület előállítása sokkal nehezebb. Jelentős különbség adódik még a két módszer között felhasználás tekintetében. Az SPR során keletkező plazmontér sokkal nagyobb, a felülettől távolabban jelenik meg, mint LSPR esetén ($\sim 200 - 1000 \text{ nm}$). Bár elmondható, hogy ezzel a felülettől messzebb lévő behatások is megfigyelhetők a rendszerben, nekünk általában nem ez a célunk. A mérések pontosságát elősegíti, hogy LSPR esetén a részecskékben létrejövő elektromos tér csupán $\sim 10 - 40 \text{ nm}$ -es távolságra hat a felülettől. Ez esetben ugyanis a plazmon rezonancia feltételek változása, és az így kapott jel, csupán a rendszerhez legközelebb eső molekuláknak tulajdonítható és nem zavarhatnak be a felülettől távolabb megjelenő anyagok vagy molekulák. Ez LSPR így, egy sokkal pontosabb mérést tesz lehetővé, mint ami SPR-val elérhető [13] [14].

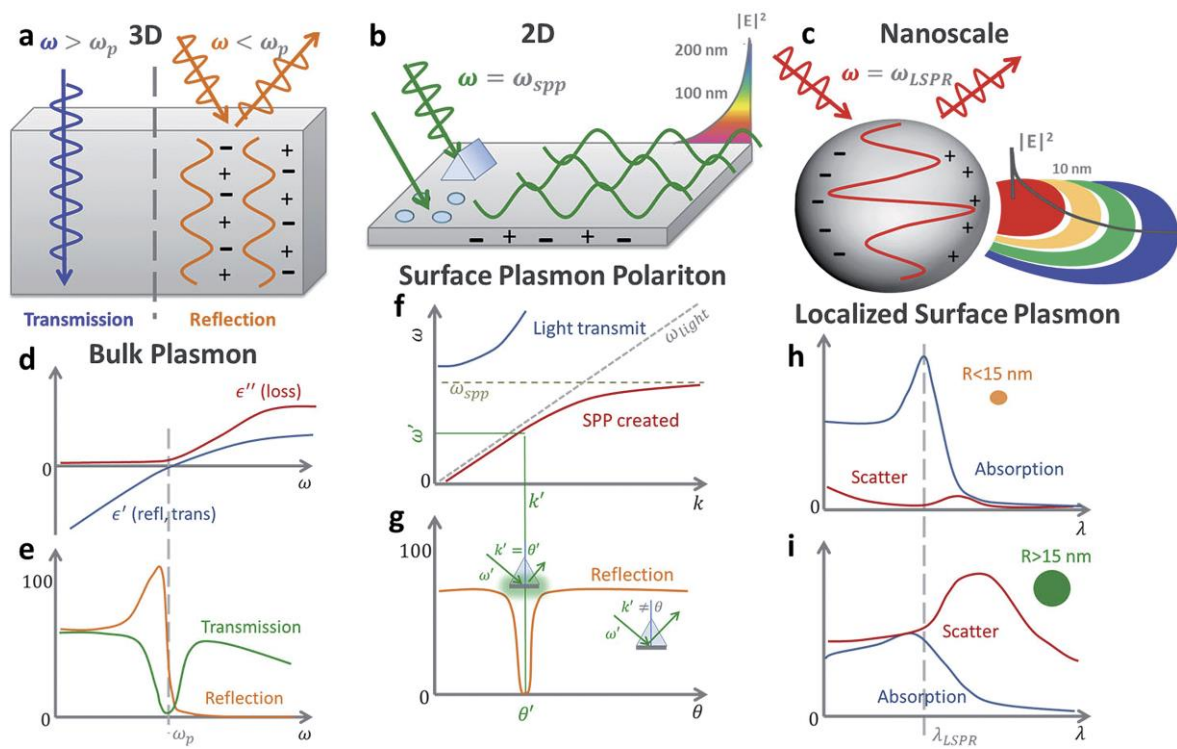
2.1.5. Plazmon rezonancia alapú detektorok

Egy gyakran látott felhasználása az (L)SPR technológiának a bioszenzorokban jelenik meg. Különböző biomolekuláris folyamatok vizsgálatára egy vékony (Au, Ag) fémréteghez az analitot megkötni képes molekulákat kapcsolunk. A fém felület közelében megkötött analit befolyásolja a kialakuló felületi plazmonokat aminek hatására megváltoznak a rezonancia kialakulásának paraméterei. Az egyszerűség kedvéért a folyamatot a Kretschmann konfigurációban tanulmányozzuk, amely a **7. ábrán** látható [15].



7. ábra: A Kretschmann konfiguráció egy sematikus ábrája [16].

Ebben az elrendezésben a fény egy prizmán keresztül jut el a fémfelületig, ahonnan visszaverődve érkezik meg a detektorba. Az impulzusfeltétel teljesülése esetén, a rezonancia egy meghatározott beesési szögben alakul ki, ami a prizmából kilépve a detektorba ugyan azon szögbe esik. Mivel itt az anyag nagymértékben elnyeli a fényt, ezért a reflektív intenzitás - szög grafikonon a plazmon rezonancia egy hirtelen és nagy esésként jelenik meg. Az analit megkötődése a felületen a rezonancia szög megváltozásával, és így a $R - \theta$ görbében lévő csúcs eltolódásával jár (8.ábra). Ezen egyszerű elv alapján megvizsgálhatjuk a molekulák közötti kötődési folyamatok kinetikáját. Analitot folytatva a rendszer felületét megfigyelhetjük azok megkötésének, majd disszociációjának időfüggését úgy, hogy a felületi kötések telítettségét a rezonancia csúcs eltolódásának mértékével jellemezhetjük. Ez alapján felrajzolhatjuk a kötési folyamatok időbeli lezajlását, amiből annak kinetikájára vonatkozó állandókat határozhatunk meg [17].



8.ábra: Összefoglaló ábra a felületi plazmonokról. [18]

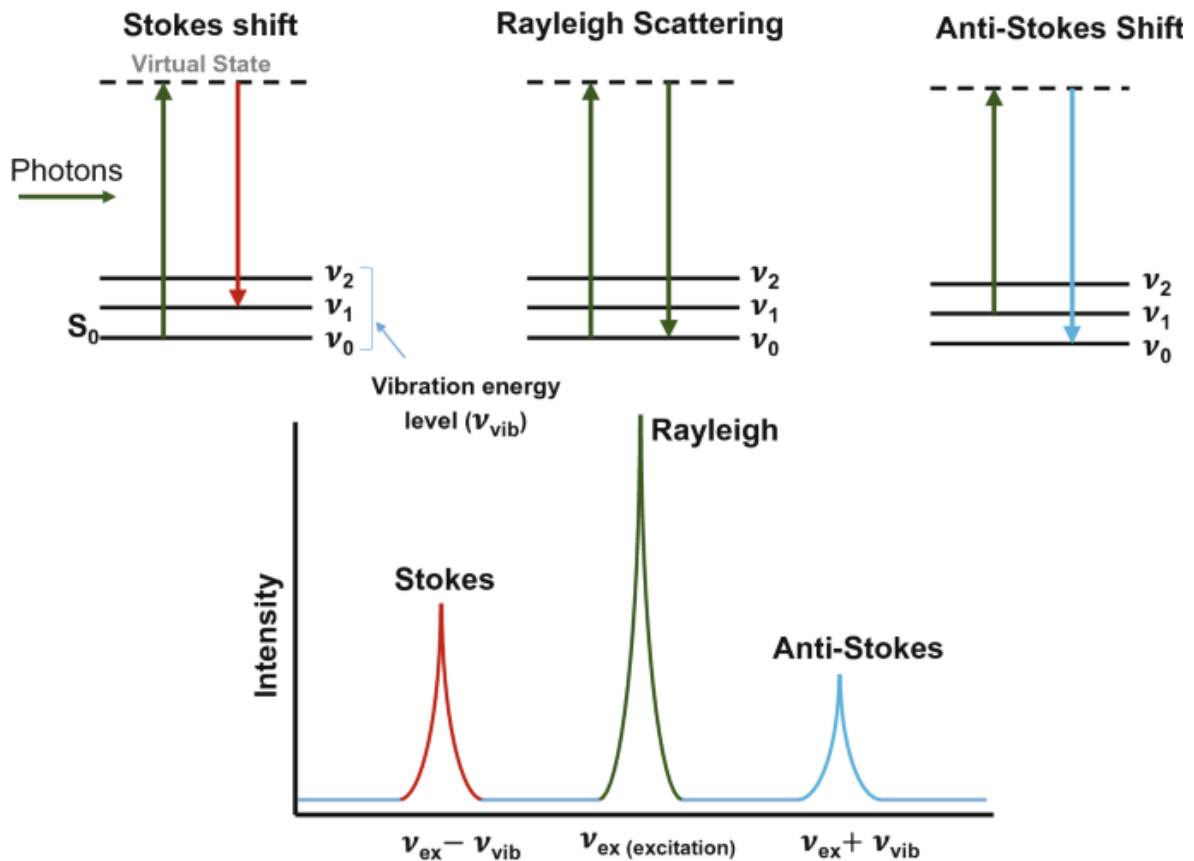
2.2. Raman spektroszkópia alapjai

A molekulákban megjelenő, az elektronok energiájához tartozó vibrációs és rotációs vonalak az adott anyagot egyed módon jellemzik, így ezen vonalak energiaszintjeinek meghatározásával a vizsgált minta beazonosítható. A kihívás az, hogy a vibrációs szintek közötti értékek kicsik, a velük megegyező energiájú fotonok az infravörös tartományba esnek. Az infravörös spektroszkópai vizsgálatok helyett viszont, sokkal egyszerűbb és elérhetőbb a Raman szóráson alapuló spektroszkópai módszer [19].

2.2.1 Raman szórás

A Raman spektroszkópia lényege, hogy a látható tartományba eső fotonokkal virtuális állapotra gerjesztett elektronok nem feltétlenül ugyan arra a vibrációs energia vonalra érkeznek vissza a legerjesztődés során, mint amiről kiindultak. Ezt a jelenséget felhasználva, -ami ritkábban előforduló-, a ki- és beérkező fotonok energiakülönbségét megmérve, kiszámolhatjuk a vibrációs energiaszintek értékeit [20].

A fotonok rugalmatlan ütközése során energiájuk, így frekvenciájuk is megváltozik. Azt az esetet, amikor az ütközés után a foton frekvenciája kisebb lesz Stokes szórásnak, ha viszont a foton frekvenciája nagyobb lesz, Anti-Stokes szórásnak nevezzük. Ezen átmeneteket a **9. ábra** mutatja be. Mivel normál körülmények között, vibrációs energia tekintetében az alapállapotban lévő elektronok száma nagyobb, mint a vibrációban gerjesztett elektronoké, ezért a foton számára energia leadással járó szóródás, a Stokes eset, valószínűbb. Ez nagyobb intenzitás értékeket jelent, így általában a Stokes szórás során kilépő fotonokkal számolunk [21].



9. ábra: A rugalmasan, illetve rugalmatlanul (Stokes és anti-Stokes) szórt fotonok energiaátmenetei [22].

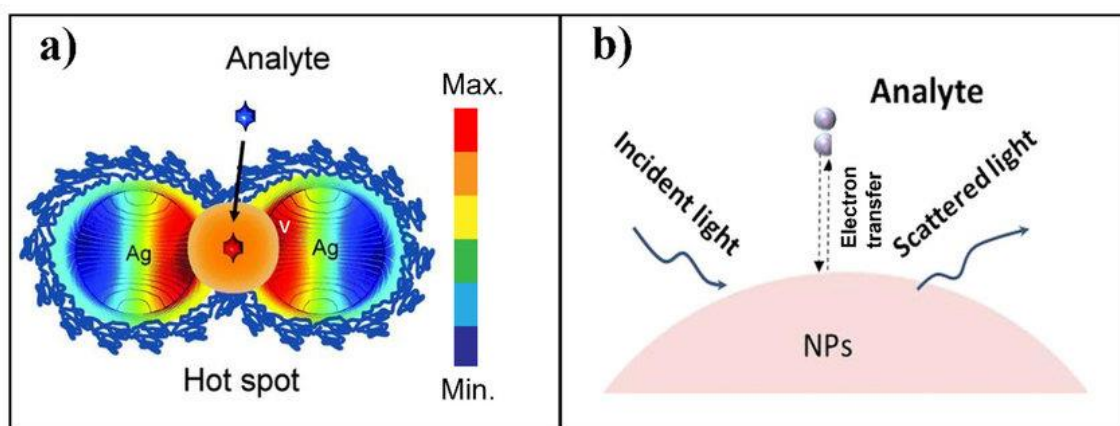
Az eddig tárgyalt esetekben az elektron az energiájától egyenes úton, egy foton leadásával szabadult meg, de ezen kívül több legerjesztődési folyamat is létezik. Fluoreszcencia során például az elektron a felvett energiájának egy részétől például vibráció relaxációval szabadul meg. Mivel a fluoreszcencia jelensége a Raman szóráshoz viszonyítva gyakori, így a Stokes oldalon a vizsgálandó fotonokhoz közeli frekvenciájú nagy intenzitású sávok jelenhetnek meg a mért spektrumban. A fluoreszcencia jelenségét csökkenteni lehet, ha a mérések során használt lézer hullámhosszát növeljük. Ezzel viszont drasztikusan csökkentjük a Raman szórás effektív mértékét, azaz a hasznos jel intenzitását. Bár a modern eszközökben számos módszer használatos a zavaró jelek elnyomására és elválasztására, valamilyen erősítési folyamatot mindenképpen érdemes alkalmazni, hogy megfelelően kiemelt spektrumot kapjunk [23] [24].

2.2.2. Erősítési módszerek: SERS és TERS

A Raman spektroszkópia hátránya, hogy a beérkező, szóródott fotonoknak is csak egy nagyon kis része fog rugalmatlanul szóródni. Tovább romlik a helyzet, ha az analitból csak kis mennyiség áll rendelkezésre vagy eleve kis koncentrációjú anyag kimutatása a cél. Az így kapott kis intenzitású jelek miatt a vizsgálni kívánt minta azonosítása korlátozott [25].

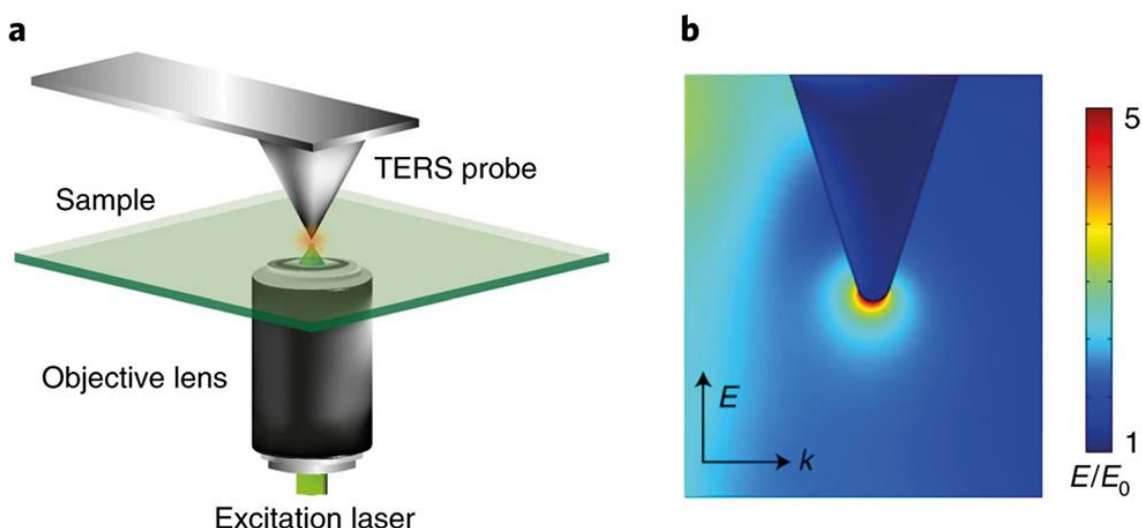
Így nagy áttörést jelentett a felület erősített Raman-szórás (SERS) felfedezése. Egy SERS mérés során a vizsgált anyagot plazmonikus fém nanorészecskékre (legtöbb esetben arany vagy ezüst) adszorbeáljuk, vagy fém nanorészecskéket tartalmazó kolloid oldatba keverjük. Ennek hatására a Raman csúcsok intenzitása sokszorosán megnő és jól definiált csúcsokat kapunk [26].

Mint már említettük, a mérés során beérkező elektromágneses hullám egy erős lokális elektromos teret hoz létre. A keletkező dipólusok a rá ható fénnel ellentétes oszcillációba kezdenek, létrehozva egy saját elektromágneses hullámot. Az így generált fény intenzitása a részecskék körül kialakuló nagy, lokális tér hatására az eredetinek sokszorosa lesz. A Raman spektroszkópiás eljárásban keletkezett szórt fény ezen elven lokális plazmonokat alakít ki a nanorészecskék felületén, és a vizsgálandó, rugalmatlanul szórt fény erősségét így többszörösiére növelhetjük. A legnagyobb erősítés természetesen a plazmon rezonanciához megfelelő hullámhosszúságú beeső fény esetén érhető el (LSPR). Bár a kapott erősítést legjobban a kialakult elektromágneses tér befolyásolja, a jelenség mögött a plazmonokon kívül más hatások is állnak (**10. ábra**) Például a fém nanorészecskék és a vizsgált anyag molekulái között kialakuló kémiai kötések, továbbá az eltorzuló elektron szerkezet hatásai. A SERS alkalmazása az alábbi esetekben lehet nagyon hasznos: alacsony Raman hatékonyságú anyagok, nagyon kis koncentráció értékek vagy kis, akár mikroszkopikus mennyiségű minták esetén [27] [28].



10. ábra: A SERS elektromágneses térből (a) és kémiai kölcsönhatásból (b) származó erősítése [29].

Egy másik hasonló elven működő vizsgálati módszer a TERS (Tip-enhanced Raman spectroscopy). A SERS-hez hasonlóan ez a módszer is lokalizált plazmonokat használ $\sim nm$ -es spektroszkópos mérésekhez. Az atomerő mikroszkóphoz hasonlóan, a mintához egy nm-es nagyságú tűt "érintenek". A megvilágító lézer hatására csak a tű végpontja körüli kis tartományban fog az erősítésre használt EM tér kialakulni. A Raman vizsgálat során a lokális felületi plazmonok erősítő jellege csak ezen tű körüli apró anyagrészre hat, így nagyon kis felbontással végezhetünk pontos anyagmeghatározást Raman mikroszkóppal.



11. ábra: A Tip Enhanced Raman Spectroscopy (TERS) mérés sematikus elrendezése (a) és a mérés során kialakuló, kis hatástérfogató elektromágneses tér (b) [30].

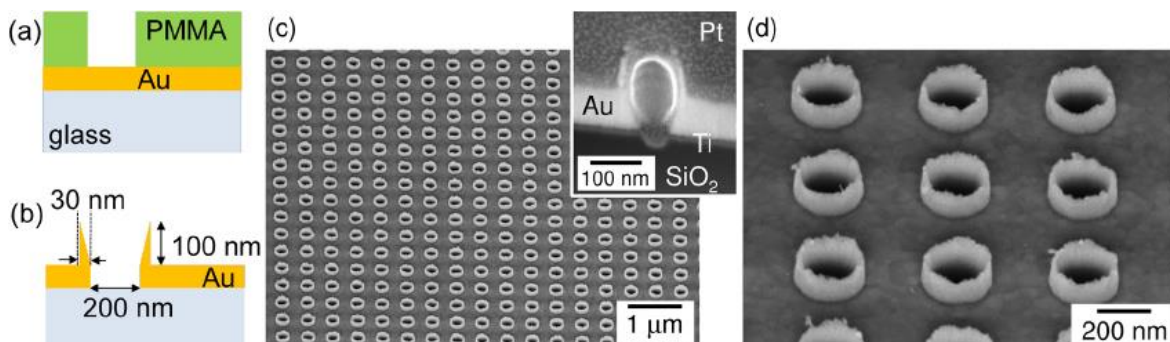
2.3. Nanorészecskék előállítása

Az eddig leírtak tartalmazzák a használatos detektálási módszerek elméleti háttérét. Bennük közös pont, hogy a fizikai jelenségek létrejöttéhez fém nanorészecskékre van szükségünk. Tekintve, hogy a szakdolgozat egyik fő célja, hogy megvizsgáljuk, hogy a különbözőösszetételű nanoszerkezetek milyen hatással vannak az erősítésre, érdemes áttekinteni ezek előállítási módszereit.

2.3.1 Top-down és Bottom up módszerek megkülönböztetése

Nanorészecskék előfordulnak a mindennapjainkban. A légszennyezés részeként keletkeznek vulkánkitöréskor vagy akár a diesel motorokban, de rengeteg szintetikus előállított nanorészecske található fogyasztói termékekben, például naptejben, dezodorokban, mosószerekben, autógumikban vagy különféle gyógyszerekben. Nanorészecskéket előállíthatunk nagyobb, tömbi anyag lebontásával vagy kis részecskékből (atomokból) valamilyen szabályos összeállítási folyamat során. Amikor viszont egy eltervezett gyártási folyamatról beszélünk, akkor az előállítás módjától függően megkülönböztetünk Top-Down és Bottom-Up előállítási módokat [31] [32].

A Top-down módszer során egységes, ömlesztett anyagból indulunk ki és jelentős mechanikai, termikus vagy kémiai energia árán törjük az anyagot kisebb, nano méretű részekre. Ez a módszer általában nagyüzemi gyártási folyamatokban jelenik meg, mivel nagymennyiségű előállításra képes, de maga a folyamat kevésbé szabályozható a Bottom-up módszerhez képest. Ennek hatására a létrehozott részecskék mérete és alakja egy nagyobb tartományon belül változhat, és precíziós előállításra kevésbé használt. Természetesen rengeteg eltérő nanorészecske előállítási folyamat esik a top-down kategóriába. A fejlettebb eljárások közé tartozik például a maratás (**12. ábra**) vagy a litográfiának különböző változatai.



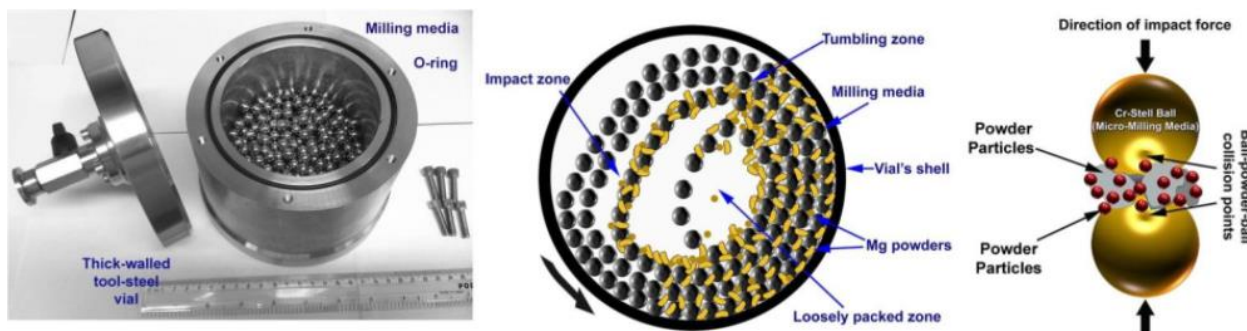
12. ábra: Marási eljárás lépései (a,b), és a maratott felület SEM képe (c,d) [33].

Ezen módszerek az anyag felületén szabályos mintázatok kialakítására adnak lehetőséget a nano-skálán. Kiválóan alkalmazható összekötött struktúrák, mint az integrált áramkörök készítéshez. Ezzel szemben a durvább előállítási folyamatok közé tartozik például az őrlés, az anyag kémiai vegyszerekkel való oldása vagy az anyag magas hőmérsékleteken való szétválasztása.

A Bottom-up megközelítésben egyéni atomok és molekulák felhasználásával és összekapcsolásával építünk nanostruktúrákat. Ezen kategóriába eső módszerekkel szabályos, akár atomi pontossággal megegyező részecskék alakíthatók ki. Az esetek többségében ezek periodikus folyamatok, így a kialakult szerkezetek szabályos kristályrácsokban jönnek létre. A Bottom-up módszerek közül a két leggyakrabban használt eljárás a kémiai és fizikai gőzfázisú leválasztás, CVD és PVD. Ezek mellett a bottom up folyamatok közé tartozik még a folyadék fázisú leválasztás, mint a sol-gel módszer, hidrolízis, pirolízis, az aerosol módszer, vagy akár az Ostwald-érés.

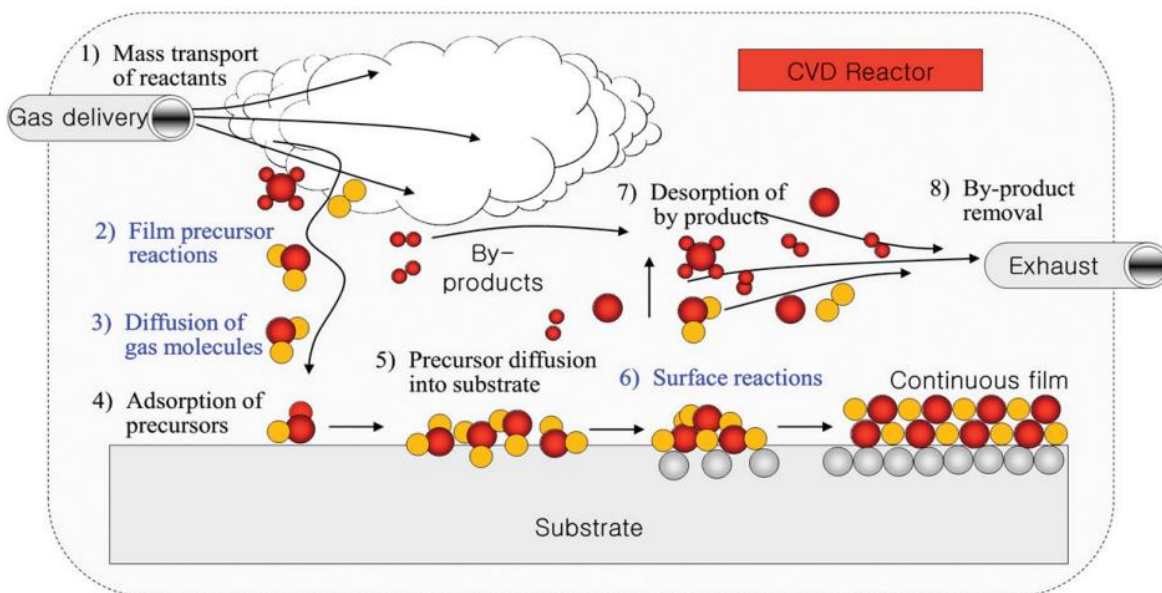
2.3.2. A leggyakrabban használt nanorészecske előállítási folyamatok

Őrlés során, amit a **13. ábra** mutat be, mechanikai erők kifejtésével próbáljuk feltörni az anyagot. Ez a módszer leggyakrabban olyan fém nanorészecskék előállítására használatos, ahol a pontos méret és alak nem számít. A porlasztó eszköz általában nagy energiájú wolfrám vagy acél golyókat tartalmaz, amelyek mozgása során feltörik a közéjük helyezett anyagot. Számolni kell azzal, hogy az őrlő közeg szennyezheti a terméket. Az őrlési folyamatot a legtöbb esetben termikus vagy kémiai úton, hozzáadott vegyszerekkel is elősegítik.

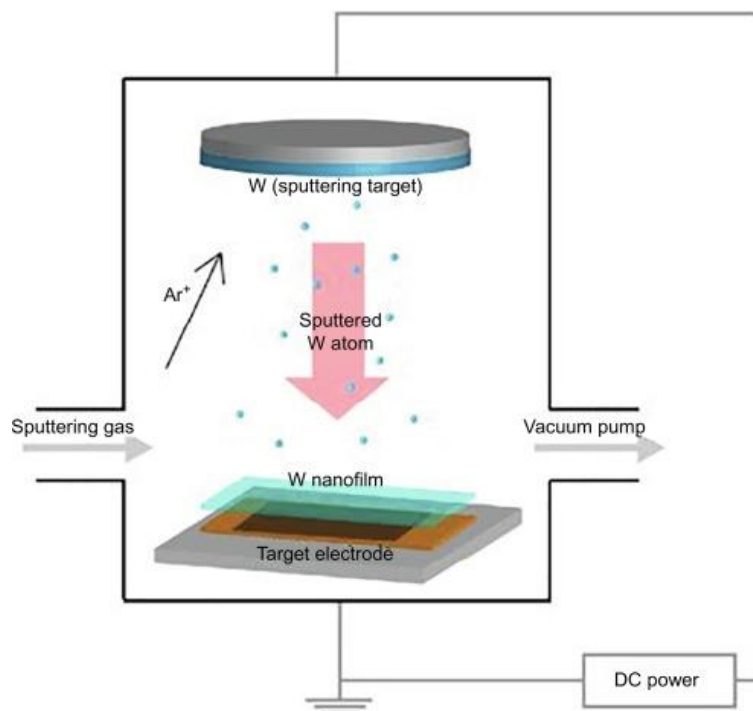


13. ábra: Az őrlési folyamat során használt eszközök. [34]

Gőz fázisú leválasztás során (**14. ábra** és **15. ábra**) a nanorészecskék és vékonyrétegek a kívánt anyag gáz fázisból való kiválásával keletkeznek. Az előállítási folyamatokat itt a gőz fázis létrehozásának módszerei szerint különböztetjük meg. Szabad részecskéket kelthetünk szabad lángban, plazma kisüléssel, lézeres gerjesztéssel, vagy magas hőfokon vett gőzöléssel. Annak érdekében, hogy a kivált részecskék a mintát elérjék és arra lerakódhassanak, az előállítási folyamat során azt vákuumban kell tartani. A keletkező szabad atomokat gyakran ionizálják vagy azok eleve ionizált formában jönnek létre. Ekkor egy ellentétesen töltött célfelülettel szabályozhatóvá válik a kiválás [35].

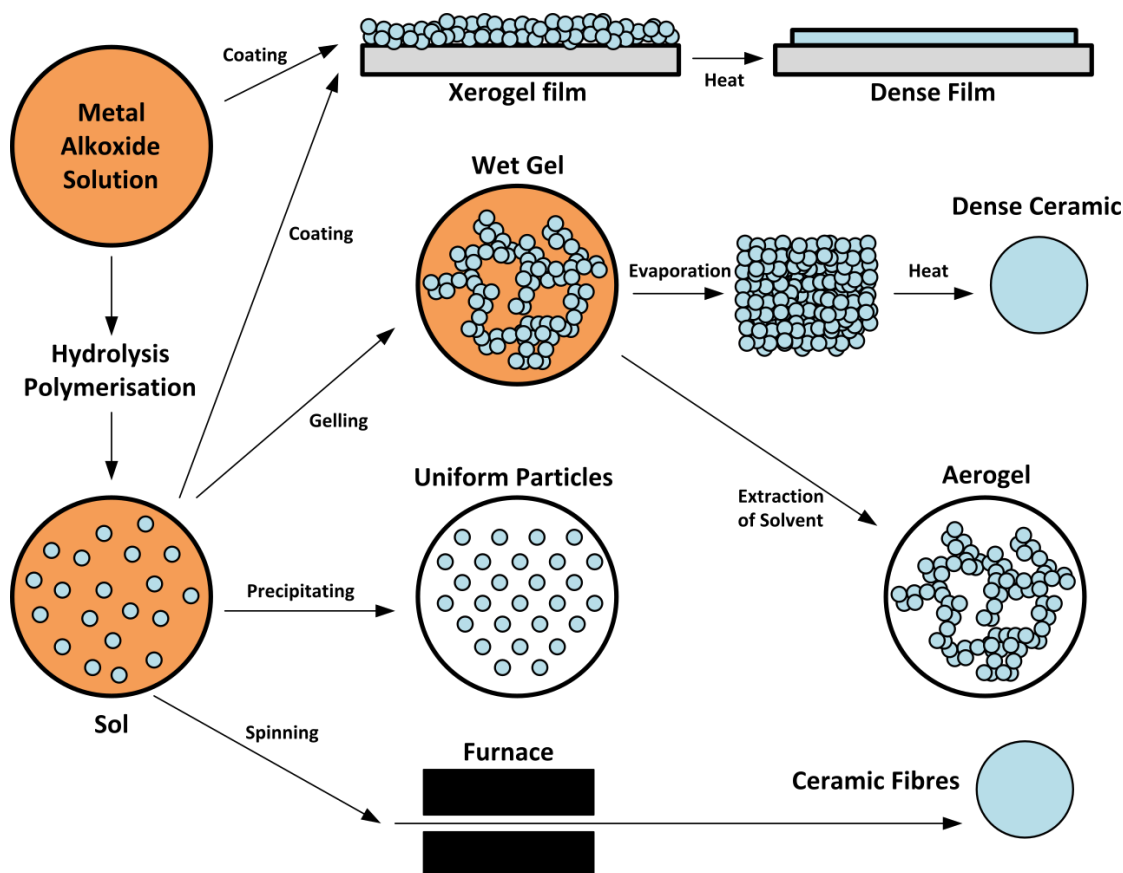


14. ábra: A kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD) folyamata [36].



15. ábra: Egy fizikai gőzfázisú leválasztó (PVD) működése [37].

A csapadék képzéses módszerben az előállításához használt anyagot kémiai reakciók során felbontjuk és feloldjuk, majd a kolloid oldatból szárítási és kikristályosodási folyamatokon keresztül állítjuk elő a nanorészecskéket. Ettől a Sol-gel folyamat annyiban tér el, hogy először egy kétfázisú rendszert alakítunk ki, ahol a szilárd fázis egyedüli részecskéktől kezdve összefüggő polimer hálózatokon át bármilyen formában megjelenhet (**16. ábra**). Ezt az állapotot az oldószer folyamatos eltávolításával érhetjük el, ami történhet ülepedéssel vagy centrifugálással is. Az ez után következő szárítási folyamatot már befolyásolja az előállítani kívánt rendszer típusa. A módszer egyik nagy előnye, hogy szerves minták készítésére is használható.

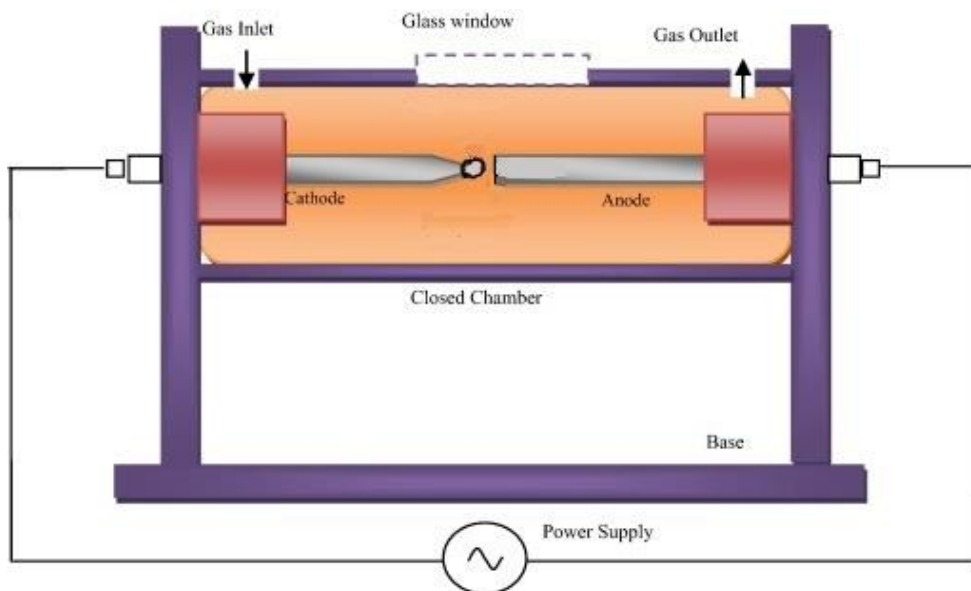


16. ábra: A sol-gel módszer során alkalmazott eljárások [38].

2.3.3. Ívkisülés módján történő szintézis

Nagyobb részletességgel foglalkozunk a nanorészecskék ívkisüléssel való előállításával, mivel a mérések során az általunk vizsgált mintákat is ilyen módszerekkel állítottuk elő. Az ívkisülésen alapuló gyártási folyamat kísérleti elrendezését három eltérő módon is megvalósíthatjuk. A hagyományos elrendezésben a kiválasztott fémből két vékony drótot készítünk, majd ezeket egymáshoz közel helyezzük el. Ezen két fémszál adja majd az anód és katód pontokat, amelyek között az ívkisülés bekövetkezik. Nagyfeszültséget kötve a rendszerre, az elektródák ionizálják a körülöttük található anyagot (legyen az gáz vagy folyadék), jól vezető plazmát hozva létre, amelyben az ívkisülés megtörténhet. A folyamat során a hőmérséklet több 1000 °C-ot is elérhet, aminek hatására a vezeték egy része elpárolog, így a körülvevő közegben fém részecskék jelennek meg [39] [40].

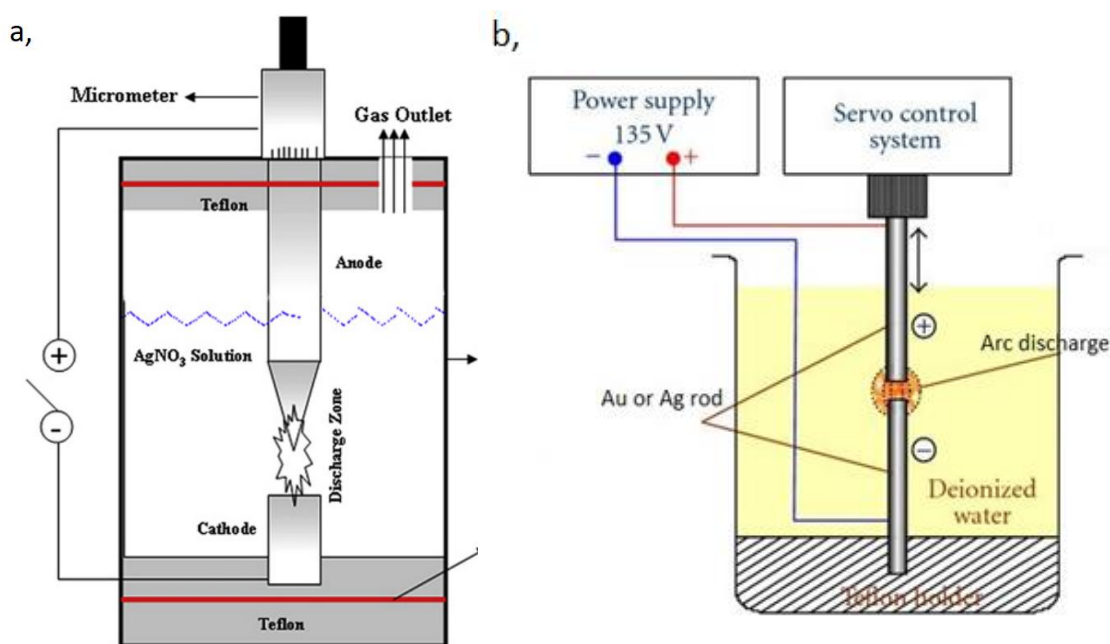
Az elektródák gyakran könnyű vákuumban vagy inert gázrendszerben találhatók (17. ábra). Ilyenkor az ívkisülés hatására egy zárt térben fém gőz jelenik meg amely a fizikai gőzfázisú leválasztásokhoz hasonlóan kiválik egy jelen lévő felületre, ezzel fém nanorészecskékből álló vékonyréteget hozva létre.



17. ábra: Egy ívkisülési kamra sematikus ábrája [41].

Egy viszonylag új módszerben, hogy az ívkisülés során kapott nanorészecskék nem közvetlenül az elektródából lépnek ki, hanem az azt körülvevő közeg ionizációjából jönnek létre (18a. ábra). Egy elvégzett kísérletben ezüst kolloid oldatot állítottak elő $AgNO_3$ oldatból titánium elektródák közötti ívkisülést felhasználva. Az $AgNO_3$ ionizációjával először Ag^+ ionokat állítottak elő a kisülési zónában található nagyenergiájú elektronok, majd ezek álltak össze ezüst nanorészecskékké az oldatban. A titánium elektróda a magas olvadáspontja és inaktív természete miatt lett kiválasztva, így az oldatban megjelenő Ti szennyezés minimális. Ezüst elektródák használata az Ag nanorészecskék szintézisére egy Top-down módszer, amely során sokkal szélesebb eloszlású részecskeméretet kapunk. Ezzel szemben az $AgNO_3$ ívkisülésben való redukálása Ag^+ -ionokká, majd nanorészecskékké egy Bottom-up eljárás, amely sokkal kisebb méreteloszláshoz vezet. Továbbá, ezzel a módszerrel átlagosan kisebb részecskeméreteket értek el, mint korábbi ívkisülési kísérletek során.

Egy másik lehetőség, az elektródák folyadék közegbe való helyezése (**18b. ábra**), amely esetben a kiváló fém részecskék oldat formájában jelennek meg. Ezzel a módszerrel a kémiai eljárásokhoz hasonló kolloid oldatokat hozhatunk létre olcsóbban, vegyszerek használata nélkül. A keletkező oldat koncentrációja az ívkisülés időtartamával és egyéb paramétereivel szabályozható. A nanorészecskék kolloid oldatból való kiválasztására ugyanazok a leválasztási módszerek használhatóak mint a folyadék fázisból történő leválasztásra ilyen módszer például a kicsapódás. Ez a folyamat pár héten belül magától is lejátszódik, így, ha oldott állapotban akarjuk tartani a nanorészecskéket, stabilizátorok hozzáadása szükséges [42] [43].



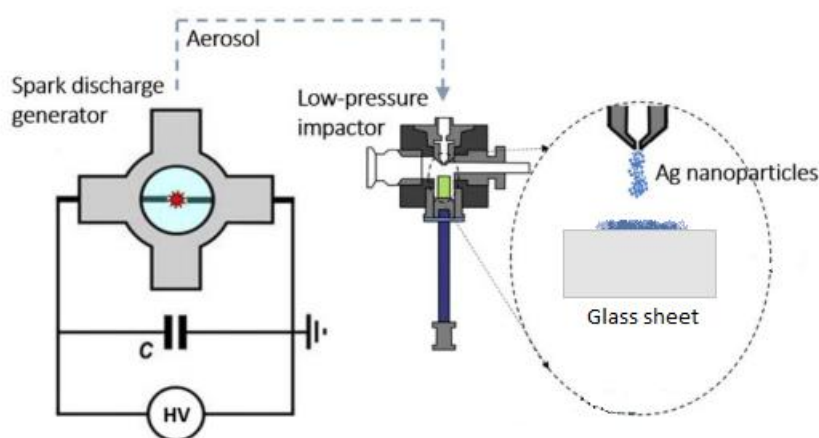
18. ábra: Ezüst kolloid oldat előállítása ívkisülés alapú AgNO_3 oldat ionizációjával történő (a) [44] és Ag elektródás eljárással (b) [45].

3. Kísérleti módszertan

3.1. A vizsgált fém nanorészecskék előállításának módszere

A mérések során vizsgált minták ívkisülés módszer segítségével állították elő Dr. Kohut Attila és munkatársai, akik a Szegedi Tudományegyetem, Nano és mikromegmunkálás Kutatócsoportjában dolgoznak [46] [47].

Az ívkisüléses nanorészecske (NP) generátorban több μs hosszú, nagy áram és feszültség értékekkel rendelkező kisüléseket hozunk létre két egymáshoz közeli elektróda között, miközben a rendszeren keresztül egy hordozó gázt áramoltatunk. A folyamat során az elektróda anyagából kiváló részecskék gáz fázisban jelennek meg, majd nukleáció, kondenzáció és koaguláció útján nanorészecskék alakulnak ki. A minták üveglapra történő leválasztása egy alacsony nyomású impaktorban történt. A folyamatot a **19. ábra** mutatja be.



19. ábra: A minták előállításának egy sematikus ábrája [46].

Az előállítási módszer egyik nagy előnye, hogy többelemű, különböző összetételű nanorészecskék létrehozására is alkalmas, ha különböző anyagi összetételű vagy többelemű elektródákat használunk. A mi esetünkben az eltérő tömegszázalékú arany-ezüst részecskéket nagy tisztaságú Au (99.9%, Goodfellow Cambridge Ltd.), Ag (99.9%, Goodfellow Cambridge Ltd.) illetve Au/Ag ötvözetű (50/50 m/m%, 99.95%, ChemPUR GmbH.) elektródák felcserélésével érték el a kutatók. Mivel ívkisülés során az anyagi keveredés atomi szinten történik, így egyszerű ömlesztett fém elektródák felhasználásával is képesek vagyunk a többelemű NP-k létrehozására.

A mintákban megjelenő Au/Ag összetétel változtatásával befolyásolhatjuk a végtermékek plazmon csúcsának helyzetét és ezzel potenciálisan az elérhető felület erősített Raman szórás erősítésének nagyságát is, a különböző analitok esetében. Ennek elérése érdekében kell változtatni az ívkisülésben használt elektródákat, amik kombinációja alapján a **20. ábrán** található táblázatban szereplő arany és ezüst tömegszázalék arányok érhetőek el.

	Nominal composition and initial polarity of the electrodes		Average measured concentration of Ag in the generated NPs [m/m%]
	Anode	Cathode	
Au-Au	Au 100	Au 100	0*
Ag-Au	Ag 100	Au 100	17.7 ± 0.2
Au-Ag	Au 100	Ag 100	23.1 ± 1.0
AuAg-AuAg	Au 50/Ag 50	Au 50/Ag 50	44.6 ± 5.0
Ag-AuAg	Ag 100	Au 50/Ag 50	67.5 ± 4.4
Ag-Ag	Ag 100	Ag 100	100*

* Nominal value.

20. ábra: Az ívkisülésben előállított nanorészecskék átlagos elemi összetétele, a különböző elektróda konfigurációk mellett [47].

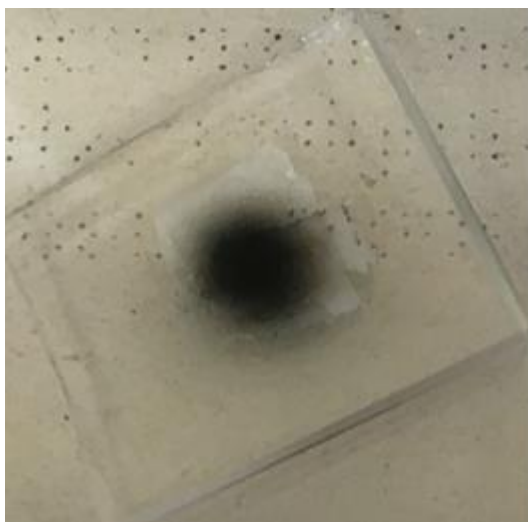
Mint ahogy azt a fenti táblázatból is láthatjuk, mindössze 3 eltérő elektróda 6 féle kombinációjával a teljes összetételi tartomány egyenletesen lefedhető. A nagyobb Au tartalom irányába vett eltérés az arany ívkisülés hatására történő könnyebb kiválásának köszönhető az ezüsthöz viszonyítva. Továbbá szintén ezen jelenség miatt a különböző elektróda kombinációk mellett egységnyi idő alatt kiváló részecskék száma különböző lenne, de a minták előállítása során ezt változó idejű leválasztással korrigálták, ami nagyjából azonos mennyiségű részecskeszámhoz vezetett az eltérő minták esetén is.

3.2. A vizsgált minták paraméterei

Összesen 10 darab mintával dolgoztam, 5 különböző típusú mintából 2-2 darab. A megegyező típusú minták azonos körülmények között voltak előállítva, így ezeknek megegyező paraméterekkel kell rendelkezniük. A minták azonosságára irányuló mérést azok áteresztőképességének vizsgálata során végeztem, és elvártam, hogy az azonos minták közel megegyező plazmon csúccsal rendelkezzenek. Ezen mérések során a mintákat még egyénileg megkülönböztettem (a, b sorozat), arany-ezüst eloszlásukat számozással jelölve. Mivel a minták megfelelőek voltak, a SERS mérések során ezeket az **1. táblázatnak** megfelelően közös jelöléssel láttam el (M1-M5).

Minta jelölése	Minta típusa	Ag (m/m%)
M1	Au-Au	0
M2	Au-Ag	21,1
M3	AuAg-AuAg	44,6
M4	Ag-AuAg	67,5
M5	Ag-Ag	100

1. táblázat: A különböző típusú minták jelölései.



21. ábra: Az M2 típusú minta fényképe.

3.3. A minták morfológiai paramétereinek és összetételének vizsgálata

A mintákat egyrészt Pásztázó Elektronmikroszkóp (Scanning Electron Microscope – SEM) segítségével vizsgáltuk meg. A pásztázó elektronmikroszkóp egy nagyított képet létrehozó műszer, ami mikroszkopikus információt ad az elem méretéről. Az elektronforrása egy elektronágyú, ami LaB₆ -ból készült izokatóddal rendelkezik. Az eszköznagyítása 5-6 nagyságrendben is változtatható, körülbelül a 10-szerestől a 1000000-szoros nagyításig. A felbontása 1 nanométer és 20 nanométer közé eshet. Az említett mikroszkóp segítségével fém nanorészecskék felülete vizsgálható. A minták felületi morfológiájának vizsgálatát másodlagos, azaz szekunder elektron, vagy visszaszórt elektron detektorral végzik. A minta felületét egy felületre fókuszált elektron nyalábbal pásztázzuk, majd a mintából kilépő jeleket detektálás és erősítés után a kiértékelő monitor elektron nyaláb intenzitásának modulálására használjuk. Ami a vizsgált nyalábbal egyszerre mozog.

A módszer előnye, hogy viszonylag egyszerű, és szinte költségmentes mintakészítés szükséges hozzá. Hátránya viszont az, hogy ha a minta vezetőképessége kicsi, akkor az elektron besugárzás miatt, töltés halmozódik fel a felületen. A mi esetünkben ilyen töltődést nem figyeltünk meg.

A műszerben lehetőségünk nyílt a minta összetételének meghatározására, mégpedig az energia-diszperzív röntgen jelanalízis (Energy-Dispersive X-ray Analysis, EDX) segítségével. A röntgen fotonok detektálására energia-érzékeny detektort azaz EDX-ot használunk. A vizsgálandó mintában a mikroszkóp elektronnyalábja röntgenfotonokat kelt, és ezek detektálásán alapszik az egész elektronsugaras mikroanalízis. A gerjesztett karakterisztikus röntgensugárzás energiája (E), vagy hullámhossza (λ), arra az elemre jellemző, amely kibocsátotta ezt a sugárzást. A mintában található elemek koncentrációja, arányos a mért jelek intenzitásával. A detektálás történhet SDD detektorral (Silicon Drift Detector), vagy esetleg Si(Li) detektorral is, amik segítségével kapni fogunk egy intenzitást, amit számítógépes programok segítségével ki tudunk értékelni, és ezekből kapunk egy elemösszetétel értéket.

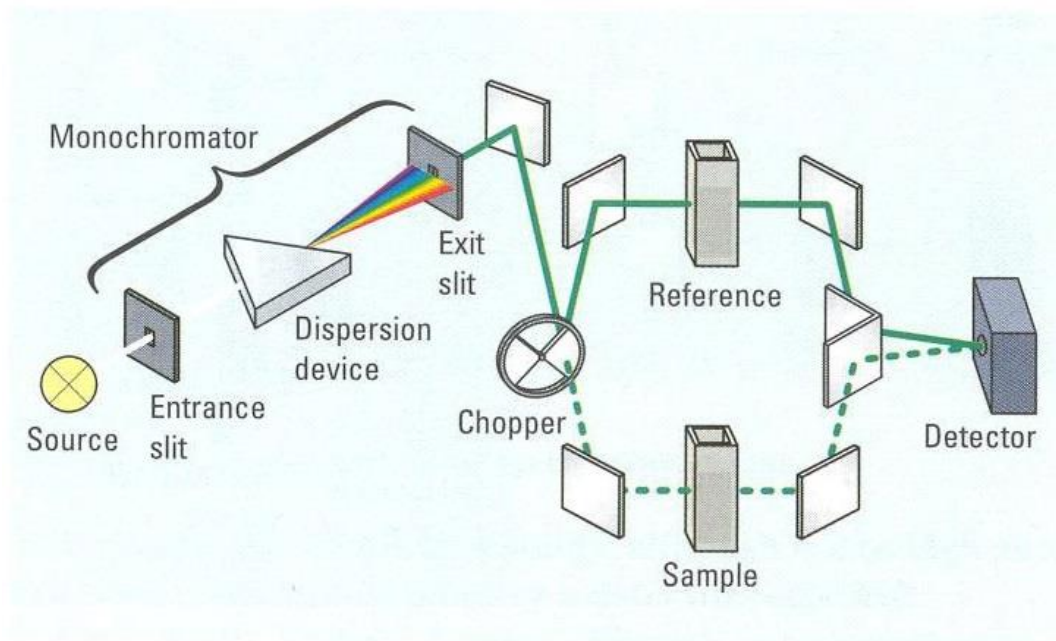
A nanostruktúrák, azon belül is a nanorészecskék morfológiájának, felületi érdekességének mérésére szolgál az atom-erőmikroszkóp. A módszer segítségével különböző felbontási határokból megmérhető a minták felületi érdekessége. Ennek ismeretében pedig összevethető a különböző minták érdekessége és annak hatása a felület erősített Raman szórás mértékére.

3.4. A minták optikai paramétereinek vizsgálata

A minták morfológiai paramétereinek és összetételének vizsgálata után a nanorészecskék optikai paramétereinek vizsgálata következett. A minták áteresztőképességeit (T%) egy kétutas Shimadzu UV-3600-as spektrofotométer segítségével (22-23. ábra).



22. ábra: A Shimadzu UV-3600-as spektrofotométer.



23. ábra: A spektrofotométer belső felépítésének sematikus ábrája. [48]

Az eszköz a vizsgálatra használt monokromatikus fényt egy mozgatható ráccsal állítja elő és vezeti tovább a benne található kétutas optikai rendszerbe. A fénysugarat két különböző mintatartón át vezetjük, az egyiket általában üresen hagyva, amely a referencia jelnek szolgál (I_0). A detektor a két különböző mintatartón át beérkező fény jelét gyors váltakozásban méri, és a kijelzett áteresztőképesség értéket a felhasznált minta és a referencia jelekből az (5) képlet alapján állítja elő.

$$T\% = \frac{I}{I_0} * 100 \quad (5)$$

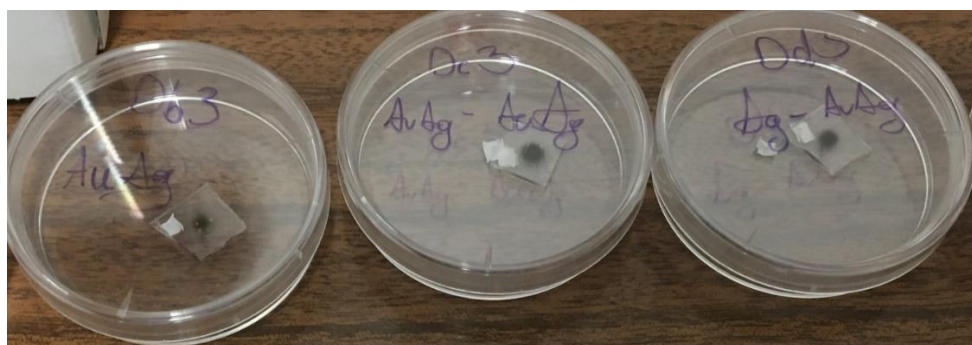
A mért eredményeket megtekinteni és a méréseket vezérelni a műszerhez csatlakoztatott számítógépen az UVProbe program segítségével lehet. A műszer 1 nm-es felbontással rendelkezik, és a mérések elvégzésére a következő detektorok állnak rendelkezésre. /forrás UV-3600 műszaki lapja/

	165nm	380nm	780nm	3300nm
	UV	Visible	NIR	
PMT	165~1000nm			
InGaAs			700~1800nm	
PbS				1600~3300nm

Switching between the photomultiplier tube and the InGaAs detector is possible in the range 700 to 1,000 nm (the default switchover wavelength is 830 nm).
Switching between the InGaAs detector and the PbS detector is possible in the range 1,600 to 1,800 nm (the default switchover wavelength is 1,650 nm).

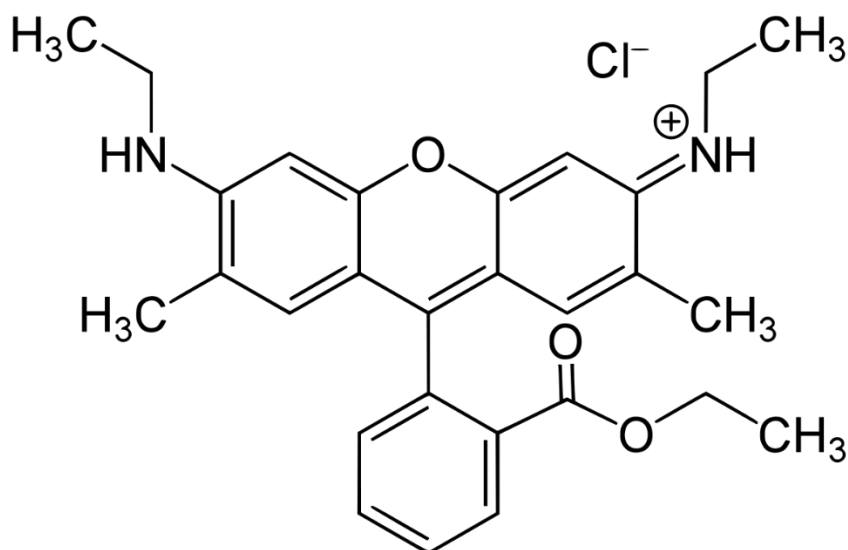
24. ábra: A Shimadzu UV-3600-as spektrofotométerben elérhető detektorok és azok mérési tartományai [49].

A méréseket 300-1000 nm-es tartományon végeztem. A **25. ábrán** látható fém nanorészecskéket hordozó üveglapokat a mintatartóra rögzítve, a spektrofotométerbe helyezve mértem meg.



25. ábra: Fénykép a vizsgált mintákról.

Ezután a két sorozat mintára két eltérő koncentrációjú (1 és 10 μM) analitot cseppentettem. Az analitként Rodamin 6G-t (R6G) használtam a mérések során. A R6G egy nagymértékben fluoreszcens, jól oldódó és könnyen kimutatható festékanyag. Az anyag szerkezeti képlete a **26. ábrán** látható, míg a kötéseikhez tartozó vibrációs energiaszinteket a **27. ábra** tartalmazza. Miután az analit oldat rászáradt a fémszemcsék felületére, az R6G tartalmú mintáknak újra lemértém az áteresztőképességét, ugyanolyan mérési paraméterek mellett.



26. ábra: A R6G szerkezeti képlete [50]

Raman shift (cm^{-1})	Assignment	Raman shift (cm^{-1})	Assignment
611	C–C–C ring in-plane bending	1310	Aromatic C–C stretching
659		1360	Aromatic C–C stretching
773	C–H out-of-plane bending	1420	
1088		1507	Aromatic C–C stretching
1127	C–H in-plane bending	1573	Aromatic C–C stretching
1183		1595	
1276	C–O–C stretching	1648	Aromatic C–C stretching

27. ábra: A R6G molekula kötéseikhez tartozó hajló vagy nyúló mozgások vibrációs energiaszint hullámszám értékei [51].

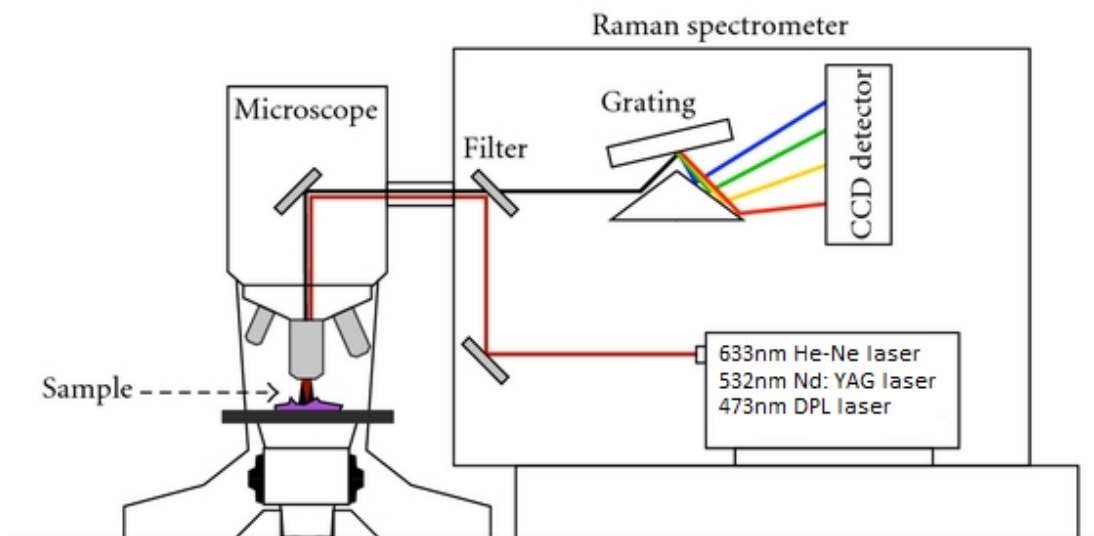
3.5. Raman mikroszkóppal végzett mérések

A minták átfogó vizsgálata után a SERS mérések következtek. A méréseket egy Horiba Labram Raman mikroszkóppal végeztük. A műszert **28. ábrán** láthatjuk.

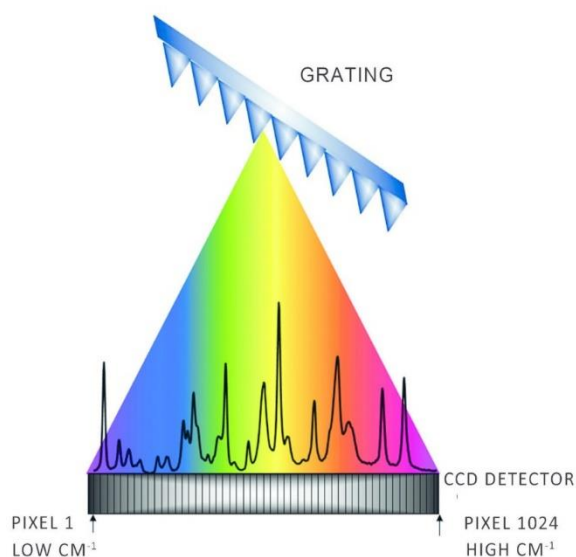


28. ábra: Általunk használt Raman mikroszkóp [52].

A mérések során használt lézerforrások: 473 nm, 532 nm és 633 nm hullámhosszúságú lézerek voltak. A spektrométer a visszaszórt fotonokat egy kiválasztható rácsállandójú rács segítségével bontja fel és juttatja el végül a CCD detektorba. A felbontás során az eredeti hullámhosszhoz képest Stokes irányba eltolódott fotonokat kiválasztva megmérhetjük az adott hullámhosszúságú lézer szórt fényéhez tartozó intenzitások értékét. Az eredeti és a szórt fény energiaértékeinek különbségéből, a ΔE értéket hullámszámmal jellemezve, ábrázolhatjuk a Raman eltolódás (Raman shift) spektrumát. Mint már tudjuk, a megjelenített intenzitás csúcsok a vizsgált molekulák különböző vibrációs energiaszintjeit karakterisztikusan jellemzik. Az elrendezés sematikus ábrája látható a **29. és a 30. ábrán**.



29. ábra: A Raman spektroszkóp sematikus ábrája [54].



30. ábra: A CCD detektor által készített spektrum mérési elve [55].

A mintákat minden esetben 50x nagyítású objektívvel és 600 vonal/mm-es rács mellett vizsgáltuk. A többi beállított paraméter a használt lézerekkel változott, ezt a **2. táblázat** tartalmazza.

Lézer	Lézer intenzitás	Egy mérés során átlagolt spektrumok száma	Adat gyűjtési idő
473 nm	0,1%	1	1 s
532 nm	0,01%	3	15 s
633 nm	3,2%	1	15 s

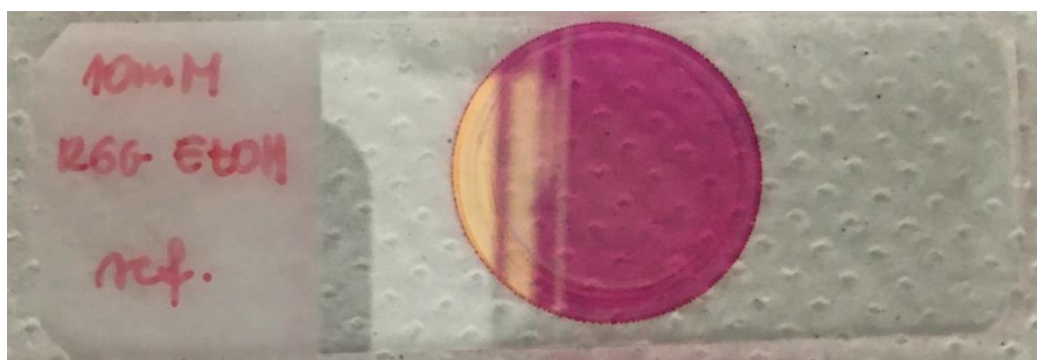
2. táblázat: Az adott lézerek mellett választott mérési paraméterek.

Egy mintát 5 különböző helyen, adott lézer és R6G koncentráció mellett mértem meg. A kapott spektrumokat a LabSpec6 programban élsimítottam, majd szintén a programba beépített alapvonal meghatározó funkciót segítségével, a mért spektrumokról levontam a háttérét. A mintákon mért spektrumokat minden esetben átlagoltam, hiszen minden mintát, mindkét koncentráció esetén, mindhárom lézerrel sugározva, legalább 5 helyen vizsgáltam meg.

Az erősítés értékek kiszámításához, referenciaként egy 10 mM-os koncentrációjú R6G oldatot készítettem, majd ezt egy üveglapra csöppentve megszáritottam (**31. ábra**). Az összehasonlításhoz szükséges referenciát, adott lézerek esetén, ugyan olyan beállításokon mértem, mint a fém nanorészecskékre szárított oldatot.

$$\text{Erősítés} = \frac{I_{SERS} / c_{SERS}}{I_{Raman} / c_{Raman}} \quad (6)$$

A fenti (6) képlet tartalmazza az általunk használt erősítés érték kiszámításának módját. I_{SERS} és c_{SERS} jelenti a mintákon mért felület erősített intenzitások értékeit, illetve a hozzájuk tartozó analit koncentráció értékeket, míg I_{Raman} és c_{Raman} a referenciával, egyszerű Raman spektroszkópiás eljárással mért intenzitás értékeket és a referencián lévő analit koncentrációját [53].

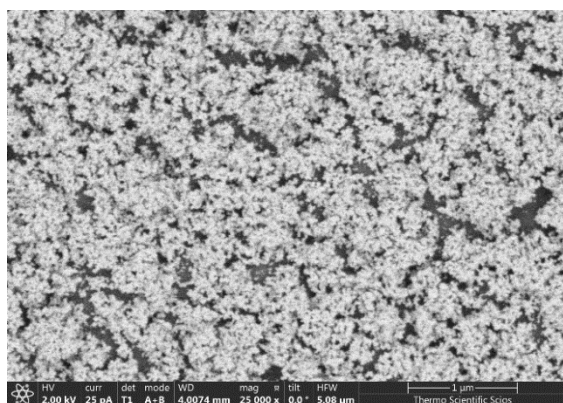


31.ábra: A 10 mM-os koncentrációjú R6G oldatból készített referencia.

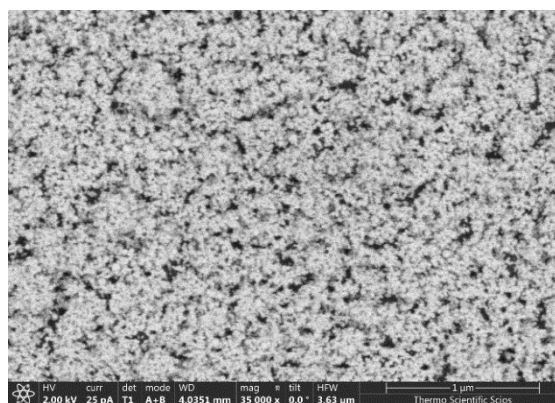
4. Mérési eredmények

4.1. SEM, EDX és AFM eredmények

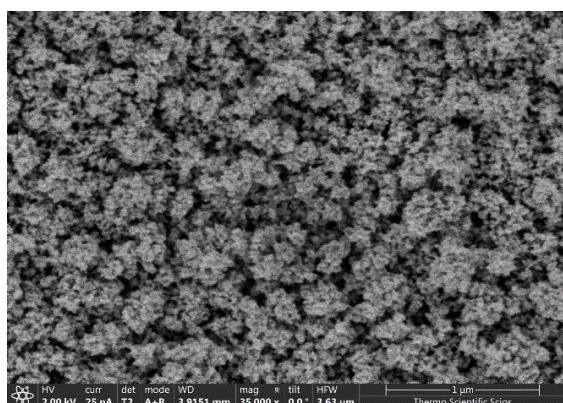
A SEM mérések eredményeképp a **32. ábrán** látható felvételeket kaptuk. A pásztázó elektronmikroszkóp által kapott képeken, a mintákat 1 μm -es nagyításba vizsgáltuk, 2.00 kV gyorsító feszültséggel.



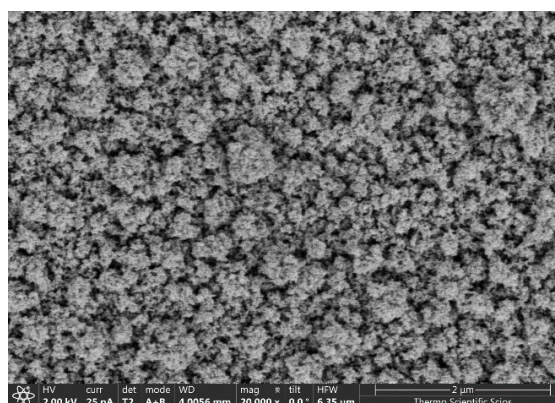
a)



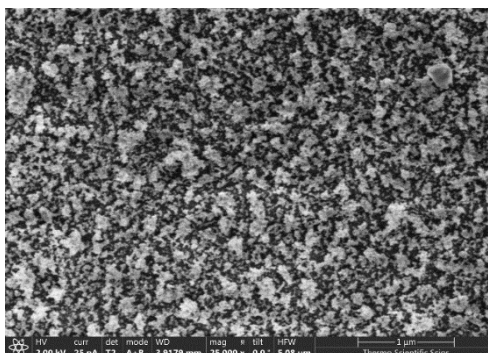
b)



c)



d)



e)

32. ábra: Az M1 (a), M2 (b), M3 (c), M4 (d) és M5 (e) minták SEM-mel készült felvételei.

Az ábrán jól látható, hogy a minták felületi morfológiája különbözik, ezért fontossá vált azok atom-erőmikroszkóppal történő vizsgálata. Előbb azonban megvizsgáltuk a minták összetételét EDX segítségével, amely eredményeket összevettem azok tervezett összetételével, amelyet a **3. táblázat** tartalmaz. Jól látható, hogy bizonyos minták esetén sikerült nagyjából a megfelelő összetételt elérni, bizonyos minták esetén, azonban eltérés tapasztalható a tervezett és a megvalósított érték között.

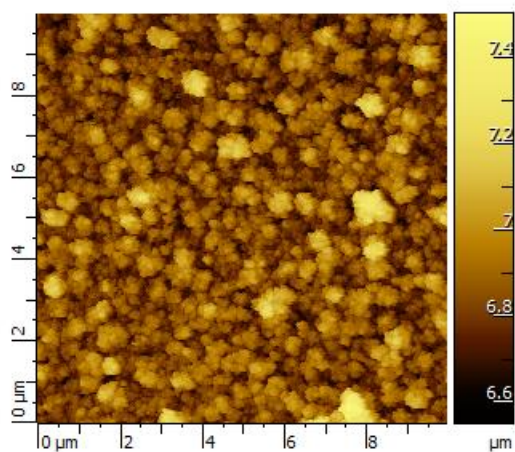
Minta jelölése	Minta típusa	Tervezett – Ag (wt%)	EDX mért – Ag (wt%)
M1	Au-Au	0	0
M2	Au-Ag	21.1	25.1
M3	AuAg-AuAg	44.6	44.7
M4	Ag-AuAg	67.5	50.1
M5	Ag-Ag	100	100

3. táblázat: Az M1-M5 minták EDX által mért összetétel értékei.

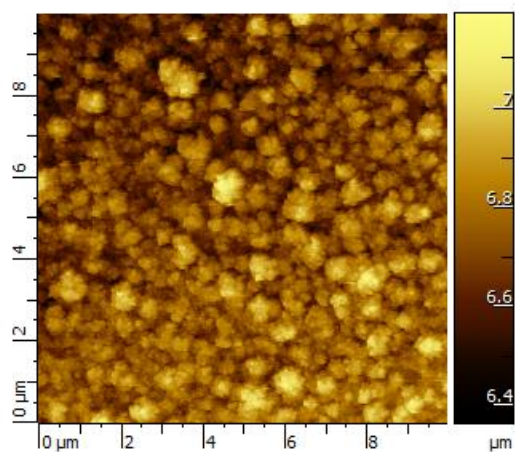
Továbbiakban megvizsgáltuk a mintákat atom-erőmikroszkóp segítségével, amelyet a **33. ábra** szemléltet. A mintákat 10x10 µm méretű felületen, 512 vonal felbontással vizsgáltuk meg. Illetve a mérések alapján meghatároztuk a különböző minták felületi érdességét, mivel már a SEM képeken is jól látható, hogy különbözőek és az AFM mérések is ezt támasztották alá. A **4. táblázat** tartalmazza az eredményeket, amely alapján elmondható, hogy a minták nemcsak összetételben, hanem felületi érdességben is különböznek, bizonyos esetekben jelentős az eltérés mértéke. Érdekes mód az oxidációra hajlamos tiszta ezüst nanorészecskéket tartalmazó minta felületi érdessége volt a legkisebb, miközben az arany tartalommal ez az érték növekedett. A számítás alapját a 10x10 µm felületen, több helyen mért AFM képek adják, ez alapján számoltam szórást, mérési bizonytalanságot is.

Felületi érdesség, nm	Minták sorszáma				
	M1	M2	M3	M4	M5
	89 +/- 4	77 +/- 5	120 +/- 13	84 +/- 5	55 +/- 2

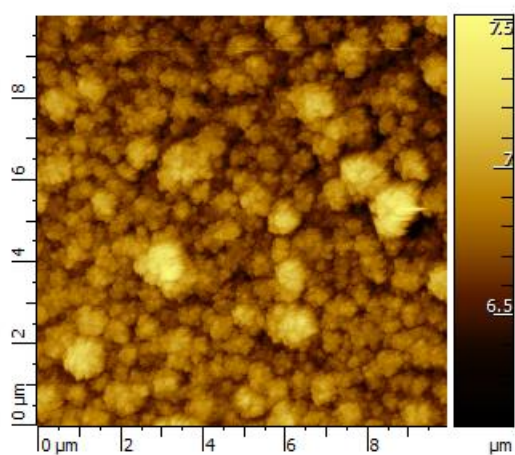
4. táblázat: Az M1-M5 minták felületi érdesség (Ra) értékei.



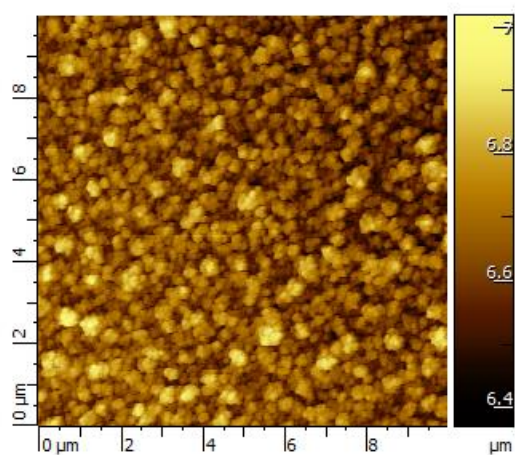
a)



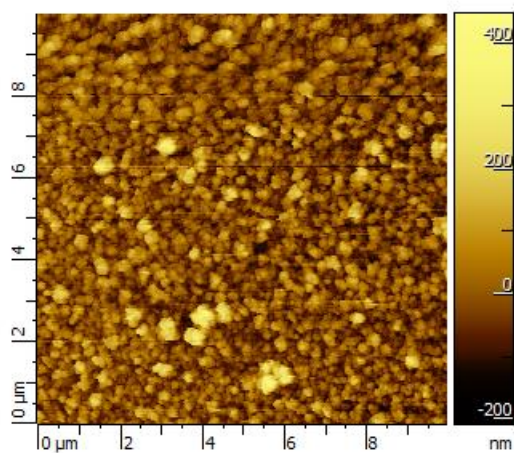
b)



c)



d)

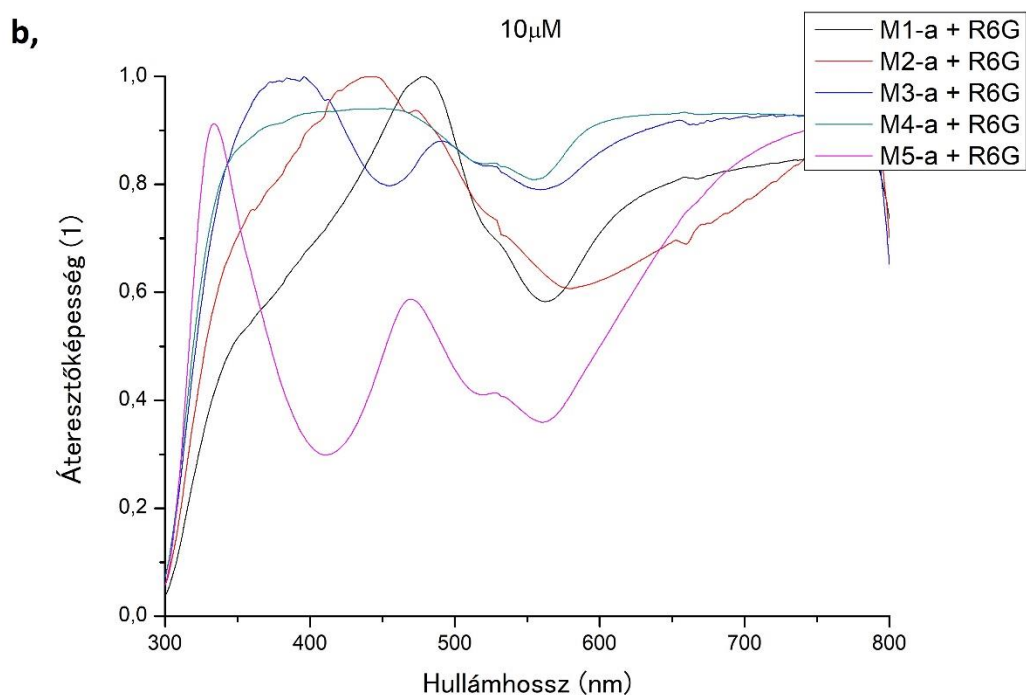
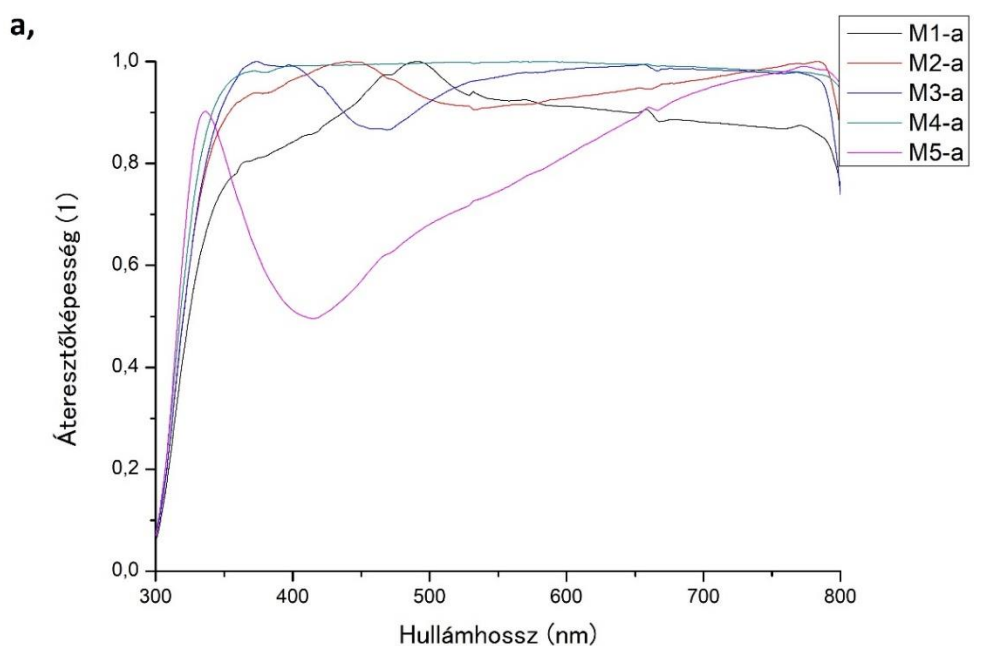


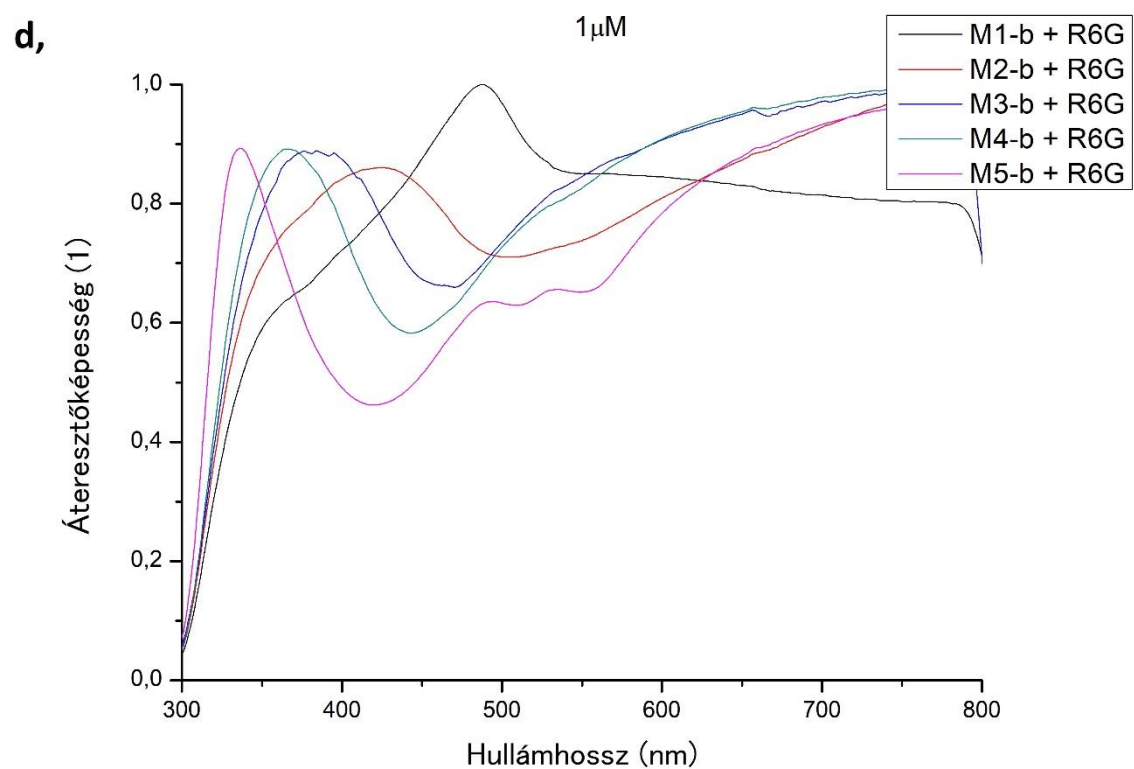
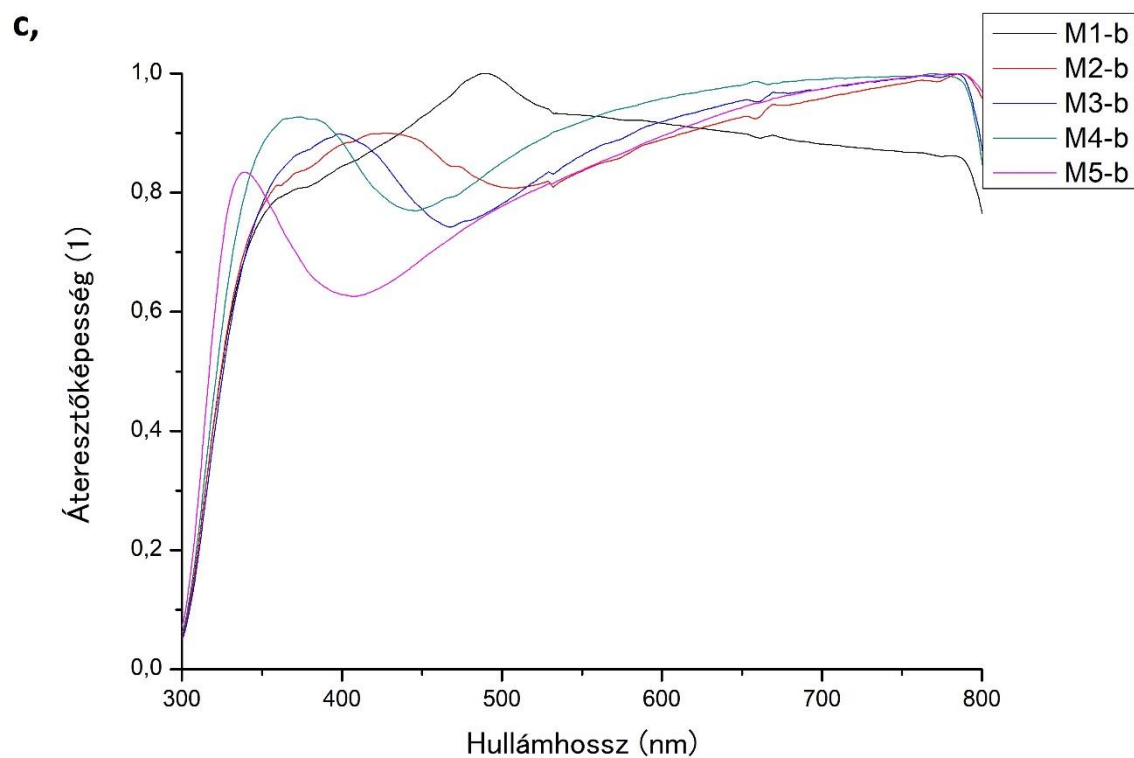
e)

33. ábra: Az M1 (a), M2 (b), M3 (c), M4 (d) és M5 (e) minták AFM-mel készült felvételei.

4.2. Optikai mérések eredményei.

A vizsgált minták összetétele változó volt, ezért az áteresztőképesség mérése során kapott értékeket normáltam, az összehasonlíthatóság kedvéért. A **34 a-d. ábra** részein egy adott sorozat, majd annak az eltérő koncentrációjú, analittal ellátott változatának a normált áteresztőképessége található.





34. ábra: Az a és b sorozatok normált áteresztőképességének ábrázolása

Az analit nélküli mintákon elvégzett mérésekből leolvashatjuk a különböző arany-ezüst tartalmú nanorészecskék plazmon csúcsainak értékét, amelyeket a **5. táblázat** tartalmaz. Mivel tudjuk, hogy az Ag részecskék plazmon rezonancia hullámhossza 400-500 nm hullámhossz tartományban, míg az Au részecskék esetén ez a tartomány 500-600 nm, így a mérések igazolják a minták előállításakor kapott arany-ezüst összetételt. Jól látható, hogy az M5 típusú, tiszta ezüst mintától haladva az M1 típusú, tiszta arany mintáig, a plazmon csúcsok értéke leköveti a fém részecskék összetételében, az Ag tartalom folyamatos csökkenését, ezzel egy időben a plazmon hullámhossz folyamatos növekedését.

Az M4-a minta, már a mérések elvégzése előtt nagyon megkopott állapotban volt, így annak plazmon csúcsát nem tudtuk meghatározni, de SERS mérésre jól alkalmazható volt.

Megfigyelhetjük továbbá az (különböző koncentrációkon mért) R6G-hez tartozó áteresztőképesség minimum csúcsát is. Különösképpen 10 μM -os koncentráció esetén látszódik jól a szórás/elnyelés vörös irányba való eltolódása, a nagy mennyiségű R6G jelenléte miatt. Ezen az értéken már a mintára csöppentve is jól látszódott a R6G rózsaszínes színe, amit már a **31. ábrán** is megfigyelhettük.

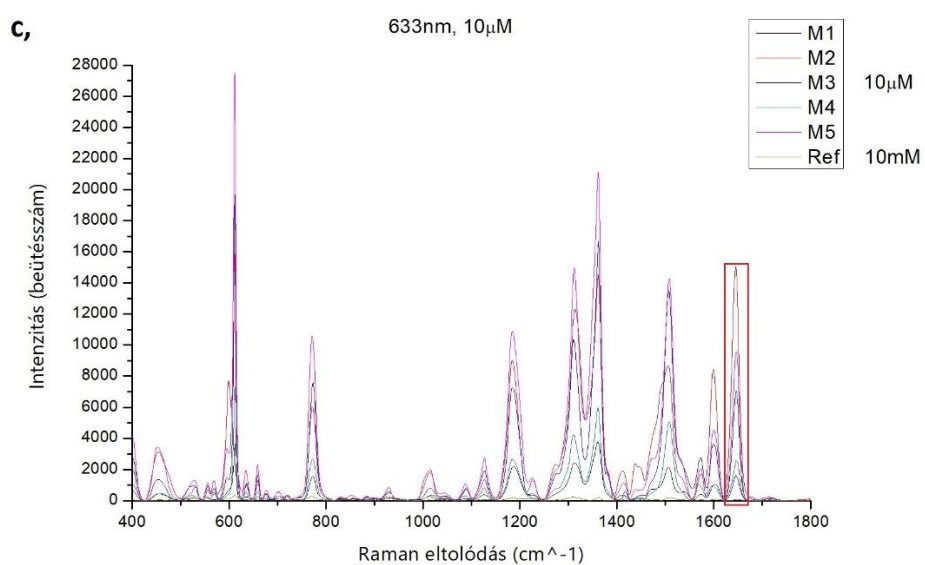
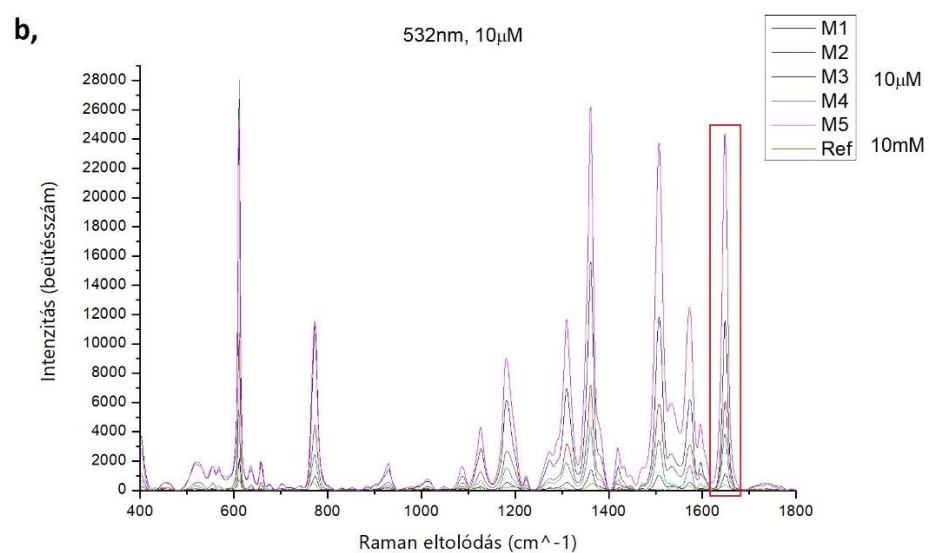
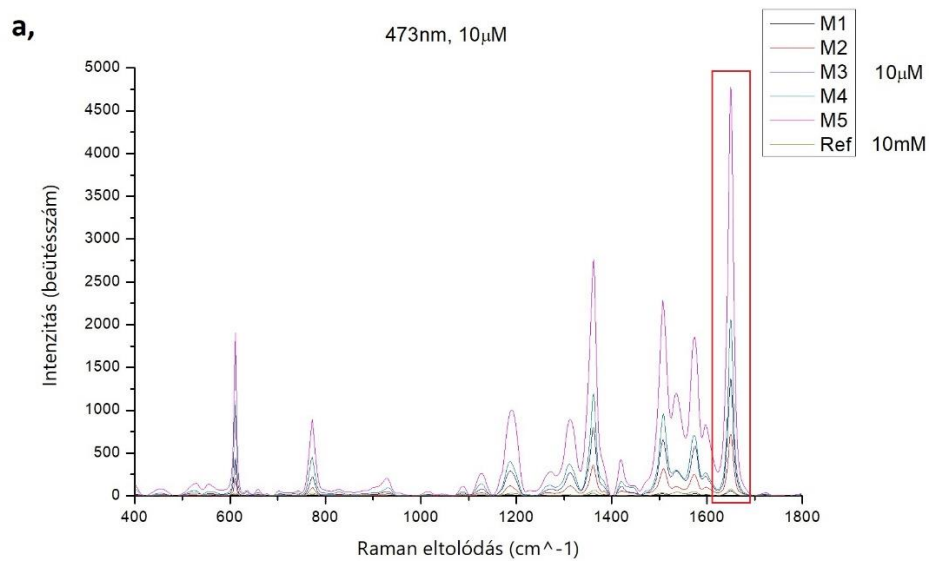
Minta száma	Minimum csúcs helyzete (nm)		
	Kiindulási minta (R6G nélkül)	1 μM koncentráció	10 μM koncentráció
M1	530 +/- 2	550	562
M2	520 +/- 3	526	542
M3	463 +/- 5	465	471
M4	440 +/- 5	444	462
M5	411 +/- 4	419	425

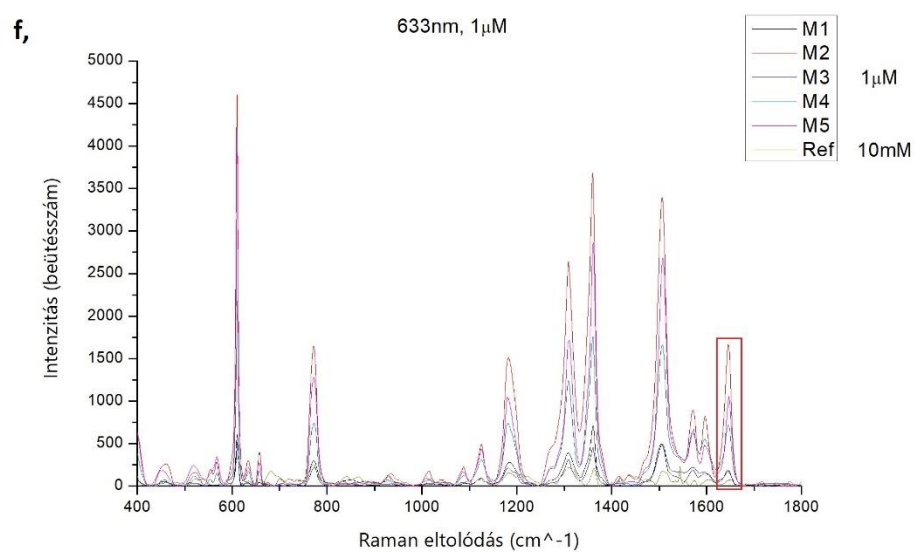
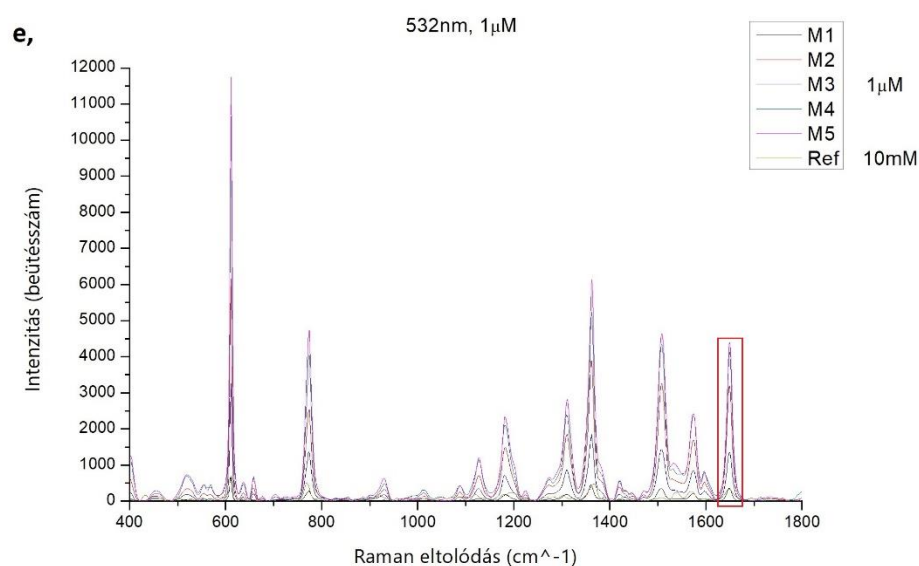
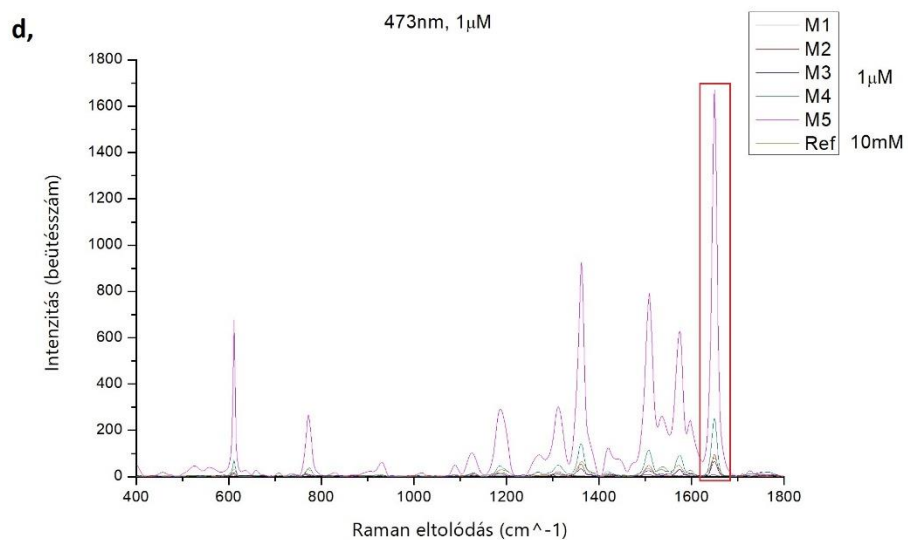
5. táblázat: *A mintákon mért plazmon csúcsok értékei.*

A kiindulási minták csúcsainak értékeit a 2 sorozat átlagából számoltam ki. Továbbá a mintákra cseppentett analit által előidézett törésmutató változás miatt a fém nanorészecskék plazmon csúcsa is megváltozott, a nagyobb hullámhossz tartomány felé tolódott. A változás mértéke függ a koncentrációtól, nagyobb koncentráció, nagyobb változást okozott. Átlagosan véve + 8 nm-es eltolódást tapasztaltunk az 1 μM -os, és + 20 nm-es eltolódást a 10 μM -os R6G esetén, ami a **5. táblázat** értékeiből számítható ki. Ez magyarázható a fém nanostruktúrák LSPR effektusának törésmutató érzékenységevel – növelve az analit koncentrációt az oldószerben, nő a törésmutató, amely nagyobb mértékű plazmon hullámhossz változáshoz vezet.

4.3. Raman mikroszkópiai mérések eredményei

A **35. ábrán** a SERS mérések során készült R6G spektrumok láthatóak. Az 1 μM koncentráció mellett végzett mérések az ábra **(a)**, **(b)** és **(c)**, míg a 1 μM koncentrációjú mérések az ábra **(d)**, **(e)** és **(f)** részein találhatóak. Mindkét koncentráció esetén a mintákat mindhárom lézer nyalábbal vizsgáltam meg: 473 nm **(a és d)**, 532 nm **(b és e)** és 633 nm **(c és f)**. Ez által lehetőségem nyílt nemcsak a koncentráció, hanem a gerjesztő lézer hullámhosszának hatásának vizsgálatára is.





35. ábra: Adott lézer és koncentráció mellett mért R6G spektrumok.

A **35. ábrán** lévő spektrumok alapján megfigyelhető, hogy a különböző csúcsokra eltérő arányú intenzitás értékeket kapunk, ha azokat különböző lézerekkel gerjesztjük. Megfigyeléseim szerint például a nagy energiájú 473 nm-es kék lézer a szintén nagyobb energiájú vibrációs szinteket jobban gerjesztette, így arányában például az 1644 cm^{-1} -es csúcsra nagyobb intenzitás értéket kaptunk. Kisebb energiájú, vagyis nagyobb hullámhosszú lézerek esetére a kisebb energiájú vibrációs csúcsok emelkedtek ki jobban.

A SERS mérések során az 1644 cm^{-1} -es csúcs intenzitás értékeit határoztam meg, amelyek a **6. táblázatban** találhatóak, továbbá a referencia intenzitás értékei az **7. táblázatban** a.u. egységben. Ezekből az értékekből a koncentrációk ismeretében a (6)-os képletet felhasználva az erősítés értékeket számítottam ki.

Minta száma	1 μ M			10 μ M		
	473 nm	532 nm	633 nm	473 nm	532 nm	633 nm
M1	-	299,18	185,74	60,98333	1084	1394,2
M2	88,44	3086,08	1501,9	712,2	6152,8	12918,6
M3	67,1	1475,8	187,8	1385	11084	7560,5
M4	247,675	4184,8	683,725	2031,5	4158,75	3493,5
M5	1620,62	4444,62	1055,65	4464,4	24255,17	9222,4

6. táblázat: Az 1644 cm^{-1} -es csúcs, adott lézer és adott koncentrációjú analit mellett mért intenzitás értékei a különböző mintákra.

A 473 nm-es lézerrel végzett mérések esetén az M1-es minta 1 μ M-nél már elérte az R6G kimutatási határát. A mérés során kapott spektrum egybeesett a zajszínttel, így a csúcsokhoz tartozó intenzitás értékek nem tudtam meghatározni.

	473nm	532nm	633nm
Ref	82,2	336	76,9

7. táblázat: Az 1644 cm^{-1} -es csúcs intenzitás értékei a 10 mM koncentrációjú referencián.

Mint már említettem, a **35. ábrán** megfigyelhetjük, hogy a különböző lézerek a spektrumon megjelenő csúcsokat azok hullámszámától függően különböző módon gerjesztik. A nagyobb energiájú, kisebb hullámhosszú lézerek a nagyobb energiaszinthez tartozó csúcsokra arányában nagyobb intenzitás értékeket adnak, az analit koncentrációjától függetlenül. Ez a jelenség a referencia mérésekor is megjelenik, így az erősítés értékek kiszámításakor, az

intenzitás értékek osztása miatt, azokat már nem befolyásolja. Ezek alapján bármely csúcsra is számoljuk ki egy adott minta erősítés értékeit, azoknak közel meg kellene egyezniük.

Mivel a méréseket adott lézer mellett azonos beállításokon végeztem el mind az 5 minta és a referencia esetén is, feltételezve, hogy a lézerek teljesítményei egy szorzat formájában befolyásolják a mért intenzitásokat, a kapott erősítés értékek már a mérési paraméterektől függetlenek, és így összehasonlíthatóak lesznek. A mért intenzitásokból arra következtethetünk, hogy az 532 nm hullámhosszúságú lézernek volt a legnagyobb a teljesítménye, amit a 633 nm és a 473 nm-es lézer követett. Ez megegyezik a **2. táblázatban** található mérési paraméterekből várt tendenciával

Mindezek alapján azt várnánk, hogy az erősítés értékeket legjobban a minta tulajdonságai befolyásolják, és egyszerűen a minta plazmon hullámhosszához legközelebb eső lézer választása esetén kapnánk a legjobb erősítés értékeket. Ez azonban, mint majd látni fogjuk, csak kis mennyiségű analit koncentrációk esetén igaz.

Az erősítés értékeket továbbra is a spektrum 1644 cm^{-1} -nél jelenlévő csúcsából határoztam meg, amely csúcsot a **35. ábrán** külön meg is jelöltem. Magukat az erősítés értékeket pedig a **8. táblázat** tartalmazza.

Minta száma	1 μM			10 μM		
	473 nm	532 nm	633 nm	473 nm	532 nm	633 nm
M1	-	8904,167	24153,45	741,8897	3226,19	18130,04
M2	10759,12	91847,62	195305,6	8664,234	18311,9	167992,2
M3	8163,017	43922,62	24421,33	16849,15	32988,1	98315,99
M4	30130,78	124547,6	88910,92	24714,11	12377,23	45429,13
M5	197155,7	132280,4	137275,7	54311,44	72188	119927,2

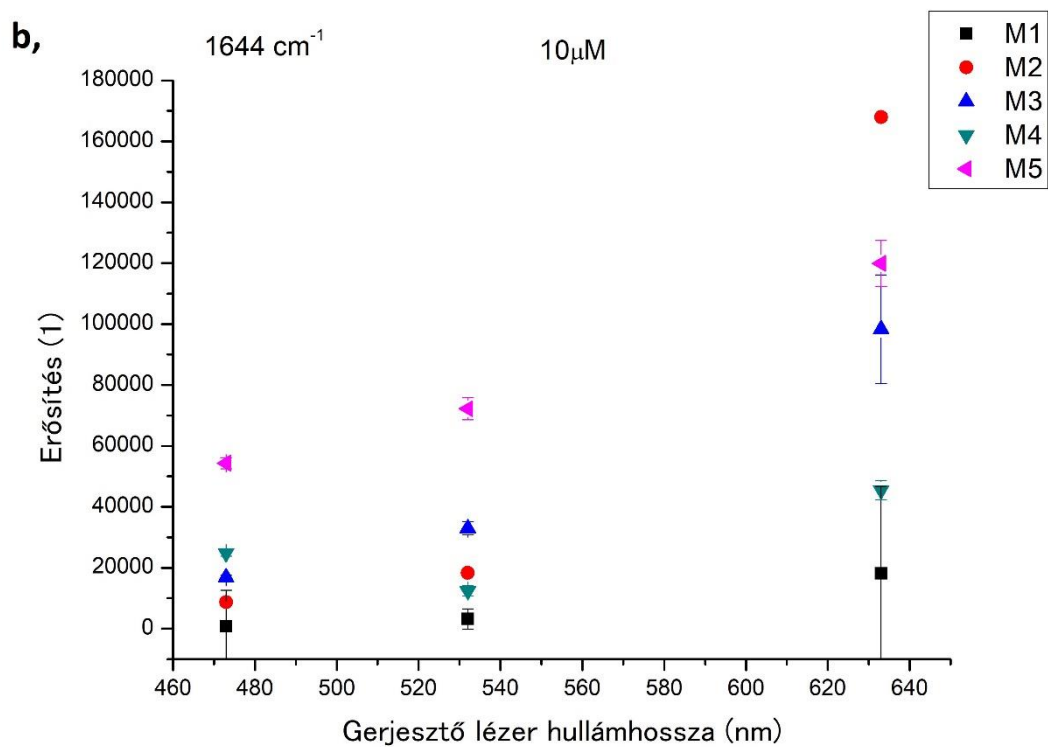
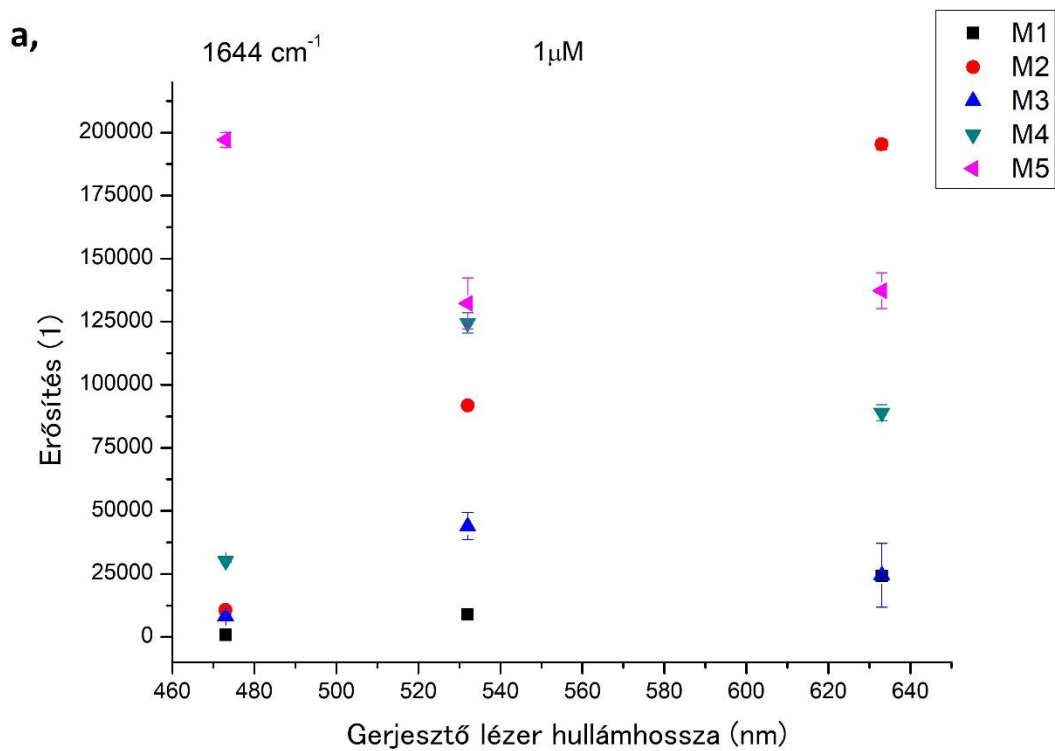
8. táblázat: Az 1644 cm^{-1} -es csúcsra számolt erősítés értékek.

A **8. táblázat** értékei alapján jól látható, hogy különböző minták esetén más gerjesztő lézer szolgáltatja a nagyobb erősítést. Ennek szemléltetése érdekében további összefüggéseket vizsgáltam meg. A **36a. ábra** szemlélteti, a gerjesztő lézer hullámhosszának hatását az erősítés értékeire, különböző minták esetén. Az 1 μM koncentráció esetében a minták jól követik az áteresztőképesség mérések során megfigyelt tendenciát, miszerint az ezüst nanorészecskék tömegszázalékának csökkenésével, a minta plazmon csúcsa egyre nagyobb hullámhossz értékeken jelenik meg. Jól látható, hogy míg a tiszta ezüst minta (M5) a 473 nm-es kék lézer esetén, addig a tiszta arany minta (M1) a 633 nm-es vörös lézer esetén adja a legnagyobb erősítés értéket. Bár 3 mérési pont még kevés egy függvényalak leírására, egy adott minta esetén vett erősítés értékek változása a gerjesztő hullámhossz hatására, így is jól láthatóak.

A **36. ábra (a)** része és **(b)** részét összehasonlítva, a két különböző analit koncentrációval elvégzett mérések között jelentős eltérést tapasztalunk a minták erősítésének hullámhossz függésében. A legnagyobb erősítés értékeket az adott minta plazmon csúcsához legközelebb eső lézerrel való gerjesztés során várnánk, ezzel szemben 10 μM koncentrációjú R6G esetén, az összes minta erősítés- gerjesztő hullámhossz összefüggése a vörös lézer felé mutat, ezzel látszólag megtörve a minták erősítési karakterisztikáit. Más változó hiányában, ezt a jelenséget csakis maga az analit, a R6G idézheti elő. A méréseink alapján úgy tűnik, hogy a R6G intenzívebben reagál a 633 nm hullámhosszúságú fotonokra.

A használt analit anyagi tulajdonságától függően, változik a gerjesztő lézer hullámhosszára vonatkozó gerjesztett szórt fotonok száma. Több Raman szórt foton nagyobb intenzitáshoz vezet, és mivel a referencia koncentrációja rögzített, az erősítés számításakor ez a tulajdonság megmarad. A koncentráció növelésével ezen hatás növekedését várjuk, így még nagyobb mértékű eltolódást a nagyobb Raman szórást biztosító hullámhosszok felé.

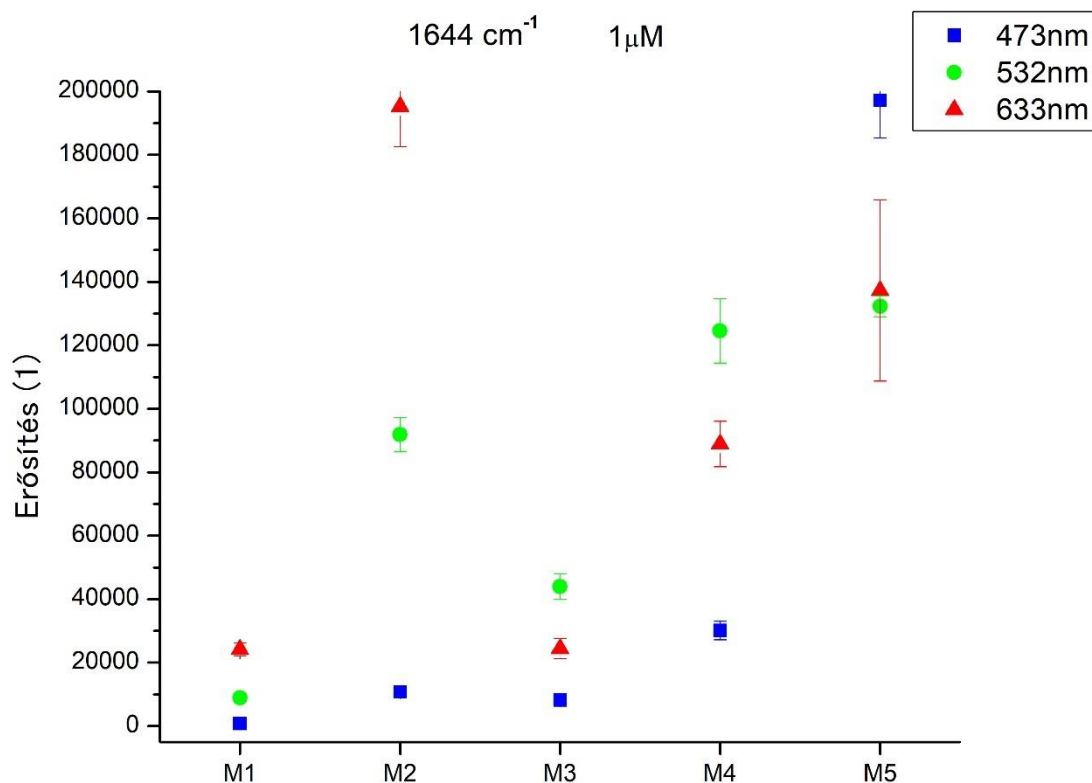
Ez a jelenség a koncentráció csökkenésével viszont egyre kevésbé érvényesül a minták erősítő hatásához képest, ahogy azt az **36a. ábra** alapján is láthatjuk. Ezért a minták karakterisztikus jellegének meghatározásához, a továbbiakban az 1 μM -os koncentrációval készült mérések eredményeit elemzem.



36. ábra: Az erősítés értékek ábrázolása a lézerek hullámhosszának (λ) függvényében $1\mu\text{M}$.(a) és $10\mu\text{M}$ (b) koncentrációjú R6G esetén.

Ezek alapján, ha a minta viselkedését szeretnénk meghatározni, akkor vagy olyan analit választása szükséges, amely a látható tartományon vett lézerekre azonos módon reagál, vagy olyan kis analit koncentráció mellett kell a méréseket elvégezni, ahol ez a hatás már elhanyagolható a nanorészecskékből származó felületi erősítéshez képest. Továbbá a felületerősítésre használt minta mellett a legjobb mérési paraméterek elérése érdekében, nagyobb analit koncentrációk esetén, figyelembe kell venni a vizsgálandó anyag tulajdonságait.

A minták erősítés értékei szerepelnek a **37. ábrán** is, ebben az esetben a különböző minták függvényében mutatom be az erősítés értékeket, 1 μM koncentráció mellett. Az egy adott mintán végzett 5 mérésből nem csak átlagot, hanem mérési bizonytalanságot is számoltam. Az erősítés értékek relatív bizonytalanságai 5-20 % közötti értékek voltak, továbbá megfigyeltem, hogy a 633 nm-es lézerrel készült méréseknek volt kiemelkedően nagy a mérési bizonytalansága. Az ábrán jól látható a minták-erősítések közötti kapcsolat. Az M1 és M2 – tiszta arany, nagyobb arany tömegszázalékú minták esetén nagyobb erősítés érhető el 633 nm-es gerjesztő lézerrel, M3 és M4 minta esetén – növelve az ezüst koncentrációját, a kedvezőbb lézer hullámhossza csökken, így már a zöld lézer szolgálta a legnagyobb erősítési értéket. És végül a tiszta ezüst esetén, tovább csökken az optimális lézer hullámhossza, így ennél már a 473 nm-es volt a legjobb.



37. ábra: A mért erősítés értékek az adott minták esetére.

A **9. táblázatban** láthatjuk, hogy melyik minta esetén, melyik lézer adta a legnagyobb erősítés értéket.

	M1	M2	M3	M4	M5
lézer:	633 nm	633 nm	532 nm	532 nm	473 nm
Erősítés:	24153	195306	43923	124548	197156

9. táblázat: A legjobb minta-lézer párosítások.

A **37. ábrán** látható, hogy a legnagyobb erősítés értékeket az M5-ös, illetve az M2-es minták esetén értem el. A méréseim során kapott legnagyobb erősítés értéke közel 200 000 volt. Az M4-es minta közepes, míg az M1-es és M3-as minták relatíve alacsony erősítés értékekkel rendelkeztek. Érdekes még, hogy az M5-ös minta gerjesztő lézertől függetlenül nagy felületi erősítést szolgáltatott, míg az M2-es mintával csak a megfelelő lézer kiválasztása esetén kaptunk nagy erősítés értékeket. Az összetétel az optikai paraméterekre van kihatással, tehát a struktúra plazmon elnyelésének hullámhosszára. Ez a paraméter befolyásolja az erősítést, amely jól látható a fentebb leírt eredményekből.

Emellett a struktúrák felületi érdességének is hatása van az erősítésre. Az ezüst minták felületi érdessége messze a legkisebb volt a többi mintához képest, őket követte az M4, az M2, az M1 és az M3-as minta. Tehát a minták kialakítása során, nemcsak az összetételre kell figyelniük a kutatóknak, hanem a minták felületi érdességére is. Ezt igazolja, hogy az M3-as minta jóval, az M2-es és M4-es minták közé várt erősítés értékek alatt van, feltételezhetően annak nagy felületi érdessége miatt.

Ismeretes, hogy az ezüst SERS erősítése nagyobb, mint az arany nanorészecskéké. E miatt nem meglepő, hogy az M5-ös tiszta ezüst minta számunkra most is kedvezően viselkedik. Az arany minták előnye viszont, hogy kevésbé reakcióképesek és nem oxidálódnak, így különféle analitok használata esetén egy biztosabb választást jelentenek. Kiemelkedően sikeres lehet ilyen szempontból a viszonylag kis ezüst tartalmú M2-es minta, amely megfelelő mérési paraméterek mellett ugyanakkora erősítést képes adni, mint a tiszta ezüst, de valószínűleg kedvezőbb kémiai tulajdonságokkal bír.

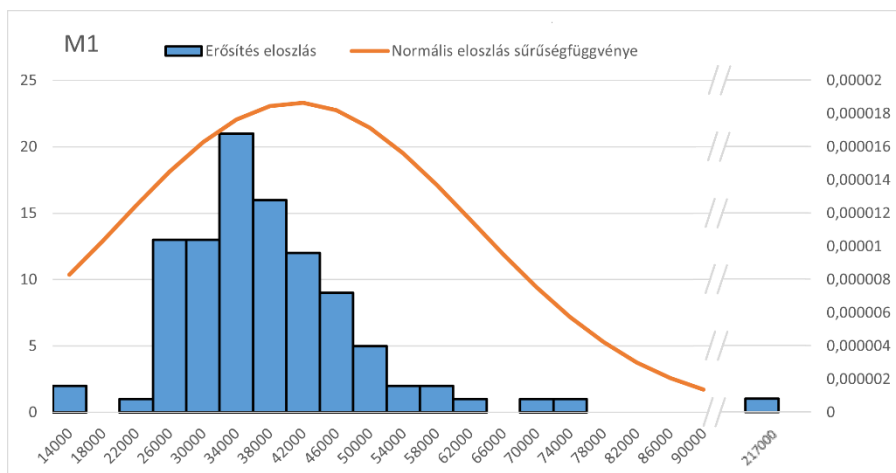
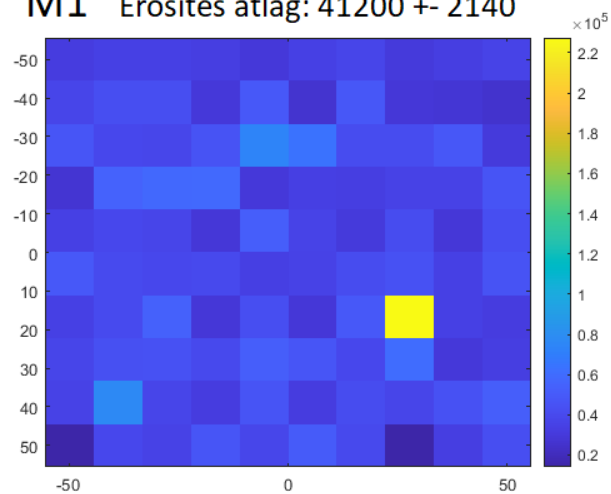
Az adott mintákról végül, azok legkedvezőbb mérési paraméterei mellett, egy erősítés térképet készítettünk. A térképek felhasználásával az erősítés szempontjából kedvező felületi struktúrák vagy akár a felületen kialakult hibák is megfigyelhetők, továbbá a belőlük kapott relatív szórás értékek jól leírják a minták homogenitását. A minták egy kiválasztott területén, 10 µm -es felbontással egy 100x100 µm -es négyzetben, összesen 100 mérési pontban vettük fel az erősítés értékeket. A mérési paraméterek megegyeztek az egy spektrum felvételekor beállított értékekkel. Az eredményeket a **38. ábra** tartalmazza, ahol az elkészített erősítés térképek mellett, a térképek eloszlása található. A **10. táblázat** pedig az adott mintákon felvett térképek átlagos erősítés értékeit és azok (relatív) bizonytalanságait tartalmazza.

	M1	M2	M3	M4	M5
Erősítés átlag	41200	103100	34300	42800	118800
Bizonytalanság	2140	1170	525	680	2487
Relatív bizonytalanság (%)	5,194	1,135	1,531	1,589	2,093

10. táblázat: Az adott mintákon felvett erősítés térképek átlagai és (relatív) bizonytalansága.

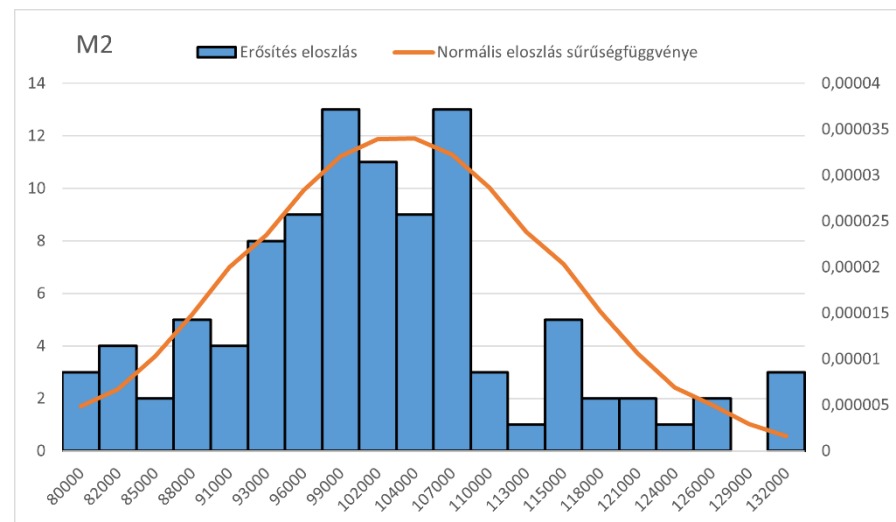
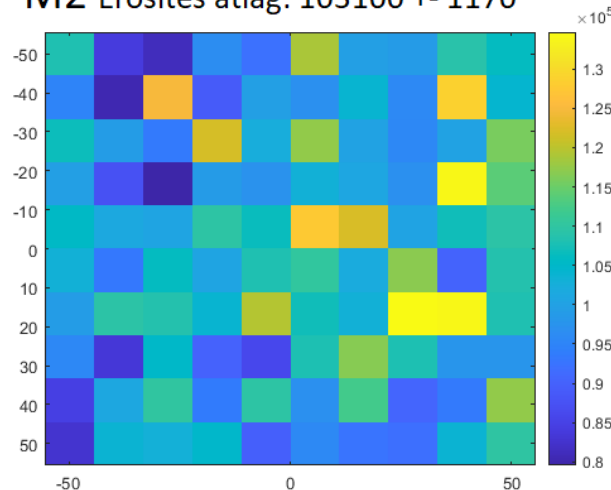
a,

M1 Erősítés átlag: 41200 +- 2140



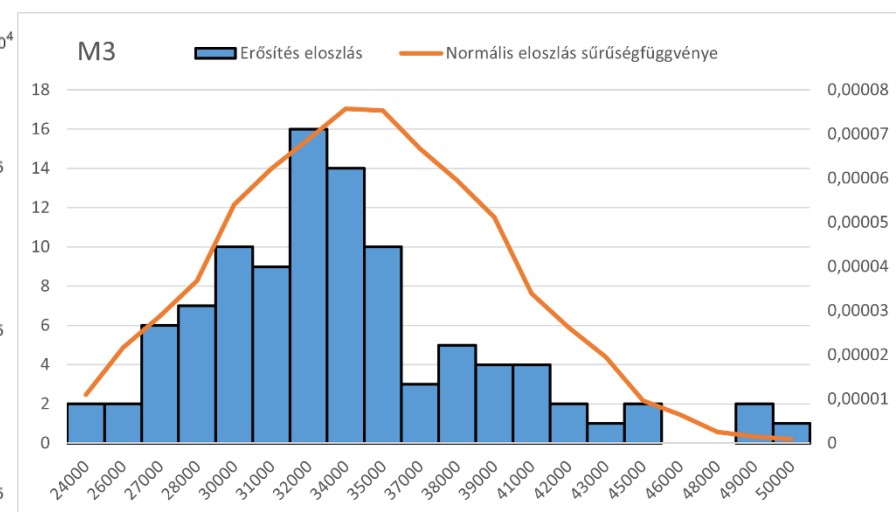
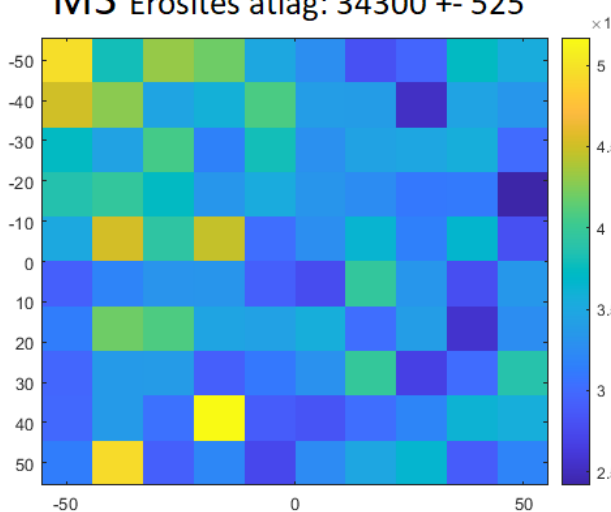
b,

M2 Erősítés átlag: 103100 +- 1170

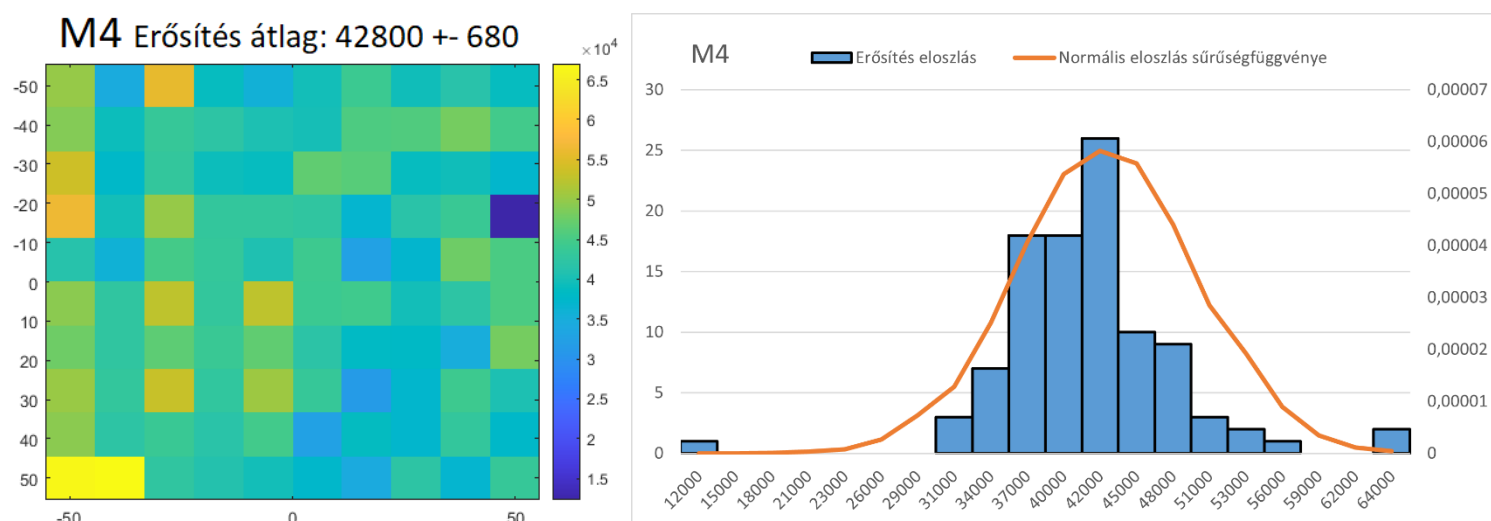


c,

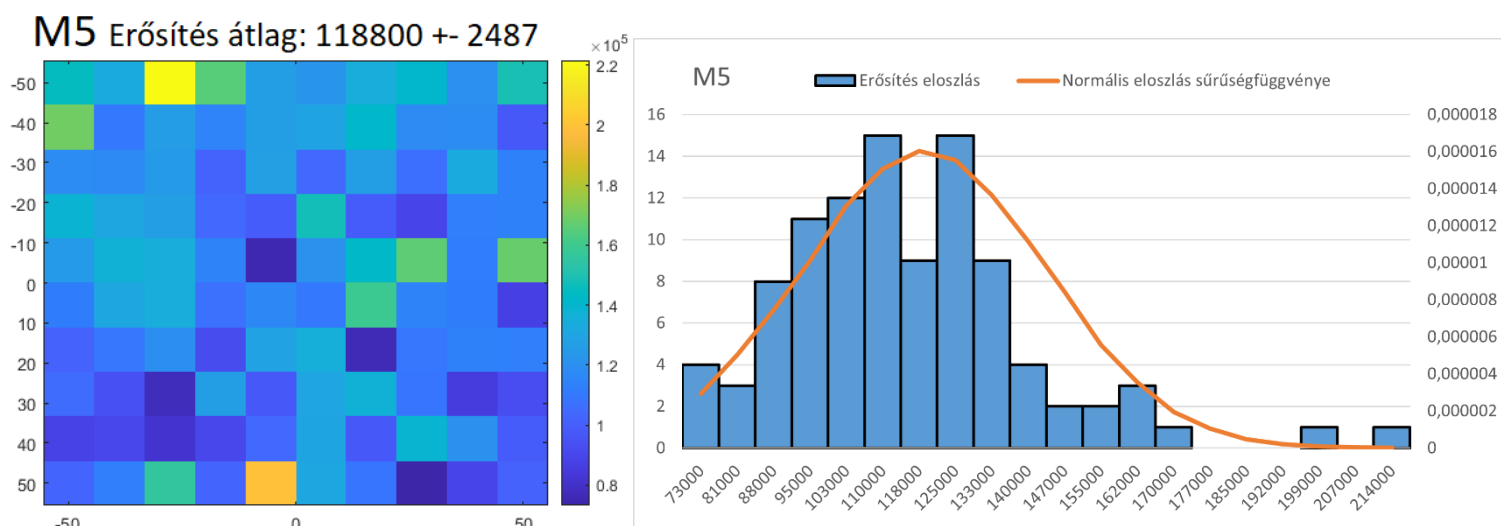
M3 Erősítés átlag: 34300 +- 525



d,



e,



38. ábra: A legjobb lézer-minta párosítás mellett felvett erősítés térképek és azok eloszlása.

Az erősítés térképeken és az eloszlás grafikonokon is jól látszik, hogy a minták közel normál eloszlásúak, és a **11. táblázatban** található relatív szórási értékek alapján a minták felülete kellően egységesnek tekinthető. Egyedül az M1-es (tisztá arany) mintán mért erősítés értékeknek kiugró a relatív szórása.

Viszont meg kell jegyezni, hogy egy 100x100 μm -es tartomány, a mintának csupán egy kis részét jellemzi, és a minta széléhez közeledve, ahol egyre kevesebb nanorészecske rakódott

le az előállítási folyamat során, a megfigyelt eloszlások jelentősen megváltozhatnak. Az előzőleg elvégzett SERS mérések során igyekeztünk az egész mintát lefedő pontokon mérni.

Az erősítés sűrűségfüggvényének paraméterei	M1	M2	M3	M4	M5
Átlag (csúcs helye)	41200	103100	34300	42800	118800
Szórás	21370	11700	5250	6790	24870
Relatív szórás (%)	51,87	11,35	15,31	15,86	20,93
Félértékszélesség	48000	27000	13000	17000	59000

11. táblázat: *Az adott mintákon készült erősítés térképek normális eloszlású sűrűségfüggvényeinek paraméterei.*

5. Összefoglalás

A szakdolgozatban tiszta arany, ezüst és különböző összetételű arany-ezüst nanorészecske hordozók hatását vizsgáltam meg a felület erősített Raman szórás folyamatára (SERS). Megfelelő gerjesztő lézer esetén, a fém nanorészecskék felületén kialakuló lokális felületi plazmon rezonancia (LSPR) által keltett elektromágneses tér, és az arany, ezüst részecskék analittal vett kémiai kölcsönhatása, együttesen a Raman szórt fotonok intenzitásának növekedéséhez vezetnek. Ezt a jelenséget felhasználva nagyságrendekkel megnövelhetjük a Raman spektroszkópiás mérések kvalitatív és kvantitatív mérési határait, továbbá felhasználhatjuk a fém nanorészecske hordozókat egyéb, nagy kimutatási határral rendelkező érzékelők előállítására is.

A méréseim során 5, tömegszázalékban eltérő, Ag-Au nanorészecskéket tartalmazó hordozókat vizsgáltam meg 3 különböző gerjesztő lézerrel (473, 532 és 633 nm) és 2 analit koncentráció mellett (1 és 10 μM). A minták morfológiai paramétereinek és összetételeinek vizsgálata érdekében pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM), energia-diszperzív röntgen analízissel (EDX), és atomerő-mikroszkóppal (AFM) is történtek mérések. Továbbá a minták optikai tulajdonságainak tanulmányozása érdekében spektrofotométeres mérésekkel határozottam meg a minták plazmon rezonancia csúcsait. A SERS mérésekhez analitként a mérések során Rodamin 6G-t használtam, amelyből egy 10mM koncentrációjú referencia mintát is készítettem, egyszerű üveglap hordozóra cseppentve. A mintákon mért intenzitás értékeket a referenciával összehasonlítva kiszámoltam az erősítés értékeket, amelyekkel az adott mintákat már jellemezni tudtam.

Összességében megvizsgáltam, hogyan befolyásolják az egyes minták a SERS hatást, az erősítés mértékét, hogy ezek alapján meghatározzam az optimális mérési paramétereiket, illetve kiválasszam a legjobb típusú mintákat és iránymutatást adhassunk a jövőbeli felhasználásukra a SERS területén.

A méréseink alapján általánosan elmondható, hogy a minták ezüst tömegszázalékának csökkenésével, nő a minták plazmon rezonanciájának hullámhossza. Alacsony analit koncentráció esetén az optimális lézer hullámhosszának értéke leköveti a mintákon mért plazmon rezonancia hullámhosszának értékeit. Továbbá azt is megfigyeltük, hogy ez az összefüggés nagyobb koncentrációk esetén megváltozik, és az optimális mérési paramétereket legnagyobb mértékben, már a mérni kívánt analit karakterisztikája határozza

meg. Ezek alapján a minták tulajdonságainak meghatározásához, azokat az 1 μ M analit koncentráció mellett elvégzett mérések alapján értékeltem ki.

Vizsgálataim során arra az eredményre jutottam, hogy a tiszta ezüst minta (M5) erősítése az összes mérési paraméter mellett kiemelkedően nagy volt. Az M2-es és M4-es minták erősítés értékei viszonylag nagyok voltak, de csak az optimális mérési beállítások mellett és gerjesztő lézer során, míg nem megfelelő lézert használva akár két nagyságrendes csökkenést is tapasztaltunk. Az M3-as minta erősítés értékei kisebbek voltak a várttól, mivel annak felületi érdessége a többi mintához képest kiugróan nagy volt. Ezen megfigyelés alapján fontos odafigyelni a minták előállítása során a felületi érdessége értékére. Összességében érdemes lehet ezen típusú, vagyis arany-ezüst ötvözetű mintákat további vizsgálatok alá vetni, mivel megfelelő mérési körülményeken megtartják az ezüst nanorészecskék nagy erősítő jellegét, az arany potenciálisan kedvező kémiai tulajdonságai mellett.

6. Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Csarnovics Istvánnak, hogy munkájával és szakértelmével segítette a tudományos diákköri dolgozat létrejöttét, továbbá, hogy mindig lehetett hozzá fordulni iránymutatásért.

Köszönetet szeretnék még mondani Pál Petrának, az egyes mérési szakaszok elvégzésének bemutatásáért, és a dolgozat megírása során adott tanácsaiért és meglátásaiért.

Köszönetet szeretnék mondani Dr. Kohut Attilának és munkatársainak, akik lehetővé tették, hogy általuk előállított mintákat megvizsgálhattam.

Köszönetet szeretnék mondani Dr. Juhász Laurának, aki a SEM és EDX méréseket végezte a mintáinkon.

7. Irodalomjegyzék

- [1] <https://www.physik.hu-berlin.de/de/nano/lehre/Gastvorlesung%20Wien/> plasmonics (Utolsó megtekintés: 2022.04.28.)
- [2] <https://en.wikipedia.org/wiki/Plasmon> (Utolsó megtekintés: 2022.04.28.)
- [3] https://www.jeol.co.jp/en/words/emterms/search_result.html?keyword= volume%20plasmon (Utolsó megtekintés dátuma: 2022.04.04.)
- [4] Stefan A. Maier, Plasmonics: Fundamentals and Applications (2007)
- [5] <https://www.quora.com/Why-are-metals-shiny> (Utolsó megtekintés dátuma: 2022.04.04.)
- [6] Rana Sadaf Anwar, Huansheng Ning, Lingfeng Mao, Recent advancements in surface plasmon polaritons-plasmonics in subwavelength structures in microwave and terahertz regimes (2018)
- [7] https://en.wikipedia.org/wiki/Surface_plasmon (Utolsó megtekintés dátuma: 2022.04.04.)
- [8] <https://www.bionavis.com/en/technology/mathematics-spr/> (Utolsó megtekintés dátuma: 2022.04.04.)
- [9] Ming Li, Scott K. Cushing, Nianqiang Wu, Plasmon-enhanced optical sensors: a review (2015)
- [10] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:LSPR_in_gold_nanoparticles.jpg (Utolsó megtekintés dátuma: 2022.04.04.)
- [11] Eliza Hutter, Janos H. Fendler, Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance (2004)
- [12] <https://www.phornano.com/4ngold> (Utolsó megtekintés dátuma: 2022.04.04.)
- [13] Leda G. Bousiakou, Hrvoje Gebavi, Lara Mikac, Stefanos Karapetis, Mile Ivanda, Surface Enhanced Raman Spectroscopy for Molecular Identification- a Review on Surface Plasmon Resonance (SPR) and Localised Surface Plasmon Resonance (LSPR) in Optical Nanobiosensing (2019)
- [14] <https://lamdagen.com/wp-content/uploads/2022/03/LamdaGen-Plasmonic-Sensors-vs-Au-Colloids-1.pdf> (Utolsó megtekintés: 2022.04.28.)
- [15] https://lamdagen.com/wp-content/uploads/2014/04/LightPathBrochure_071312_1upsechi.pdf (Utolsó megtekintés dátuma: 2022.04.28.)
- [16] https://en.wikipedia.org/wiki/Surface_plasmon_resonance (Utolsó megtekintés dátuma: 2022.04.28.)
- [17] Gaoling Liang, Zewei Luo, Kunping Liu, Yimin Wang, Jianxiong Dai & Yixiang Duan, Fiber Optic Surface Plasmon Resonance-Based Biosensor Technique: Fabrication, Advancement, and Application (2015)
- [18] Ming Li, Scott K. Cushing, Nianqiang Wu, Plasmon-enhanced optical sensors: a review, Analyst, 2015, 140, 386 (2014)
- [19] <https://www.horiba.com/sjp/scientific/technologies/raman-imaging-and-spectroscopy/raman-spectroscopy/> (Utolsó megtekintés: 2022.04.28.)
- [20] Smith & G. Dent, Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach 1st ed., Wiley (2005)
- [21] <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/raman-spectrometers/what-is-raman-spectroscopy.html>

(Utolsó megtekintés dátuma: 2022.04.28.)

- [22] Young Chai Cho, Sung IlAhn, Fabricating a Raman spectrometer using an optical pickup unit and pulsed power, Scientific Reports (2020)
- [23] https://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy
(Utolsó megtekintés dátuma: 2022.04.28.)
- [24] Dong Wei, Shuo Chen, Quan Liu, Review of Fluorescence Suppression Techniques in Raman Spectroscopy (2015)
- [25] Bhavya Sharma, Renee R.Frontiera, Anne-Isabelle Henry, Emilie Ringe, Richard P.Van Duyne, SERS: Materials, applications, and the future (2012)
- [26] Gokhan Demirel, Hakan Usta, Mehmet Yilmaz, Merve Celik, Husniye Ardic Alidagibe, Fatih Buyukserind, Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): an adventure from plasmonic metals to organic semiconductors as SERS platforms (2018)
- [27] Gloria M. Herrera, Amira C. Padilla, Samuel P. Hernandez-Rivera, Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) Studies of Gold and Silver Nanoparticles Prepared by Laser Ablation (2013)
- [28] WE Smith, C Rodger, Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS), Applications (1999)
- [29] Kaidi Wang, Shenmiao Li, Marlen Petersen, Shuo Wang, Xiaonan Lu, Detection and Characterization of Antibiotic-Resistant Bacteria Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (2018)
- [30] <https://analyticalscience.wiley.com/do/10.1002/was.000400012>
(Utolsó megtekintés dátuma: 2022.04.04.)
- [31] <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenvs.2020.00071/full>
(Utolsó megtekintés dátuma: 2022.04.28.)
- [32] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5789313/>
(Utolsó megtekintés: 2022.04.28.)
- [33] Gediminas Seniutinas, Lorenzo Rosa, Gediminas Gervinskas, Etienne Brasselet, Saulius Juodkazis, 3D nano-structures for laser nano-manipulation (2013)
- [34] M. Sherif El-Eskandarany, Abdulsalam Al-Hazza, Latifa A. Al-Hajji, Naser Ali, Ahmed A. Al-Duweesh, Mohammad Banyan, Fahad Al-Ajmi, Mechanical Milling: A Superior Nanotechnological Tool for Fabrication of Nanocrystalline and Nanocomposite Materials (2021)
- [35] Dr Russell Binions, Prof. Ivan P. Parkin, Novel Chemical Vapour Deposition Routes to Nanocomposite Thin Films (2011)
- [36] Phuong V. Pham, Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Graphene (2018)
- [37] Muhammad Shahid Rafique, Muhammad Rafique, Muhammad Bilal Tahir, Syeda Hajra, Tasmia Nawaz, Falak Shafiq, Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications, Chapter 3 - Synthesis methods of nanostructures, Pages 45-56 (2020)
- [38] https://en.wikipedia.org/wiki/Sol%E2%80%93gel_process
(Utolsó megtekintés: 2022.04.28.)
- [39] Halah H. Rashed, Silver Nanoparticles Prepared by Electrical Arc Discharge Method in DIW (2016)
- [40] Andreas Schmidt-Ott, Spark Ablation Building Blocks for Nanotechnology, Jenny Stanford Publishing (2020)
- [41] Neha Arora, N.N. Sharma, Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review (2014)

- [42] Der-Chi Tien, Liang-Chia Chen, Nguyen Van Thai, Sana Ashraf, Study of Ag and Au Nanoparticles Synthesized by Arc Discharge in Deionized Water (2010)
- [43] Jen-Kuang Lung, Jen-Chuen Huang, Der-Chi Tien, Chih-Yu Liao, Kuo-Hsiung Tseng, Tsing-Tshin Tsung, Wen-Shiow Kao, Teh-Hua Tsai, Ching-Song Jwo, Hong-Ming Lin, Leszek Stobinski, Preparation of gold nanoparticles by arc discharge in water (2006)
- [44] Ali Akbar Ashkarran, A novel method for synthesis of colloidal silver nanoparticles by arc discharge in liquid (2010)
- [45] <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2010/634757/fig1/>
(Utolsó megtekintés dátuma: 2022.04.04.)
- [46] Attila Kohut, Viktória Horváth, Zsuzsanna Pápa, Balázs Vajda, Judit Kopniczky, Gábor Galbács, Zsolt Geretovszky, One-step fabrication of fiber optic SERS sensors via spark ablation (2021)
- [47] Attila Kohut, Albert Kérib, Viktória Horváth, Judit Kopniczky, Tibor Ajtaia, Béla Hoppa, Gábor Galbács, Zsolt Geretovszky, Facile and versatile substrate fabrication for surface enhanced Raman spectroscopy using spark discharge generation of Au/Ag nanoparticles (2020)
- [48] http://foundation04.chem.elte.hu/Fizikai_kemia_lab_gyak_kemia_BSc/04_BLOKK/spektroszkopia_emlekezteto.pdf (Utolsó megtekintés dátuma: 2022.04.24.)
- [49] https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim_document_fi le/brochures/10404/c101-e171_uv-3600i_plus.pdf
(Utolsó megtekintés dátuma: 2022.04.24.)
- [50] https://en.wikipedia.org/wiki/Rhodamine_6G, I T Sugiarto et al 2017 J. Phys.: Conf. Ser. 817 012047
(Utolsó megtekintés dátuma: 2022.04.24.)
- [51] X N He, Y Gao, M Mahjouri-Samani, P N Black, J Allen, M Mitchell, W Xiong, Y S Zhou, L Jiang, Y F Lu, Surface-enhanced Raman spectroscopy using gold-coated horizontally aligned carbon nanotubes (2012)
- [52] https://www.dartmouth.edu/emlab/docs/horiba_scientific_labram_hr_evolution_raman_spectrometer_manual.pdf (Utolsó megtekintés dátuma: 2022.04.24.)
- [53] E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, P. G. Etchegoin, Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study (2007)
- [54] <https://www.hindawi.com/journals/aot/2011/213783/fig2/>
(Utolsó megtekintés dátuma: 2022.04.24.)
- [55] <https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/raman-imaging-and-spectroscopy/raman-spectrometer-presentation/>
(Utolsó megtekintés dátuma: 2022.04.24.)