



**DEBRECENI EGYETEM TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS
TECHNOLÓGIAI KAR
VILLAMOSMÉRNÖK ALAPSZAK INFORMÁCIÓTECHNIKAI
SZAKIRÁNY
NAPPALI TAGOZAT**

OTDK DOLGOZAT

FÉM NANORÉSZECSKÉK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA ÉRZÉKELŐK FEJLESZTÉSÉNEK CÉLJÁBÓL

Témavezetők:
Dr. Csarnovics István
egyetemi docens

Pál Petra
PhD hallgató

Készítette:
Feczus Milán
villamosmérnök hallgató

**DEBRECEN
2022**

Tartalomjegyzék

Jelmagyarázat	2
Bevezető	3
1. Irodalmi áttekintés	4
1.1. A Raman-spektroszkópia alapjai	4
2. Nanostruktúrák	8
2.1. Szén nanostruktúrák	8
2.2. Félvezető nanostruktúrák	9
2.3. Kerámia nanostruktúrák	9
2.4. Fém nanostruktúrák	10
3. Módszertan	11
3.1. Felületi nanostruktúrák létrehozása	11
3.2. Használt molekulák	14
3.2.1. 4-Merkapto-Fenil-Boronsav (4-Merkaptophenyl Boronic acid (4-MPBA)).....	14
3.2.2. Rodamin 6G (Rhodamine 6G (R6G))	15
3.3. Mérési előkészületek	17
3.3.1. Hordozók előkészítése.....	17
3.3.2. Eszközök előkészítése	18
3.4. SERS mérések	18
4. Eredmények bemutatása.....	20
4.1. 4-MPBA eredmények	20
4.2. Rodamin 6G eredmények	25
5. Összegzés	33
Köszönetnyilvánítás	35
Irodalomjegyzék.....	36

JELMAGYARÁZAT

SERS – Surface Enhanced Raman Spectroscopy (Felület erősített Raman spektroszkópia)

4-MPBA – 4-Merkaptophenyl Boronic Acid (4-Merkapto-Fenil-Boronsav)

R6G – Rhodamine 6G (Rodamin 6G)

LSPR – Localized Surface Plasmon Resonance (Lokalizált Felületi Plazmon Rezonancia)

SWNT – Single-Walled Nanotube (Egyfalú Nanocső)

MWNT – Multi-Walled Nanotube (Többfalú Nanocső)

NP – Nanoparticles (Nanorészecskék)

R123 – Rhodamine 123 (Rodamin 123)

RB – Rhodamine B (Rodamin B)

Nd:YAG – Neodymium-doped: Yttrium Aluminum Garnet (Neodímmiummal adalékolt: Ittrium Alumínium Gránit)

VLS – Vapour-Liquid-Solid (Gőz-Folyadék-Szilárd)

CVD – Chemical Vapour Deposition (Kémiai Gőzfázisú Leválasztás)

LPCVD – Low-Pressure Chemical Vapour Deposition (Alacsony Nyomású Kémiai Gőzfázisú Leválasztás)

SiNW – Silicon Nanowire (Szilícium Nanohuzal)

SiNTr – Silicon Nanotree (Szilícium Nanofa)

SEM – Scanning Electron Microscope (Pásztázó Elektron Mikroszkóp)

BEVEZETŐ

Az ember, aki miatt e dolgozatot is el tudtam készíteni C.V. Raman, egy indiai kutató, akinek rendkívüli felfedezése egy új, roncsolásmentes analitikai módszer felfedezéséhez vezetett. Raman egy hajóút során szembesült vele, hogy a tengervíz felületéről nemcsak a kék színű fénynyalábokat látja visszaverődni, hanem zöld színűeket is. Laboratóriumi körülmények között sikerült az effektsut reprodukálni, amely Raman nevét viseli és aki felfedezéséért 1930-ban Nobel díjat kapott. Az effektus a fény-anyag kölcsönhatásán alapszik, méghozzá a rugalmatlan szórás. A fény rugalmasan és rugalmatlanul is tud szóródni. A rugalmatlan szórás az anyag szerkezetéről, kötősszerkezetéről ad információkat. A fény-anyag kölcsönhatásának hatáskeresztmetszete igen kicsi, így a kapott jelek intenzitása is alacsony. A felület erősített Raman spektroszkópiát (Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)), már a '70-es években is alkalmazták, pontosabban 1973-tól, amikor is az Egyesült Királyságban a Southamptoni Egyetem Kémia Tankszékén Martin Fleischmann, Patrick J. Hendra és A. James McQuillan [1] először figyelték meg a piridin adszorpcióját elektrokémiaailag érdesített ezüstön. A SERS hatás felfedezése igen hatékonynak bizonyult a tudományágak legtöbb területén, hiszen számtalan ún. „tracking” eljárás a SERS segítségével lett kidolgozva úgy, mint: összetétel vizsgálatok, drogtesztek vagy akár fertőzés diagnózis módszerek.

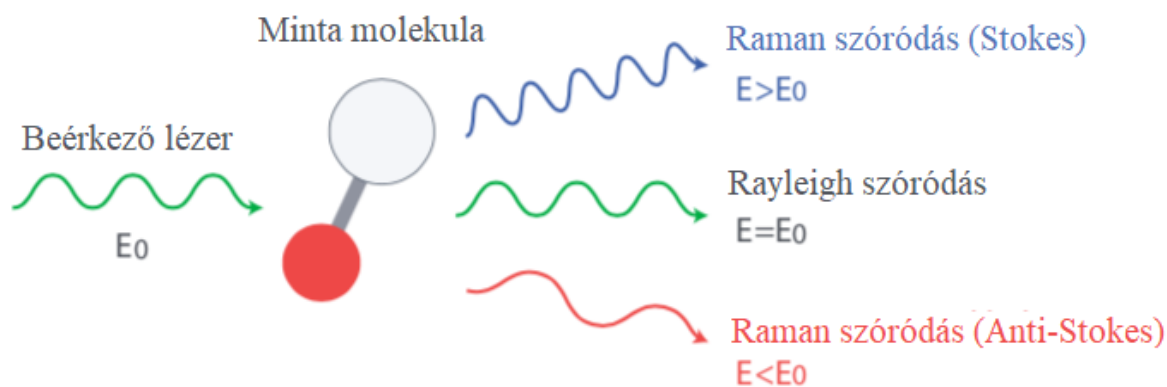
Ebben a dolgozatban a SERS mérési módszert alkalmazom és tanulmányozom, hogyan növelhető szén alapú nanorészecskék által a Raman szórás mértéke, illetve az általunk előállított nanostruktúrák által mi az a minimális analit koncentráció, amely kimutatható.

Munkám során arany vékonyréteggel bevont szilícium nanocsövekből kialakított SERS hordozót alkalmaztam. A SERS hordozó tanulmányozása céljából két ismert molekulát használtam, nevezetesen a(z) 4-MPBA és a(z) R6G molekulák etanolban oldatott oldatait. A SERS mérések során az eredményekből meghatároztam mindkét analit oldat esetében a kimutatási határ értékét, illetve meghatároztam melyik SERS hordozó (milyen méretű, arányú és struktúrájú nanorészecske) a legoptimálisabb fokozás céljából.

1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1.1. A Raman-spektroszkópia alapjai

A Raman-spektroszkópia a rezgési spektroszkópiai módszerek csoportjába tartozik. A Raman-spektroszkópia egy roncsolásmentes analízis technika, amely részletes információt nyújthat számunkra különböző kémiai szerkezetekről, a szerkezetek közötti kölcsönhatásokról, továbbá fázisbeli, polimorf, kristályos és molekuláris kölcsönhatásokról is. A Raman-spektroszkópia a fényszóródás elvén alapul. A fizikában a szórás olyan jelenség, mely során a részecskék egymással vagy az erőhatás centrumával ütközve, a részecskék irányt változtatnak rendezetlenül, de matematikailag jól leírható módon. A jelenség során, megkülönböztetünk rugalmas és rugalmatlan szórást, ahogyan azt az **1. ábrán** láthatjuk. Rugalmas szóródásról beszélünk, amikor a kölcsönhatás során a részecskék teljes mozgási energiája és impulzusa megmarad. Ha a mozgási energia megmaradása nem érvényesül, mert annak egy része az energia más formájává alakul, pl. egyes résztvevők gerjesztett állapotba kerülnek úgy, hogy a kezdeti és végállapotú részecskék még megfeleltethetők egymásnak, akkor rugalmatlan szórás történt [2]. A Raman effektusnál az utóbbiról van szó.



1. ábra: Fény, anyag kölcsönhatás [3]

A Raman-spektroszkópia során monokromatikus fényforrással – legtöbb esetben lézerrel – világítjuk meg a mintát, így a fény fotonjainak hatására a molekulák gerjesztett állapotba kerülnek. Ez az állapot tranziens, csak kevés ideig létezik.

Ezután két dolog történhet:

1. A fény rugalmasan visszaszóródik, a molekula pedig visszakerül az alapállapotába. Ebben az esetben nincs energiaváltozás, tehát a lézer által kibocsátott fotonok

energiája és a szórt fény fotonjainak energiája egyenlő. Ezt nevezzük Rayleigh szórásnak.

$$\Delta E_L = \Delta E_R$$

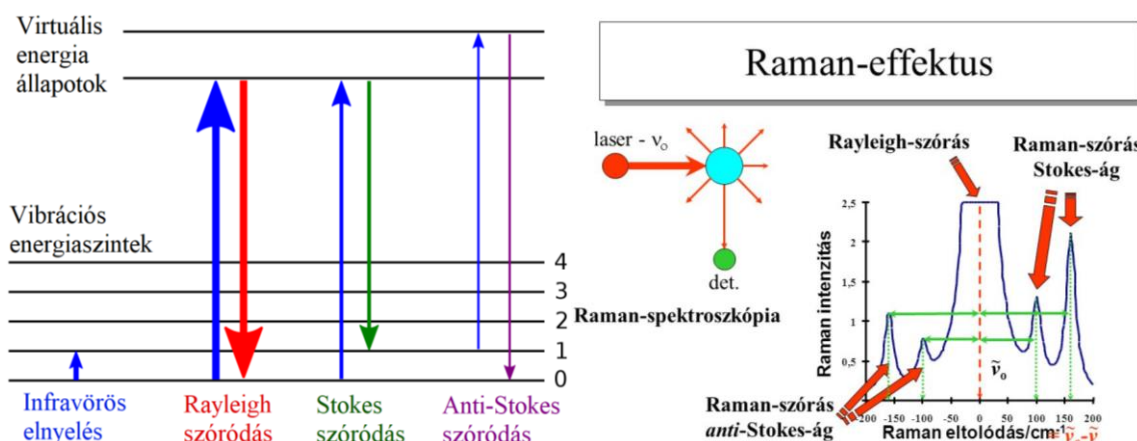
2. A beérkező fotonok hatására a molekula gerjesztett állapotba kerül, majd a molekuláról visszaszóródott fotonok energiája megváltozik, rugalmatlan szórás következik be. Abban az esetben, ha a visszaszóró foton energiája kisebb, mint a bejövőé akkor Stokes-szórásról beszélünk.

$$\Delta E_S = \Delta E_L - E_{0 \rightarrow 1}$$

3. Abban az esetben, ha a visszaszóró foton energiája nagyobb, mint a bejövő foton energiája, tehát a molekula már gerjesztett állapotban volt, akkor Anti-Stokes szórásról beszélünk

$$\Delta E_{AS} = \Delta E_L + E_{0 \rightarrow 1}$$

Ezeket az átmeneteket mutatja be a **2. ábra**.



2. ábra: Infravörös és Raman kölcsönhatások [4]

Összefoglalva tehát, Raman eltolódásnak nevezzük azt az energiakülönbséget, amelyet a molekula energiájának a beeső fény és a szórt fény közötti különbségei okoznak. A Raman spektrumban a csúcsok alacsonyabb vagy magasabb hullámhossz felé történő eltolódása a molekulák kötéseinek a hosszával vannak összefüggésben. A rövidebb kötэшossz magasabb hullámszám eltolódást okoz, illetve a hosszabb kötэшosszt az alacsonyabb hullámszám eltolódásához lehet kapcsolni. Ha a molekulák kémiai kötéseinek a hossza megváltozik valamilyen belső vagy külső hatásra, akkor ez a hullámszám eltolódásához vezet.

A Raman spektrum maga jellemzően eltérő kémiai ujjlenyomatok, amelyek egy-egy molekulához vagy esetleg különféle anyagokhoz tartozik. Ezt használhatjuk az anyagok gyors

azonosításához, illetve más anyagoktól való megkülönböztetéséhez. A Raman technikát számos különböző minta elemzésére lehet felhasználni. Általában alkalmas a következők elemzésére:

- szilárd testek, folyadékok, gázok, porok, gélek
- szervetlen, szerves és egyéb biológiai anyagok
- tiszta vegyi anyagok, keverékek, oldatok
- fém oxidok és korrózió

Általában nem alkalmas fémek és azok ötvözeinek elemzésére. Napjainkban igen széles körben használják a Raman-spekroszkópiát, mint vizsgálati módszert. Használják a művészetekben, a régészetben, a kémiában, a geológiában, az élettudományban, félvezetőknél és a gyógyszerészetben is.

Egyetlen hátránya azonban korlátozza a felhasználását, ugyanis a visszaszórt fénynek, nagyon kevés hányada az (jellemzően a szórt fény 0,000001%-a), amely Raman szórást szenved. Ezért az olyan tudományterületek számára, ahol kis mennyiségű minta áll rendelkezésre a Raman mérések nem, vagy csak korlátozottan elérhetőek.

Nagy áttörést jelentett, amikor 1973-ban Southamptonban a helyi egyetemen Martin Fleischmann, Patrick Hendra és James McQuillan [1] felfedeztek egy módszert, amely a spektroszkópia hatékonyságának jelentős javulásához vezetett. A kísérlet során piridint használtak, aminek a spektrumában ezerszeres növekedést véltek felfedezni, amikor elektrokémiai érdesített ezüst elektródát használtak. Az eljárás során a beeső fény ténylegesen csapdába esik a fém felszínén, melynek fotonjai a fém legeslegszején elhelyezkedő elektronokat és a felületet gerjesztik, amelyek így felületi plazmonná formálódnak. Ez a felületi plazmon alapvetően egy olyan elektronhullám, ami egy állandó, mozdulatlan hullám a hordozó különböző pontjain megtapadva. Ez egy rendkívül erős elektromos teret hoz létre, melyet később felhasználhatunk. A módszert felület erősített Raman spektroszkópiának nevezték el (röviden SERS – Surface Enhanced Raman Spectroscopy).

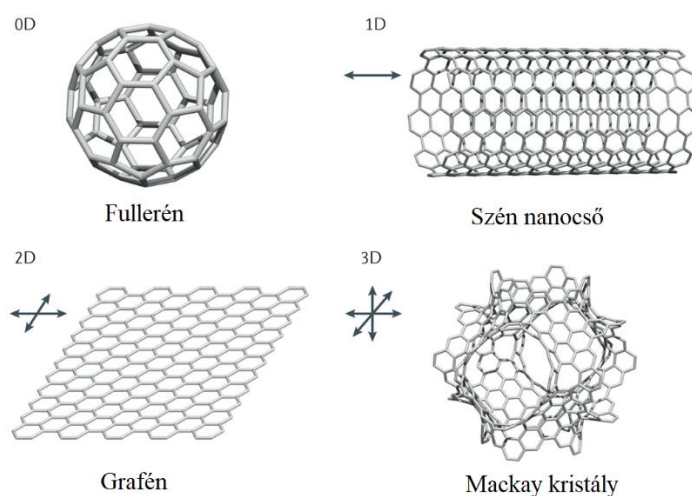
A SERS hatás lényegében a molekulából származó Raman szórás felerősítése, amihez a molekuláknak látható fénnel gerjesztett nanoszerkezetű fémstruktúrák közelében kell elhelyezkedniük. Az erősítés mértéke 10^{10} -tól 10^{11} -ig terjedhet [5,6]. Ma a kémia és a biológia legtöbb kutatási ágazatában alkalmazzák, különösen érzékelési felhasználások során. Vannak például olyan kémiai szenzorok melyek az élelmiszerekben és a vízben található szennyező anyagok nyomainak kimutatására alkalmasak, és vannak olyan biológiai szenzorok - más néven

bioszenzorok - melyek alkalmasak a biomarker¹ molekulák detektálására és így kulcsfontosságúak a rákdiagnosztikában is. Egy másik példa, hogy az antitestek és az arany nanorészecskék nagy érzékenységgel és specifikussággal használhatók fehérjék mennyiségi meghatározására [7,8]. A SERS arany és ezüst nanorészecskék és Raman-aktív színezékek kombinációjával specifikus DNS- és RNS-szekvenciák megcélzására használható [9]. A SERS effektus eredete szorosan összefügg a hordozó fő optikai tulajdonságával, az LSPR-rel. A felületi töltéssűrűség periodikusan ismétlődő rezgését (oszillációját), melynek következményeként a fémfelület és a dielektrikum határán a felülethez közel egy erős és egyben erősen csillapított tér alakul ki, felületi plazmon rezonanciának nevezzük. Értelemszerűen ennek lokalizált változatát nevezzük LSPR-nek, illetve leggyakrabban ezt használjuk érzékelők alkalmazásakor. Ahhoz hogy a Raman jeleket kellően erősíteni tudjuk az LSPR segítségével, fém nanostruktúrákra van szükség, amelyeket különböző technológiákkal képesek vagyunk előállítani. A dolgozatban megvizsgálom, hogy az arany vékonyréteggel bevont szilícium nanoszál alkalmas-e SERS hordozónak.

¹ A biomarker olyan vegyület, amely többek között jelzi egy-egy betegség jelenlétét, ill. annak súlyossági fokát. Egy biomarker igen sokféle lehet: (főként szerves) molekulák, enzimek, hormonok, gének által előállított termékek, de lehet valamely speciális sejttípus is.

2. NANOSTRUKTÚRÁK

Eltérő geometriájú SERS hordozók léteznek úgymint, fémizolált rétegek, nanogömbök, háromszögek, hengerek, gyémántok, kristályok stb. Természetesen ezek mindegyike különböző méretűek lehetnek, különböző atomokból épülhetnek fel és így különböző célt is szolgálnak. Négyféle dimenziójú nanostruktúra típust különböztetünk meg. Ezek lehetnek nanorészecskék, nanoszálak vagy nanocsövek (növesztéstől függ), nanorétegek, bevonatok, valamint nanostruktúrákból felépülő nanopórusos anyagok. A felsoroltak dimenziójuk szerint 0D, 1D, 2D, 3D, melyeket a **3. ábra** mutat be.



3. ábra: Szén nanostruktúrák [10]

A nanostruktúrák tulajdonságai mind fizikailag mind kémiaiilag teljesen eltérők, mint a tömbi struktúráknak. Azért létezik ennyi különböző típusú nanostruktúra ugyanis a méretük és alakjuk nagyban befolyásolják a tulajdonságaikat. Ezek a különbségek a térbeli struktúrákra és alakokra, a fázisátalakulásokra, az elektron szerkezetre, a kémiai reaktivitásra vonatkoznak. 1D-s nanostruktúráknál például egy jelentős jellemzője a csöveknek az ún. „aspect ratio”. Ez megmutatja a nanocsövek hossz/átmérő arányát, mely minél nagyobb szám annál jobb [11].

2.1. Szén nanostruktúrák

A szén nanostruktúrák azért fontosak, mert a szén a hatodik leggyakoribb elem, valamint alap építőeleme az élő szervezeteknek és négy vegyértékének köszönhetően igen változatosan tud molekulákat alkotni a periódusos rendszer többi elemével.

A fullerén a szén 0D-s nanoméretű részecskéje, melynek kiterjedésük mindhárom irányban kisebb, mint 100 nm. Jellemzően öt és hatszögekből álló gömbszerű felület,

leggyakoribb változatai a C_{60} és a C_{70} fullerének, melyek értelemszerűen 60 illetve 70 szén molekulából épülnek fel. Származékaik lehetnek vezetők, szigetelők, félvezetők, szupravezetők, ferromágneses, illetve paramágneses anyagok. Célzott hatóanyag bevitelnél előszeretettel alkalmazzák a fulleréneket.

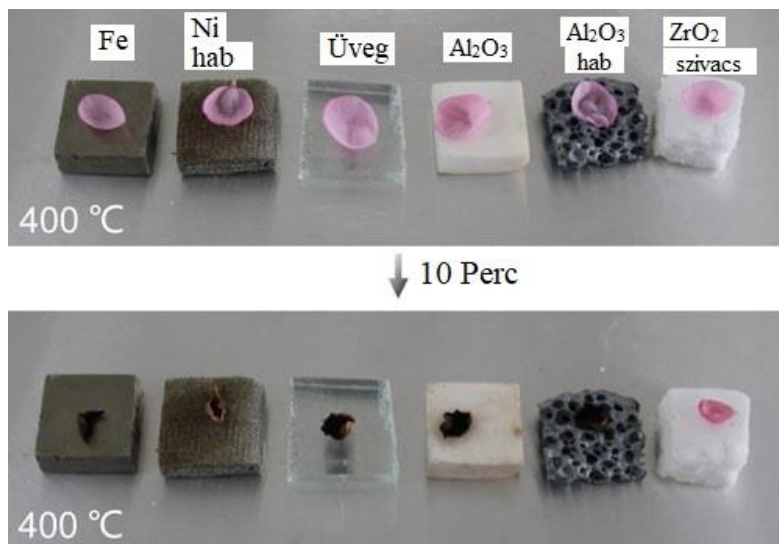
1D-s nanostruktúrája, azaz a szén nanocsövek is igen elterjedtek. Szálerősítés szempontjából kiváló, az anyagok strukturális minőségét tudjuk vele erősíteni, úgy, hogy az anyag össztömegét, súlyát lecsökkentjük, illetve az anyag mennyiséget is. Megkülönböztetünk egyfalú (SWNT), illetve többfalú (MWNT) nanocsöveket is. Feltekerésük alapján lehet zigzag, armchair, chiral és ezek alapján változnak a tulajdonságaik is. Kitűnő vezetési, mechanikai és optikai tulajdonságokkal rendelkeznek, illetve kémiai stabilitásuk is jó. Alkalmazása széleskörű, ugyanis az élet minden területén alkalmazzák úgymint, szénszálas termékekben, napelemekben, mikroelektronikában, eszközökben, alkatrészekben.

2.2. Félvezető nanostruktúrák

A félvezető nanorészecskék tiltott sávja a fő tulajdonsága, ugyanis rendkívül széles, sokkal szélesebb, mint egy hagyományos tömbi félvezetőé. A félvezető NP-k részecskeméretével szabályozhatóvá teszi a nanokristályok fotoelektromos tulajdonságait. Így kitűnően felhasználhatók lineáris és nemlineáris optikai berendezésekben, a fotokatalízisben, lumineszcenciás jelenségek vizsgálatában [11]. Tulajdonképpen a tulajdonságaik ugyanúgy a szigetelők és a vezetők tulajdonságai közé tehetők, tehát ebben hasonlít a tömbi alakjához.

2.3. Kerámia nanostruktúrák

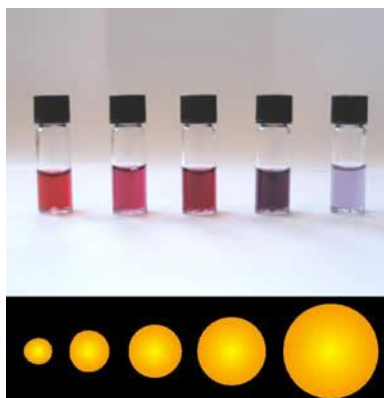
A kerámia NP-k szervesetlen nemfémes szilárd anyagok, amelyeket hevítéssel majd ezt követően hűtéssel szintetizálnak. Ezek amorf, polikristályos, sűrű, porózus vagy üreges formában fordulnak elő. Ezért ezek a NP-k nagy figyelmet szentelnek a kutatóknak, mivel azok olyan alkalmazásokban hasznosítják, mint a katalízis, fotokatalízis, a festékek fotodegradációja és képalkotó alkalmazások [12]. Egy kutatás [13] azt is kimutatta, hogy a kerámiaszivacsok figyelemreméltóan jól szigetelnek magas hőmérsékleten. Az egyik kísérletben a kutatók egy virágszirmot helyeztek egy 7 milliméter vastagságú, cirkónium-dioxidból (egy gyakori kerámiaanyag) készült nanoszálakból álló szivacs tetejére. Miután a szivacs alját $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on tartották 10 percig, a tetején lévő virág alig hervadt el. Eközben a más típusú porózus kerámiaanyagokra helyezett szirmok ugyanilyen körülmények között ropogósra égtek. A kísérlet a **4. ábrán** tekinthető meg.



4. ábra: Kerámiatípusok hőállósága [13]

2.4. Fém nanostruktúrák

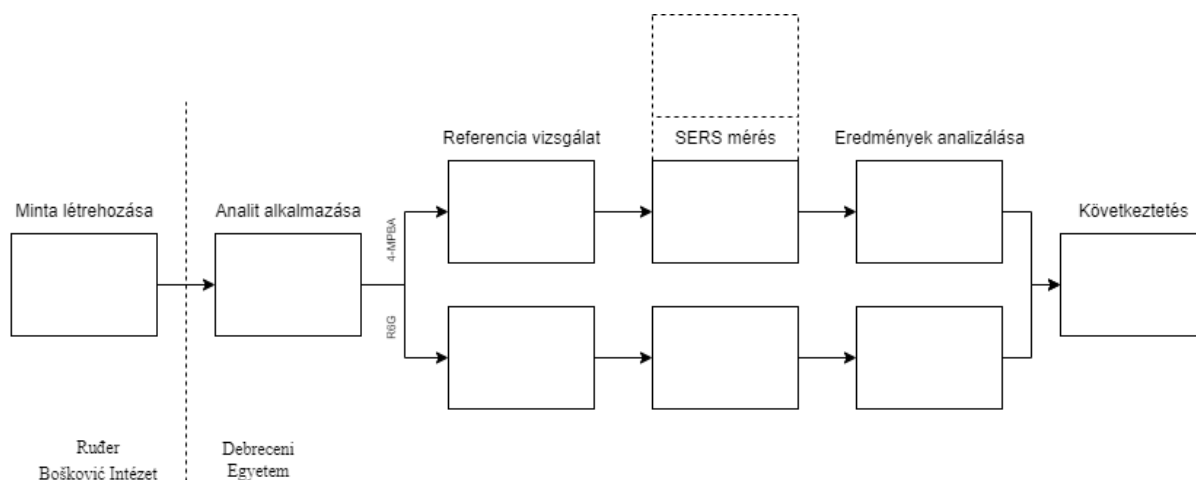
SERS eljárások során általában fém nanostruktúrákat használnak, melyeknek optoelektromos tulajdonságai kiemelkedők és amelyekkel LSPR segítségével gerjesztik a felületet. LSPR szempontjából fontos a fém nanostruktúrák alakja és mérete is. Különböző tanulmányok áttekintése során legtöbbször arany, ezüst, illetve réz nanorészecskékkel, nanocsövekkel, nanohuzalokkal találkozhatunk. A fém nanorészecskék tulajdonságai általában nem egyeznek a tömbi méretű fém tulajdonságaival. Példaként vegyünk egy tömbi aranyat, illetve annak nanoméretű alakját. A tömbi arany stabil, kiváló vezető, nem toxikus, kémiaiilag passzív, míg a nanoméretű arany kiváló katalizátor. Az arany nanorészecskék mérete és alakja nagyban befolyásolja az optikai tulajdonságokat. Az **5. ábrán** jól látható, hogyan változik a kolloid színe az arany nanorészecskék átmérőjének változásával.



5. ábra: AuNP kolloid szuszpenziója különböző méretű AuNP esetén [14]

3. MÓDSZERTAN

A folyamat az alapok megértésével kezdődik, számos mérföldkövön át a kész dolgozatig, ezzel együtt a kutatásom végéig. A **6. ábrán** láthatunk egy blokk diagrammot, amely csak a dolgozat előrehaladtával telik meg információval, de addig is látjuk milyen állomásokra voltak bontva a kutatásom egésze.



6. ábra: A vázlat blokk diagram

3.1. Felületi nanostruktúrák létrehozása

Munkám során arany vékonyréteggel bevont szilícium nanocsövekből kialakított SERS hordozót alkalmaztam, amit a horvát Ruđer Bošković Intézet kutatójától Dr. Hrvoje Gebavitól kaptam készen. A szóban forgó nanostruktúrák előállítására több módszer is létezik:

- A szilícium nanocsövek előállításának egyik módszere az elektromos ívvel történő leválasztás bulk² szilikonból, pontosabb nevén ívkisüléssel, katalizátor nélkül. Ahhoz, hogy a tisztaság biztosítva legyen a reaktorteret vákuumal tisztítják, majd nem reaktív nemesgázzal, például argonnal töltik fel.
- Egy elterjedtebb laboratóriumi módszer a germánium, szén vagy esetleg cink-oxid nanohuzal sablonként történő felhasználását jelenti. A kialakított nanodrótokra szilíciumot visznek fel, amelyet jellemzően szilícium-tetraklorid (SiCl₄) vagy szilán (SiH₄) gázból származtatnak. Ezt követően a huzal magot feloldják, így szilíciumcsövet hagyva maguk után.

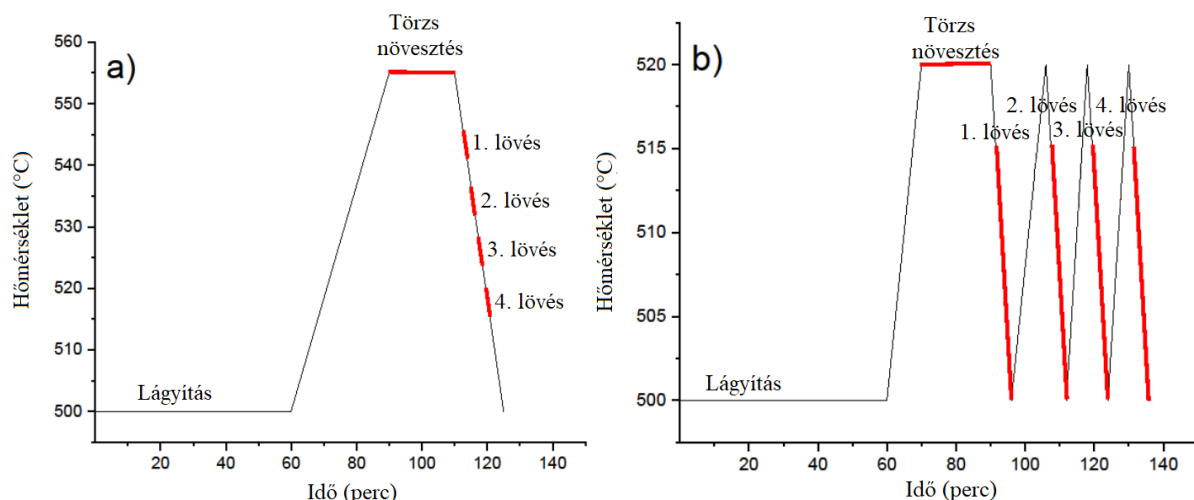
² Tömör, összetett

Ezek a módszerek ún. „Top-Down” módszerek, (azaz felülről lefelé módszerek). Az utóbbi módszerrel pontosan szabályozható a sablon nanocsövek növesztése, a szilícium lerakódása és a nanocsövek marása, következésképpen a keletkező szilícium nanocsövek geometriája is. Hátrány azonban, hogy a legkisebb belső átmérő azonban több tíz nanométerre korlátozódik.

Az én esetemben az utóbbi VLS módszert alkalmazták a horvát kutatók. Az előállítás során a nanofák törzseinek vastagságát és magasságát elsősorban a hőmérséklet, a gáznyomás és a gyártási idő befolyásolja, valamint az egységnyi területre jutó számuk növelhető további ezüstréteg felvitelével az arany védőréteg felvitele előtt [15]. A szerzők az ágak növesztése előtt egy lágyítási lépést is bevezettek. A törzsek növesztésével megegyező hőmérsékleten tartva az aktív SiCl_4 gázt eltávolították, miközben a H_2 hordozógáz nyomását állandó értéken tartották. Ezt követően az ágak növekedését a SiCl_4 újbóli elengedésével aktiválták, ugyanolyan nyomáson, mint a törzsek növekedését [16]. A katalizátor diffúziója az aktiválási módszertől és a lágyítási időtől függ, ami meghatározza az ágak helyzetét és számát. Az ágak a VLS folyamat során a gáznyomás manipulálásával érhetők el, miközben a hőmérséklet állandó marad. A törzs növekedése után a gázáramot fokozatosan csökkentettük, majd rövid idő után növeltük, hogy az ágak növekedését előidézzük. A kritikus, azaz a minimum lehetséges ágsugár a parciális gáznyomástól függ. A törzsek sűrűsége a katalizátor-nanocseppek koncentrációjával, míg a hossz és a vastagság a leválasztás időtartamával szabályozható. A szilícium nanofákat egylépéses, VLS-módszerrel szintetizálták alacsony nyomású CVD (LPCVD) reaktorban.

A SiNW törzsek növekedését különböző hőmérsékleteken végezték 520-555 °C között, míg a leválasztási idő 17-20 perc volt. Minden kísérletben 26 %-os Ar-ban hígított SiH_4 -et használtak 420 sccm áramlással és 0,07 mbar parciális nyomással.

Az ágak növesztése során két megközelítést alkalmaztak a horvát intézet kutatói. Az első megközelítés a SiH_4 gázlövések számának variációját tartalmazza. Ezt a megközelítést különböző kezdő hőmérsékleteken tesztelték, azaz a törzs növekedési hőmérséklete 555, 545, 535 és 520 °C volt. A második, a "ciklusos" megközelítés a fűtési-hűtési ciklusok ismétlésén alapul, ciklusonként csak egy gázlövéssel. A törzsek növesztése után a katalizátorcseppek diffúzióját a homlokfelületeik mentén kellett beindítani. Emiatt az LPCVD csövet a minimális értékre, esetükben 0,001 mbar-ra vákuumozták, és a nyomásminimum elérésekor a fűtést kikapcsolták. Miután a hőmérséklet 10 °C-kal (lövéses megközelítés) vagy 5 °C-kal (ciklusos megközelítés) csökkent, 0,25 mbar SiH_4 gázlövést vezettünk be. Az ágak növesztéséhez a hőmérséklet és a SiH_4 nyomás egyidejű csökkentését alkalmazták a reakciókamrában. A hőmérsékletcsökkenés sebessége minden esetben $(3,4 \pm 0,1)$ °C/perc volt.



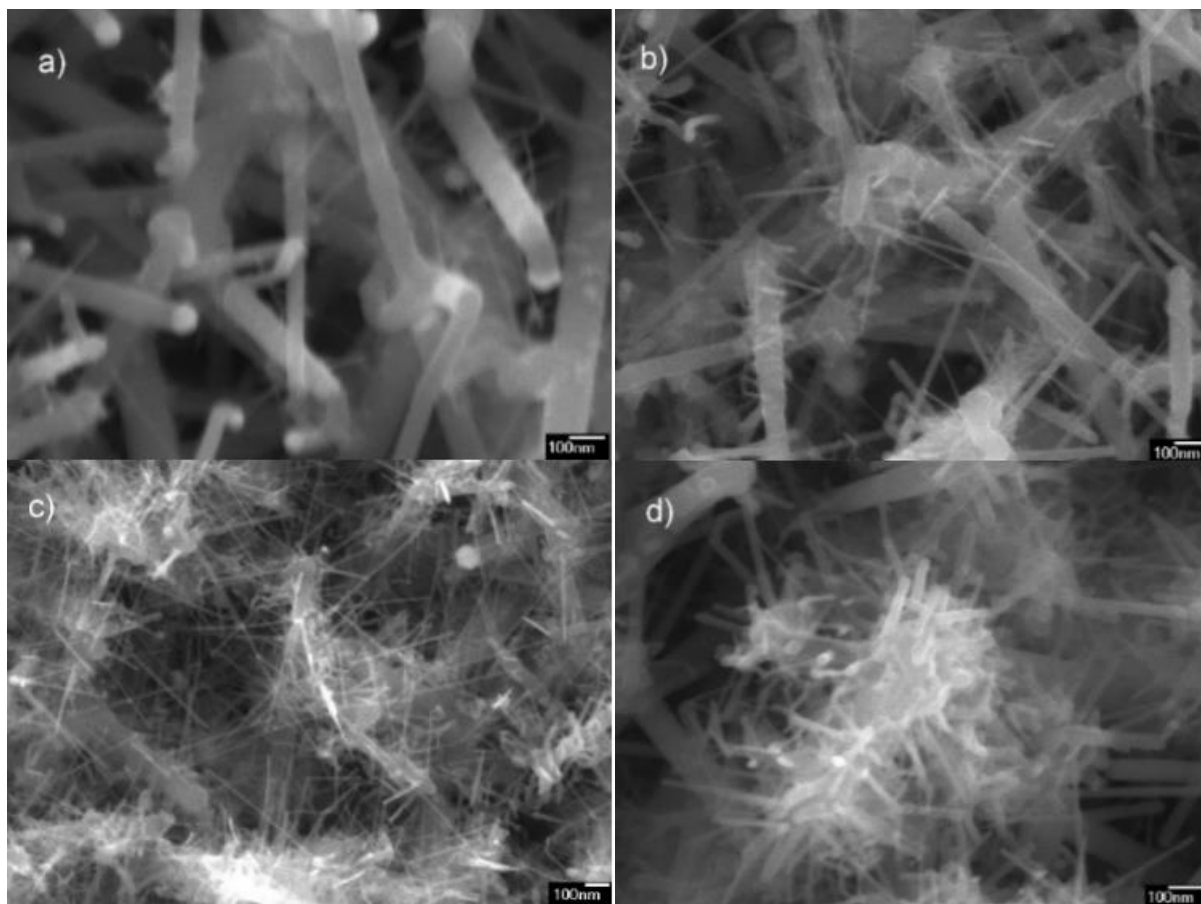
7. ábra: SiNTr növesztése LPCVD-vel: **a)** 4 szilán lövés egy hőmérséklet esésben **b)** 4 ciklus ahol 1 szilán lövés/ciklus van [17]

Például a **7a. ábrán** a törzseket 555 °C-on növesztették 17 percig. Miután minden gázt elzártak, a rendszert vákuumozták és a fűtést kikapcsolták. Amint a hőmérséklet 545 °C-ra csökkent, az első gázlövést 30 s-ra bevezették, majd 60 s szünetet tartottak, miközben csak a hőmérséklet csökkent. A lövések száma 1 és 4 között változott. A **7b. ábrán** a törzsek növekedése 520 °C-on történt, miközben csak egy gázlövést vezettek be 4-5 percig 515 °C-ról indulva. Ezután a hőmérsékletet 520 °C-ra emelték, és az egész folyamatot 1-4 alkalommal megismételték. A 0,2 mbar parciális nyomású képzőgázt a SiH₄ lövések periódusaitól eltekintve minden egyes gyártási lépésbe bevonták [16]. A hordozók, amiket én használtam a ciklusos kategóriába tartozott, de az **1. táblázat** tartalmazza a hordozók létrehozásával kapcsolatos fontos adatokat.

Hordozószám	Ciklusok száma	Hőkezelési hőmérséklet (°C)
1	0	545
2	1	545
3	2	545
4	3	545
5	4	545
6	2	454

1. táblázat: A méréseim során felhasznált nanostruktúrák paraméterei

A **8. ábra** egy SEM-mel készült nagy felbontású kép, amely bemutatja az ágsűrűség függését különböző számú ciklusok esetén, így rendkívül nagy felbontással tekintjük meg a fentebb előállított hordozók növesztett felületét.



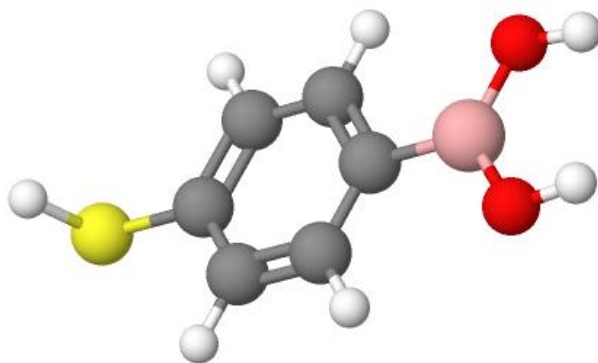
8. ábra: Ágsűrűség függése **a)** 1 ciklus **b)** 2 ciklus **c)** 3 ciklus **d)** 4 ciklus esetén [17]

A növesztés befejeztével kézhez kaptam a hordozókat, amelyekre a kiválasztott analitokat felvittük a hordozóra. Ezen eljárásban Pál Petra sokat segített nekem, ezért érdemesnek tartottam megemlíteni.

3.2. Használt molekulák

3.2.1. 4-Merkapto-Fenil-Boronsav (4-Merkaptophenyl Boronic acid (4-MPBA))

A(z) 4-MPBA-t azért választottuk SERS tesztmolekulának, mert a tiolcsoport és a fémfelületek (Ag vagy Au) között erős affinitás lép fel, valamint az önszerveződő monorétegek könnyen kialakulnak [18]. A(z) 4-MPBA bemutatásaként a **9. ábra** szolgál.



9. ábra: 4-Merkapto-Fenil-Boronsav

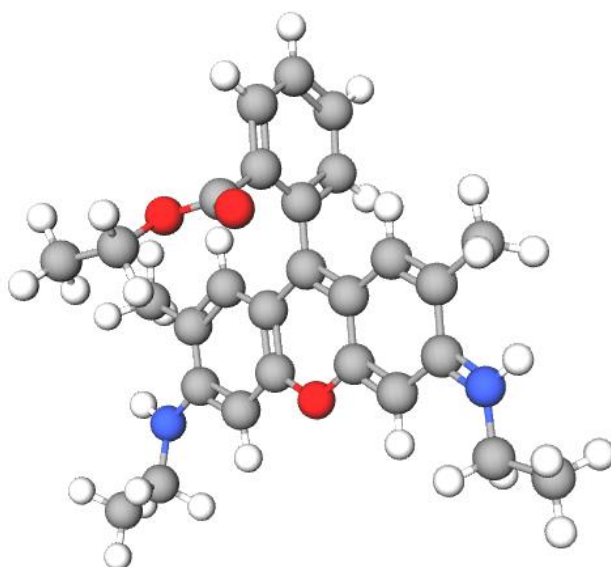
A mérésem célja, hogy olyan nanostruktúrákat hozzunk létre, amellyel minél kisebb analit koncentráció mellett kimutatható legyen a vizsgált molekula. A(z) 4-MPBA szilárd állapotában, Raman spektrumon megjelenő, 1594 cm^{-1} hullámszámnál lévő sáv indikálja molekulához kapcsolódó cukrok kötődését is. A [19] tanulmányban kimutatták, hogy a fruktózzal történő kötés kialakítása során az MPBA spektruma módosul a kvázi háromdimenziós plazmonikus arany nanoszerkezeti tömbön, így a SERS detektálási vizsgálat során megjelentek az 1587 és 1574 cm^{-1} -es sávok, amelyek az MPBA 8a és 8b módusai, és amelyek különösen érzékenyek a fruktóz megkötésére. Ezeket az adszorbeált MPBA molekulák savasságát jelölő sávjainak nevezhetjük. Az 1587 cm^{-1} (8a) és 1574 cm^{-1} (8b) sávok a benzol gyűrű teljesen szimmetrikus (8a) és nem teljesen szimmetrikus (8b) rezgési módjai [19].

3.2.2. Rodamin 6G (*Rhodamine 6G* (R6G))

Az R6G egy erősen fluoreszkáló festék a rodaminok családjából. A rodaminok általánosan színezékek, a triaril-metán³ színezékek egy alcsoportja. Ebbe a családba tartoznak még az R123 és az RB molekulák, melyek szintén híresebbek ezen tulajdonságaikról. Az erős fluoresszcenciás hatásuk miatt könnyen kimutathatók és lekövethetők. Etanolban az R6G abszorpciója 440 nm és 570 nm között van, az abszorpciós csúcsa pedig 530 nm -nél helyezkedik el, így ideálisan alkalmas 532 nm -es Nd:YAG (Nd:Y₃Al₅O₁₂) lézerekkel, 511 nm -es rézgőzlézerekkel⁴ és 514 nm -es argonion lézerekkel történő pumpálásra. Az így kapott emissziós spektrum az oldószertől és a festékkoncentrációtól függően körülbelül 510 nm és 710 nm között változik, de az 550 nm -es csúcs a jellemző. Az R6G struktúráisan sokkal bonyolultabb és összetettebb mint a(z) 4-MPBA, ahogy azt a **10. ábrán** is megtekinthetjük.

³ A triaril-metán festékek szintetikus szerves vegyületek, amelyek trifenil-metán gerincet tartalmaznak.

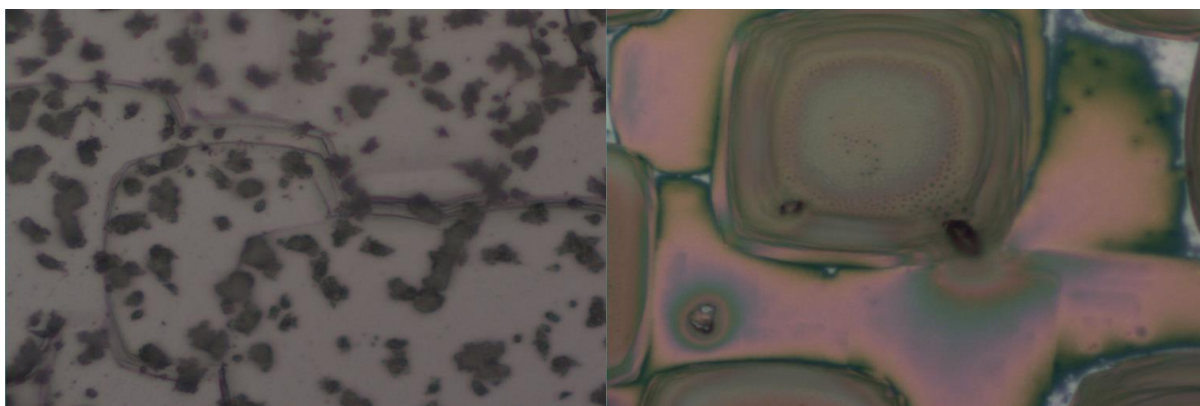
⁴ A legismertebb fém-gőz lézer. A gőz lézerekben az aktív gázt a lézercsőben elhelyezett töltetek párologtatásával állítják elő.



10. ábra: Rodamin 6G molekula

A SERS spektrumban megjelentek az R6G-re jellemző spektrális jellemzők 610, 770 és 1186 cm^{-1} -nél, amelyek a C-C-C gyűrű síkbeli, illetve síkon kívüli hajlító, valamint C-C nyújtási rezgésekhez kapcsolódnak. Ezen kívül megjelennek még az 1360, 1506, 1574 és 1644 cm^{-1} -es sávok, amelyeket általában az R6G molekula aromás C-C nyúlási rezgéseire lehet kötni. Az 1310 cm^{-1} -es csúcs a xantén⁵ illetve a fenil gyűrűk rezgéseit indikálja, valamint a xantén adja az R6G molekulánk jelentős részét [20].

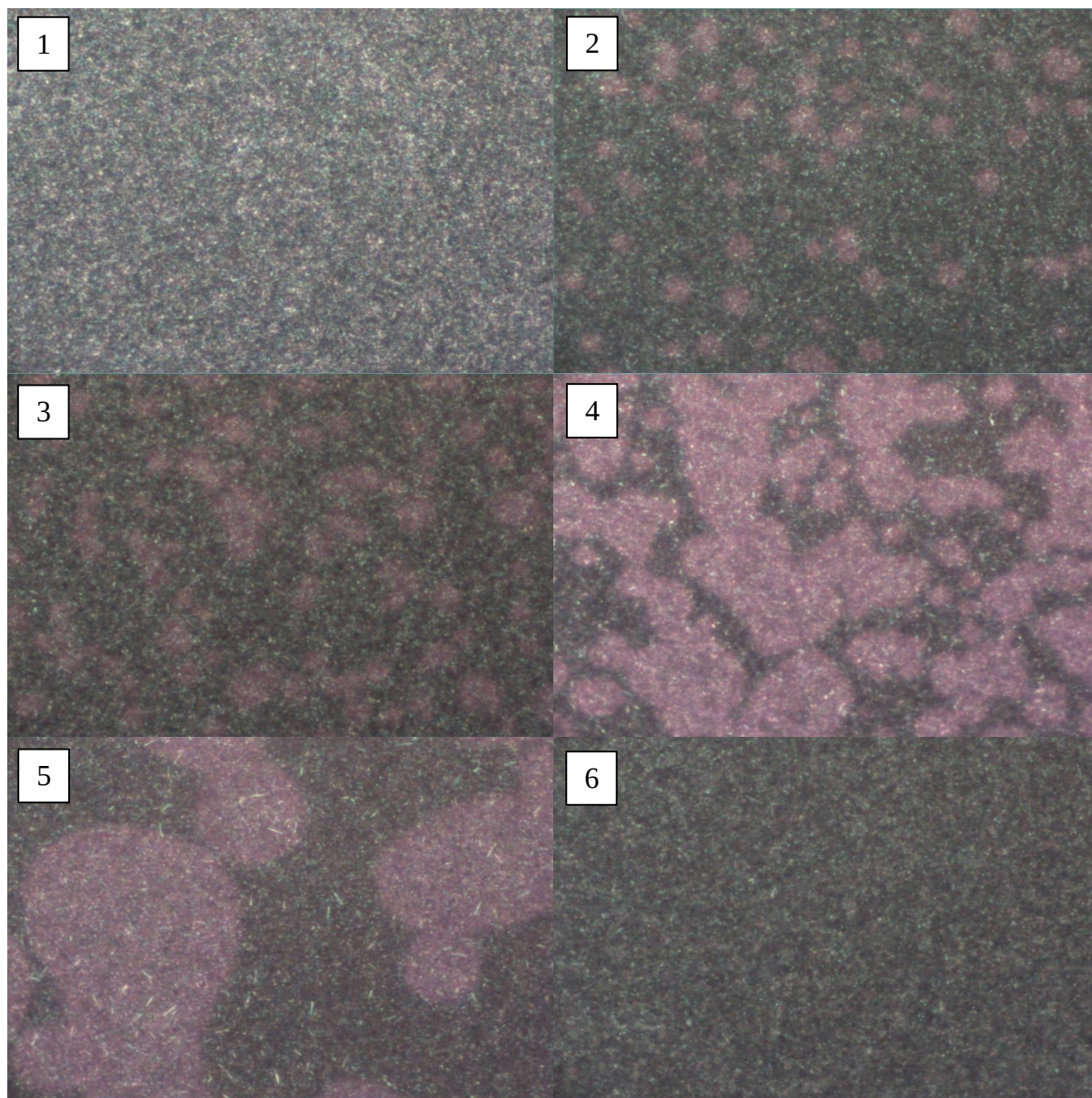
Vizuális összehasonlításképpen a **11. ábrán** megnézhetjük, hogy néztek ki a referenciamintákra felvitt 4-MPBA és R6G molekulák.



11. ábra: Szilícium hordozóra felvitt 4-MPBA (balra) és R6G (jobbra)

⁵ A xantén ($\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{O}$) szerves vegyület. Sárga színű szilárd anyag, közönséges szerves oldószerekben oldódik, számos származéka hasznos színezék, mint ugye például az R6G

A bal oldali 4-MPBA-s képen láthatjuk a molekula önszerveződésének a következményeit. A jobb oldali R6G esetében elszíneződött a szilícium lapka felülete, ugyanis a rodamin általában festékként használják. Térjünk rá a méréseknél használatos hordozókra, amelyekre ugye SiNTr sokasága lett növesztve. Az eljárás során kialakult felületeket a **12. ábrán** megtekinthetjük. Láthatjuk, hogy az 5-ös hordozó SiNTr struktúrái szépen kirajzolódnak a mikroszkóp alatt, valamint a 4-es hordozón is hasonló struktúrákat lehet felfedezni.



12. ábra: 4-MPBA oldatos hordozók a SiNTr-vel ellátott Si hordozón

3.3. Mérési előkészültek

3.3.1. Hordozók előkészítése

Hat különböző paraméterekkel rendelkező hordozó állt rendelkezésemre, és mindegyikből hat darab volt, így összesen 36 hordozóm volt. Két analit oldatot használtam, 3-

3 különböző koncentrációban. A 4-MPBA koncentrációi: 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} M voltak, az R6G oldatoké pedig: 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} M. Mind a két oldat etanol oldószerrel készült. Az oldatok felvitele során, légmentesen zárható műanyag üvegcsékbe helyeztük az oldatokat, amikbe a hordozókat áztattuk egy éjszakán át. Az üvegcséből kivéve levegőn szárítottuk őket.

3.3.2. Eszközök előkészítése

A mérések során Horiba Scientific LabRAM HR Evolution Confocal Raman Microscope műszert használtam, amely a **13. ábrán** tekinthető meg.



13. ábra: Horiba Scientific LabRAM HR Evolution Confocal Raman Microscope [21]

A műszerbe beépített optikai mikroszkóp 5 féle objektívet tartalmaz (5x, 10x, 20x, 50x, 100x). Használat előtt a műszer kalibrálása történt meg, amelyet egy kalibrációs objektív segítségével végeztem el. Maga a kalibráció automatikus a szoftveren keresztül. A műszerhez tartozik még egy fényforrás az Euromex EK-1 Fibre Optic Light Source, ami az optikai mikroszkóp fényforrásául szolgál.

3.4. SERS mérések

A mérések során 36 SERS hordozót vizsgáltam meg, két különböző analit oldatot használtam különböző koncentrációkban. A mérésekhez három különböző hullámhosszúságú lézert használtam: 473 nm, 532 nm és 633 nm. Mivel a 473 nm hullámhosszúságú lézert mért spektrumok értékelhetetlenek voltak, így azokat nem tárgyaljuk. Az egyes hordozókat 5 különböző ponton mértem meg, így az ábrázolt értékek átlagolással jöttek ki. A mérések során

a két analit oldat esetében eltérő mérési paramétereket alkalmaztam. Ezeket a paramétereket a **2.** illetve **3. táblázat** foglalja össze.

	Rácskozás	Objektív	Intenzitás	Mérési idő	Akkumuláció
532 nm	600 vonal/mm	50x	1 %	30 s	5 aq
633 nm			10 %		

2. táblázat: 4-MPBA mérési paraméterek

	Rácskozás	Objektív	Intenzitás	Mérési idő	Akkumuláció
532 nm	600 vonal/mm	50x	0,1 %	15 s	3 aq
633 nm			3,2 %		

3. táblázat: R6G mérési paraméterek

A műszerben elhelyezett diffrakciós rácsok optikai hullámhossz-szelektív eszközök, amelyek csiszolással vagy csíkozással előállított vonalcsoportok. Ezek a rácsok azért fontosak számunkra, hiszen minél nagyobb rácsállandójú diffrakciós rácsot használunk annál részletgazdagabb lesz a mért spektrum. A mérés során mindkét molekula esetén 600-as rácsállandót [vonat/mm] használtam.

Az 50x-es objektív a mérések során kiváló fókuszálást biztosított, így azt alkalmaztam minden alkalommal.

A spektrumok pontossága és a zajok kiküszöbölése érdekében 5 akkumulációt állítottam be 4-MPBA esetén a szoftveren belül 30 s-os mérési idővel. R6G esetében kevesebb mérési idő és kevesebb akkumuláció is meghozta a kívánt eredményt, így azt 3 akkumulációra és 15 s mérési időre állítottam. A mérések elvégzése után, a spektrumok kiértékelése és az erősítési faktor (EF) kiszámítása következett. A nyers spektrumokon alapvonal korrekciót és élsimítást végeztem. Az EF kiszámításához az alábbi képletet használtam:

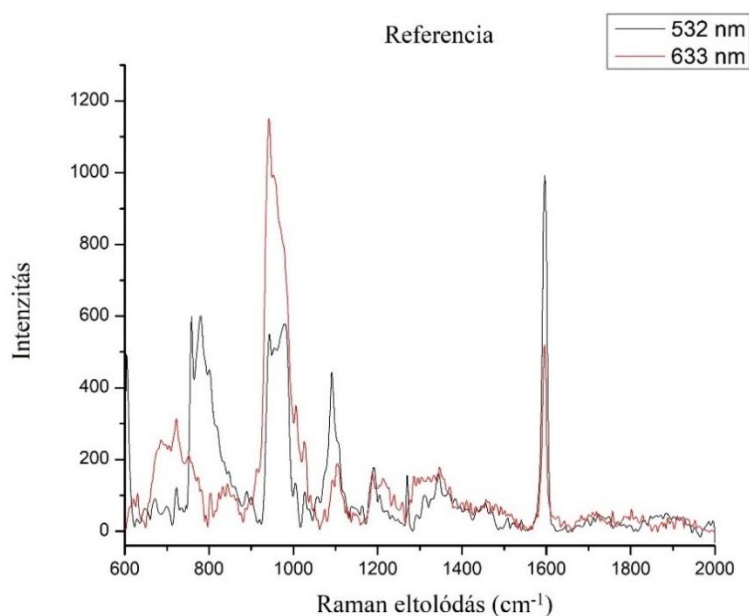
$$EF = \frac{\frac{I_{SERS}}{C_{SERS}}}{\frac{I_{REF}}{C_{REF}}}$$

ahol EF az erősítési faktor [11], I_{SERS} az aktív felület mért analit oldat sávjának az intenzitása, C_{SERS} a SERS méréshez használt analit oldat koncentrációja, I_{REF} a SERS hordozó nélküli mért analit oldat adott sávjának az intenzitása, C_{REF} a SERS hordozó nélküli méréséhez használt analit oldat koncentrációja.

4. EREDMÉNYEK BEMUTATÁSA

4.1. 4-MPBA eredmények

A hordozó előkészítését és a kalibrációt követően megmértem az egyes hordozókat, melyeket három csoportra osztottam a három koncentrációnak megfelelően. Az első 6 hordozó elnevezései szerint: 1_1, 2_1, 3_1, 4_1, 5_1 és 6_1 voltak. A második és az összes többi soron következő hordozó elnevezése ezen felépítés szerint történt, tehát a második csoport 1_2, 2_2... és így tovább egészen az utolsó hordozó utolsó eleméig. Ahogy már korábban is említettem a mérések előtt, egy, a mérendő hordozóknál magasabb koncentrációjú referenciamintát is mértem, ami alapján kiszámítottam egy adott csúcsra az erősítést. A referenciánk eredményeit, a **14. ábrán** illetve a **4. táblázaton** tekinthetjük meg.



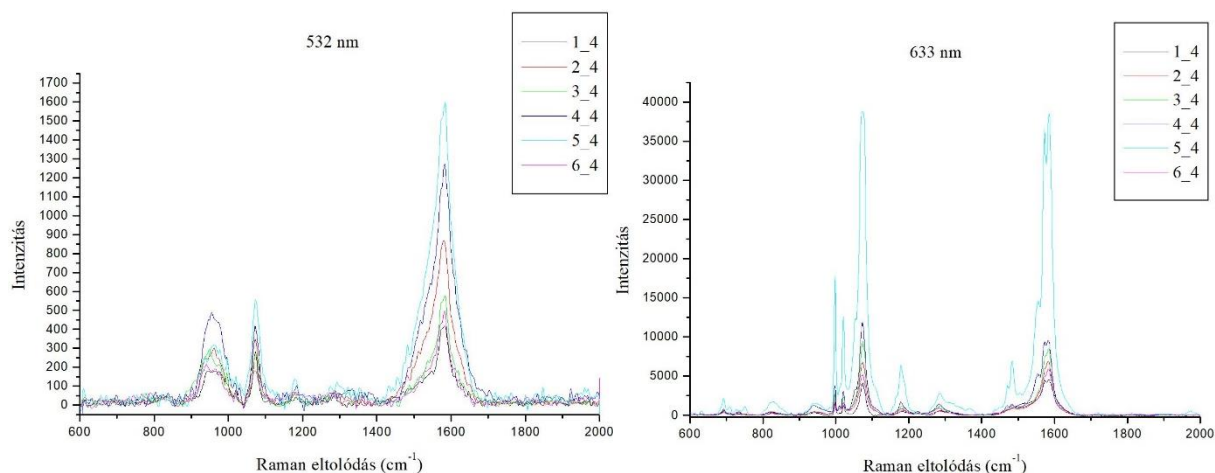
14. ábra: Referencia spektrum

	532 nm	633 nm
Csúcs (cm ⁻¹)	1594	
Intenzitás	992	520
Koncentráció (M)	10 ⁻²	

4. táblázat: 4-MPBA referencia adatok

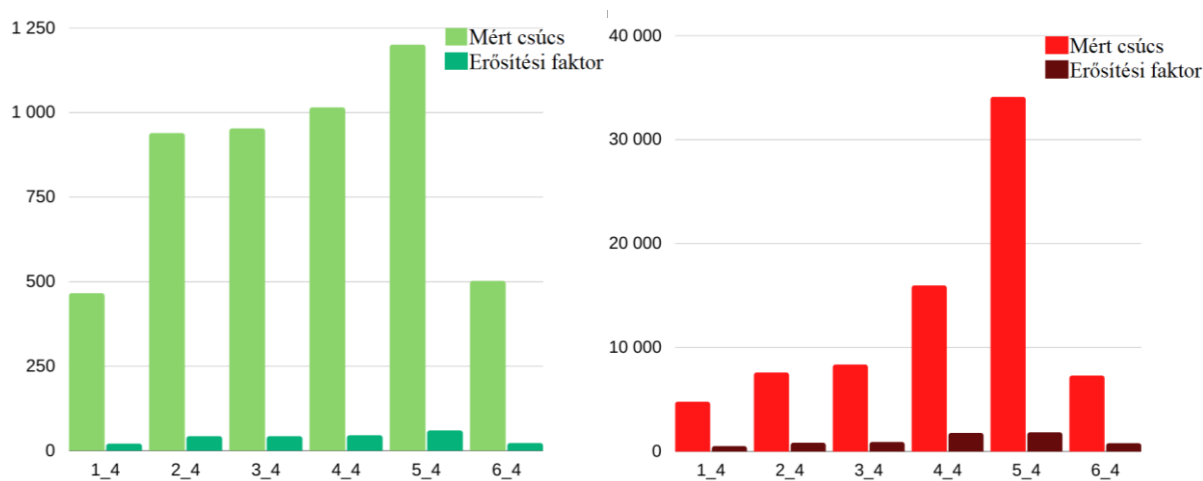
A referencia minta mérése során a(z) 4-MPBA-ra jellemző csúcsok megjelentek, az 1594 cm⁻¹-nél lévő sáv, amelyből az EF értékeket számítottam, egyértelműen azonosítható a

spektrumon. A **15. ábra** az aktív felületeken mért Raman spektrumokat mutatja be 10^{-4} M koncentrációjú 4-MPBA oldat esetén.



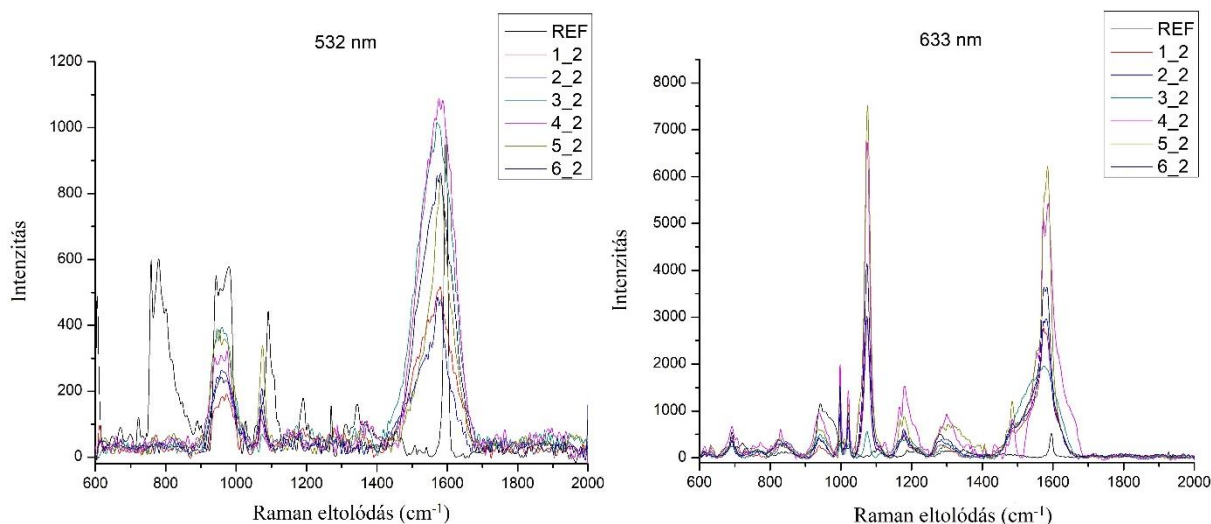
15. ábra: 10^{-4} M 4-MPBA spektrumai 532 nm és 633 nm gerjesztés esetén

A viszonylag magas koncentráció hatására igen erős jeleket kaptunk. Nézzük meg a kiválasztott csúcs nagyságát és az EF értékeit, amelyet a **16. ábra** mutat be.



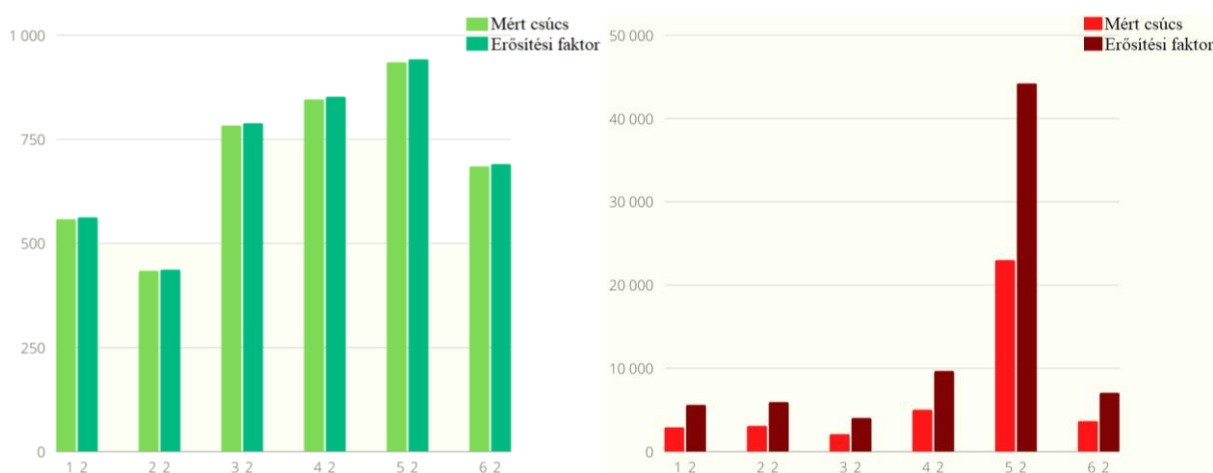
16. ábra: 10^{-4} M 4-MPBA mérési eredményei zöld (balra) és piros (jobbra) lézer esetén és az ezekre kiszámított erősítési faktorok (a színek sötétebb változata)

Az 5_4-es hordozó megkérdőjelezhetetlen, a struktúrája nagyon is hatásos az analit tekintetében a piros lézer esetén. A zöld lézerrel való gerjesztés alapvetően nem bizonyult olyan hatásosnak, mint a nagyobb hullámhosszúságú lézer, kifejezetten egyenlő tartományba sorolhatók az eredmények ebben az esetben. Nézzük meg a 10^{-5} M koncentrációjú 4-MPBA oldat esetén kapott spektrumokat, ami a **17. ábrán** látható.



17. ábra: 10^{-5} M 4-MPBA spektrumai 532 nm és 633 nm gerjesztés esetén

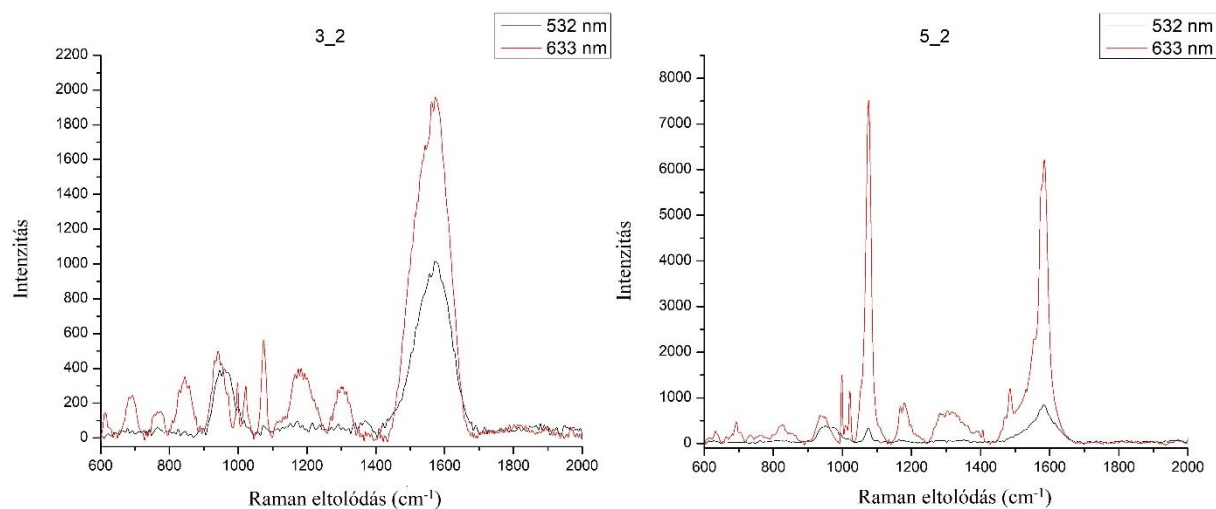
Megfigyelhető a csúcsok intenzitásának különbsége a két lézer esetében például, a 633 nm-es lézer legkisebb mért eredménye is magasabb, mint az 532 nm-es lézer legmagasabb értéke. A hozzájuk tartozó eredményeket a **18. ábra** mutatja be egy grafikonon.



18. ábra: 10^{-5} M 4-MPBA mérési eredményei zöld (balra) és piros (jobbra) lézer esetén és az ezekre kiszámított erősítési faktorok (a színek sötétebb változata)

Az ábrán jól látható, hogy a 2_2 hordozó esetén, zöld lézerrel való gerjesztés során ez az aktív felület produkálta a lekeisebb erősítést, viszont piros lézer használata mellett már nem. Szembetűnő az 5_2-es hordozó kimagasló értéke a többi közül. Az 5_2-es hordozó felületi nanostruktúrái igen erős plazmon rezonanciát idéztek elő, amelyek igen intenzív kötési vibrációt eredményeztek a(z) 4-MPBA kötéseinél. Elmondhatjuk, hogy ez volt a legeredményesebb hordozó mind közül. Továbbá a 4_2-es hordozó, ugyanis bár sokkal gyengébb eredményeket produkált (intenzitásban és erősítési tényezőben is), mint az 5_2-es hordozó, mégis magas értéket mutatott, mind az 532 nm-es, mind a 633 nm-es lézer gerjesztése

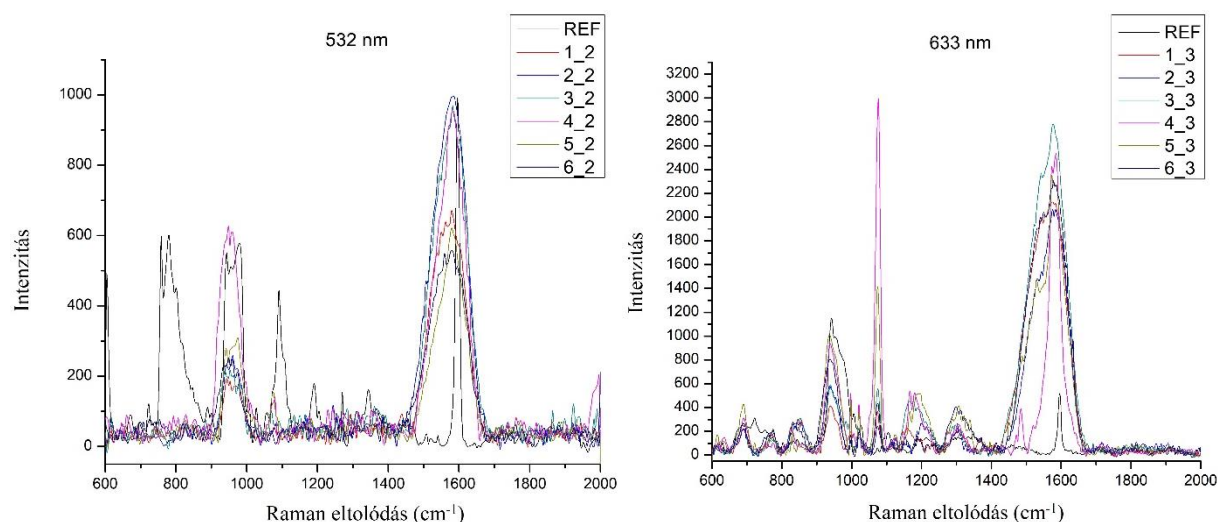
esetén. Ez mutatja, hogy a felület plazmon rezonanciás szempontból nem elhanyagolható. Egy érdekes szemléltetésként nézzük meg a legnagyobb és a legkisebb erősítést adó minták spektrumát. A spektrumokat a **19. ábra** mutatja be számunkra.



19. ábra: A legkisebb (balra) és a legnagyobb (jobbra) erősítést adó minták spektruma

Ha jobban megfigyeljük a két spektrumot láthatjuk, hogy van különbség. Valóban függ az erősítés a fém optikai tulajdonságaitól és a lézer hullámhosszától. Az erősítési értékek is alátámasztják és megkérdőjelezhetetlenné teszik az 5_2-es hordozó hitelességét és figyelemre méltó tulajdonságait.

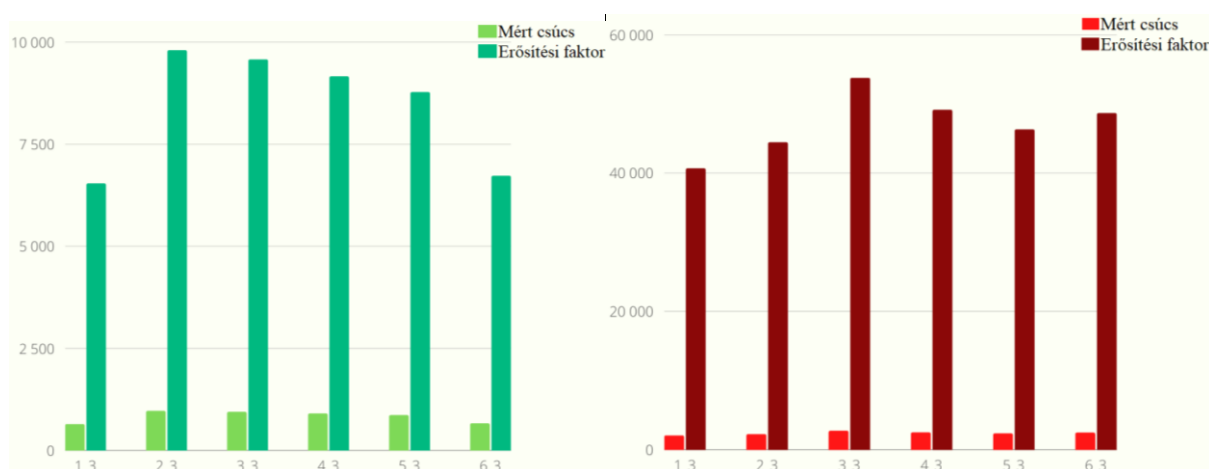
Folytatva a méréseket, nézzük meg az egyes hordozók 10^{-6} M koncentrációjú 4-MPBA mérési eredményeit a **20. ábrán**.



20. ábra: 10^{-6} M 4-MPBA spektrumai 532 nm és 633 nm gerjesztés esetén

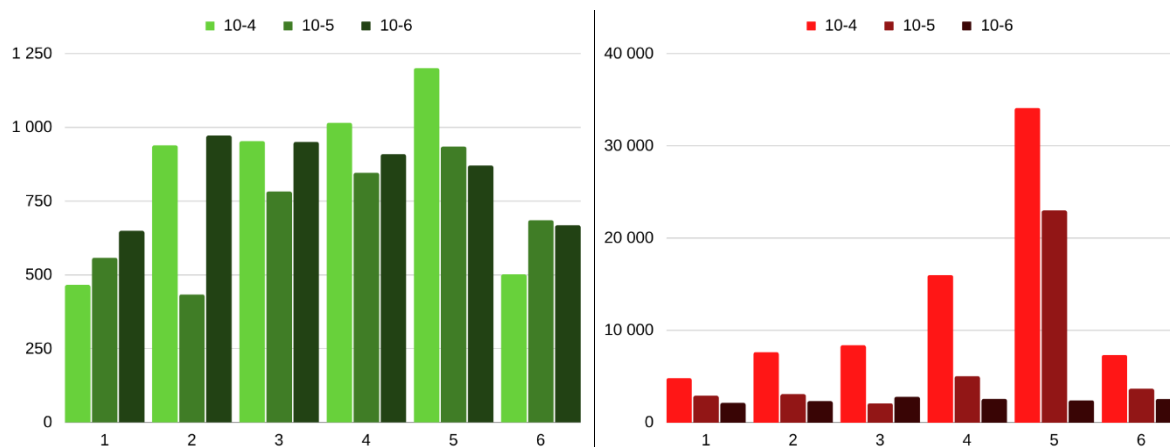
Mivel a mérés során minden mérési paraméter és ezzel együtt a referencia is megegyezett a magasabb 10^{-5} M koncentrációjú 4-MPBA adataival, így azokat fentebb megtalálhatjuk, és

ugyanúgy használhatjuk. Az eljárás során is minden megegyezett az előző mérésekkel, kivéve persze a sorrendi számozást (amik most új hordozó esetén ugye 1_3, 2_3...), de lássuk a **21. ábrán**, hogy mik is lettek az eredmények.



21. ábra: 10^{-6} M 4-MPBA mérési eredményei zöld (balra) és piros (jobbra) lézer esetén és az ezekre kiszámított erősítési faktorok (a színek sötétebb változata)

Sokkal egyenletesebbek a 10^{-5} M koncentrációjú sorozatnak az eredményeinél. Az 5-ös számú hordozó itt egyáltalán nem kimagasló a többi közül, sőt szinte mindegyik érték majd nemhogy egyenlő. Ami szembetűnő még, hogy az 532 nm hullámhosszúságú lézerrel mért adatok átlagosan magasabb értéket mutatnak, mint a magasabb 10^{-5} M koncentrációjú 4-MPBA 532 nm-es mért adatai. Feltételezhetően valamivel erősebb gerjesztést érhattünk el, de nem lényegeset. A 3_3-as hordozó bizonyult a legjobbnak a 633 nm-es lézer esetén, ami eltér az előző méréstől. A három koncentrációbeli különbséget a **22. ábra** prezentálja nekünk különböző lézerek esetén.

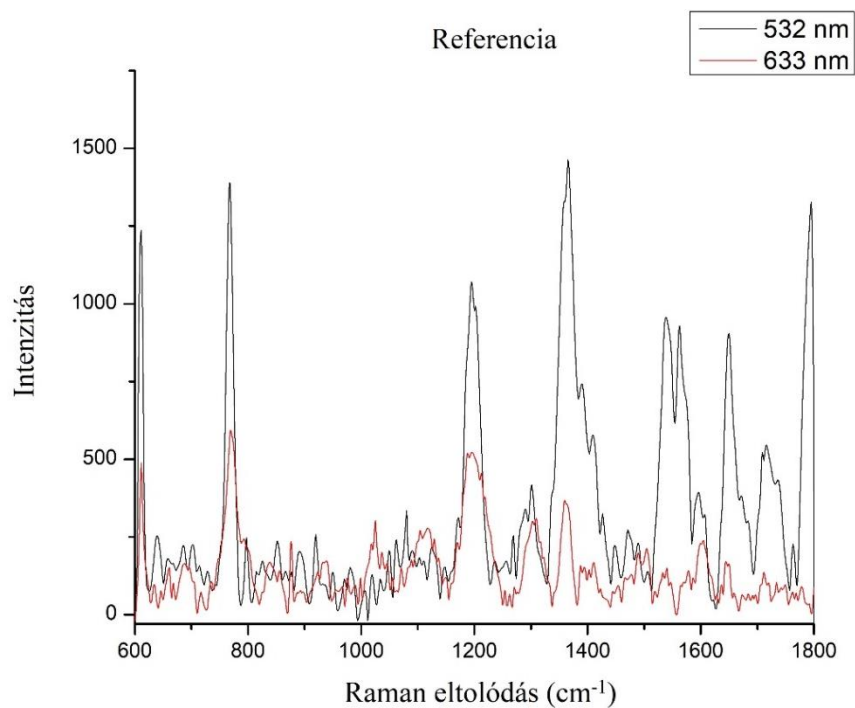


22. ábra: A vizsgált csúcs koncentrációfüggése 532 nm-es és 633 nm-es lézer gerjesztése esetén

A koncentráció csökkentésével 532 nm-es gerjesztéssel növekedett a legtöbb esetben az intenzitás, míg 633 nm-es gerjesztés hatására csökkent, méghozzá az 5-ös hordozó esetében drasztikusan. Mindenesetre az adott analit esetén a 633 nm-es lézer használata a célszerű, valamint az 5-ös számú aktív felület, tehát a kapott hordozók közül a maximális nanofa sűrűség. Tehát a nanofa előállítási paraméterei és az optimális SERS hordozó között kapcsolatot figyeltem meg.

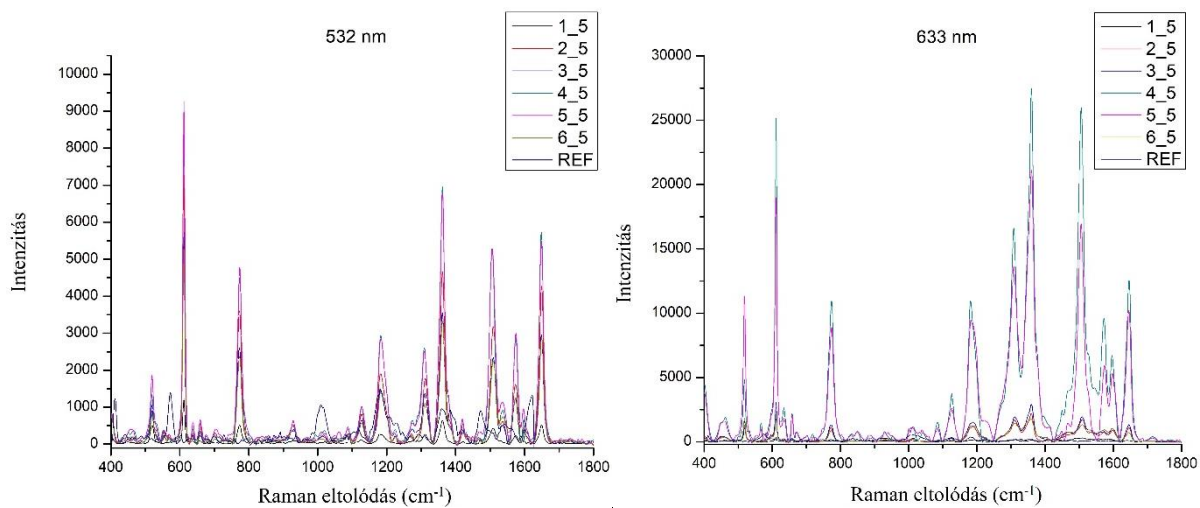
4.2. Rodamin 6G eredmények

A mérés során R6G estében 18 hordozót vizsgáltam meg, ezt is három sorozatra bontva, 6 hordozó 10⁻⁵ M, 6 hordozó 10⁻⁶ M, 6 hordozó pedig 10⁻⁷ M etanolos oldatba áztattam be. A mérési módszer ugyan az, mint az előző 4-MPBA oldat mérésénél azaz, ráhelyezem a szilárd szilíciumlapkát a mikroszkóp tárgyasztalára, a szoftver és egy joystick segítségével bepozícionálom a megfelelő mérési pontra és megmérem az adott felületet. A mérés és ezzel együtt az eredmények kiértékelése során minket a 610 cm⁻¹-es csúcs értékei, illetve az 1360 cm⁻¹-es csúcs értékei érdekelnék, ugyanis ezek a fenil, illetve a xantén gyűrűk szén atomjai közti rezgés intenzitását jelzi. A referenciánk lemerése során 10 mM R6G oldatot alkalmaztam, melynek spektrumát a **23. ábrán** tekinthetjük meg.

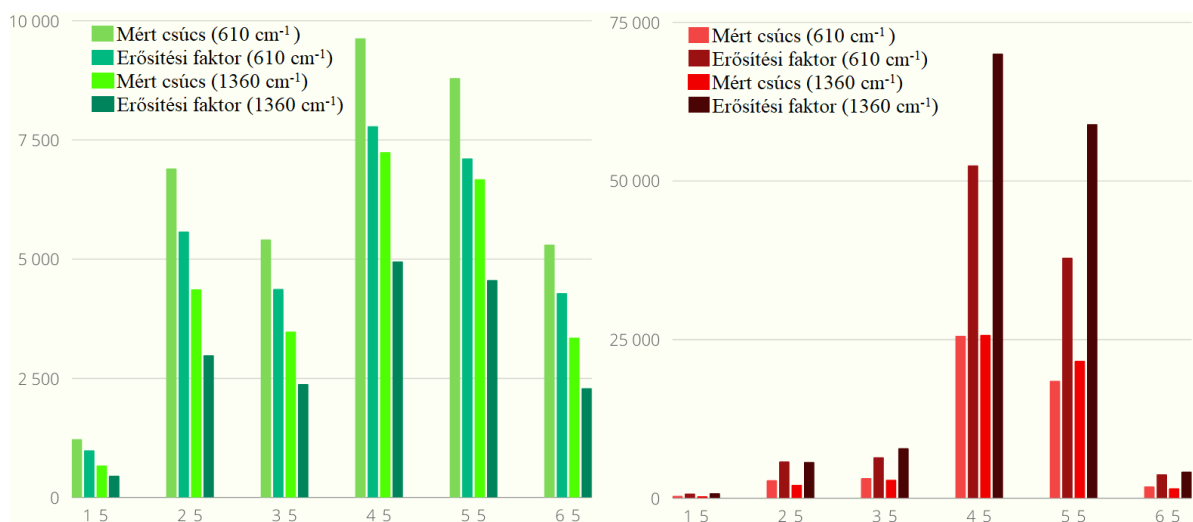


23. ábra: Az R6G referencia spektruma

A spektrumon azonosítani lehet az R6G oldatra jellemző csúcsokat. A 10^{-5} M koncentrációs oldattal mért eredményeket a **24. ábrán** megtekinthetjük, valamint a mérések számtani eredményeit a **25. ábra** mutatja be.

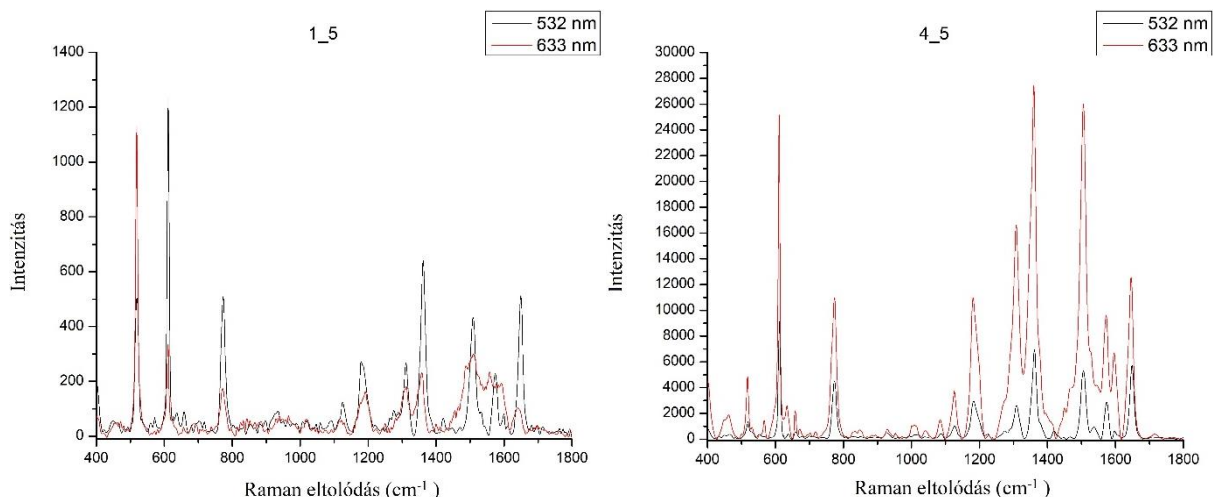


24 ábra: 10^{-5} M R6G spektruma 532 nm és 633 nm gerjesztés esetén



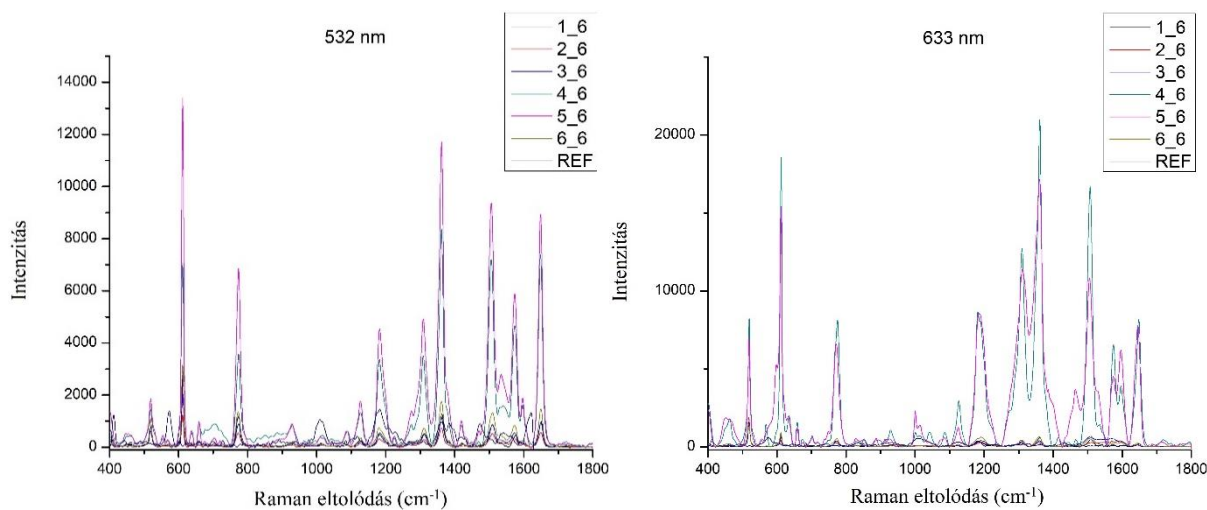
25. ábra: 10^{-5} M R6G eredményei zöld és piros lézer esetén, ahol a szélső bal sáv (halvány) a 610 cm^{-1} -es csúcs, a bal sáv (sötét) az erre a csúcsra számolt erősítési tényező, a jobb sáv (halvány) az 1360 cm^{-1} -es csúcs, a szélső jobb sáv (sötét) az erre a csúcsra számolt erősítési tényező

A piros lézer ebben az esetben is jobbnak bizonyult, ha nagy erősítést akarok elérni, gondolok itt a 4_5-ös, illetve az 5_5-ös hordozókra. Átlagosan ez a két hordozó lényegesen jobbnak bizonyult az összes többi hordozónál 10^{-5} M koncentráció esetén, még a kisebb hullámhosszú lézert tekintve is. A 4_5-ös hordozó struktúrája erős vibrációt generált mind a két megfigyelt kötésnél. Ha a piros lézerrel kapott eredményeket vizsgáljuk meg, mindegyik hordozó erősíti az adott, továbbá jól látható, hogy a 4_5-ös és az 5_5-ös hordozók mutatják a legnagyobb mértékű fokozást. Ezen hordozók nanostruktúrái a lézer fényének hatására erős plazmonikus teret generáltak, így nagymértékű fokozásra tettek szert. A zöld lézer esetén más tendencia figyelhető meg. Ha megfigyeljük az erősítési tényezőket az 532 nm-es lézer esetén láthatjuk, hogy az értékük kisebb, mint a mért intenzitás. Ez az intenzív, magas koncentrációjú referenciamintához köthető. Egy utolsó észrevétel ezeknek a hordozóknak a méréséről, a különböző csúcsok különböző intenzitása különböző hullámhosszú lézerek esetén. Átlagosan, ha a 610 cm^{-1} -es csúcsot nézzük, láthatjuk, hogy 532 nm-es lézer esetén az erősítés mindenhol magasabb értéket mutat, mint az 1360 cm^{-1} -es csúcs erősítései, míg a 633 nm-es lézer tekintetében ez szinte teljesen az ellentettje, hiszen ott átlagosan az 1360 cm^{-1} -es csúcs nagyobb erősítést mutat, mint a 610 cm^{-1} -es. Hasonlítsuk össze a **26. ábrán** látható legnagyobb erősítést mutató 4_5-ös illetve legkisebb erősítést 1_5-ös minták spektrumait.

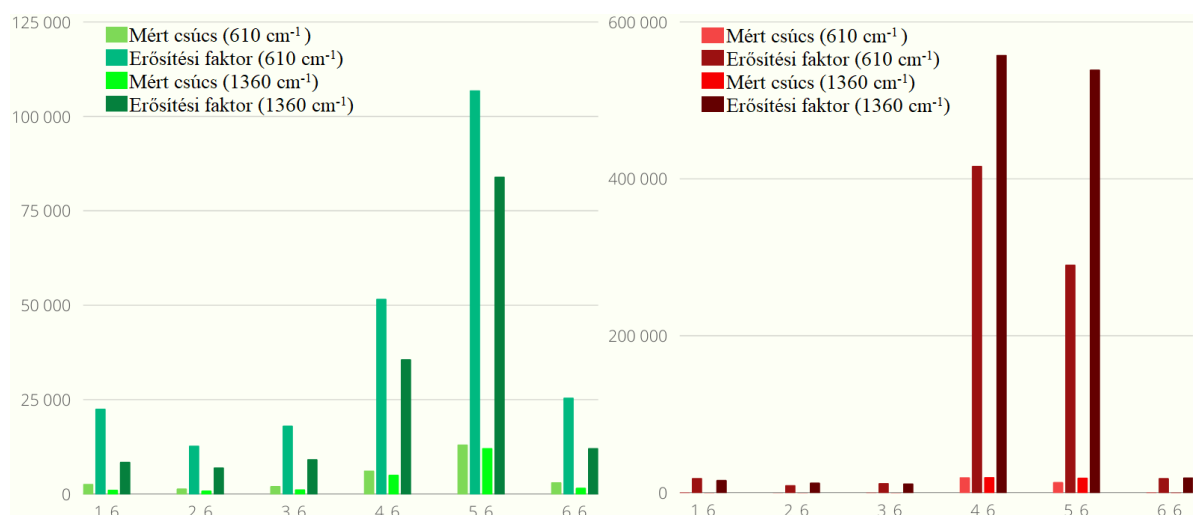


26. ábra: A legkisebb (balra) és a legnagyobb (jobbra) erősítést mutató hordozók spektruma

Láthatjuk, hogy kimagasló tartománybeli különbségek vannak. Ebben az esetben a 4-es hordozó egyértelműen a legjobbnak bizonyult, 1-es pedig a legrosszabbnak. A méréseket követően, úgy ahogy a(z) 4-MPBA oldatnál is kisebb 10^{-6} M koncentrációra váltottam, hogy megnézzem, ezekkel mekkora erősítést tudok elérni. A 10^{-6} M koncentrációjú R6G mérési spektrumokat a **27. ábra** szemlélteti, valamint a mérési és erősítési eredményeket a **28. ábra**.

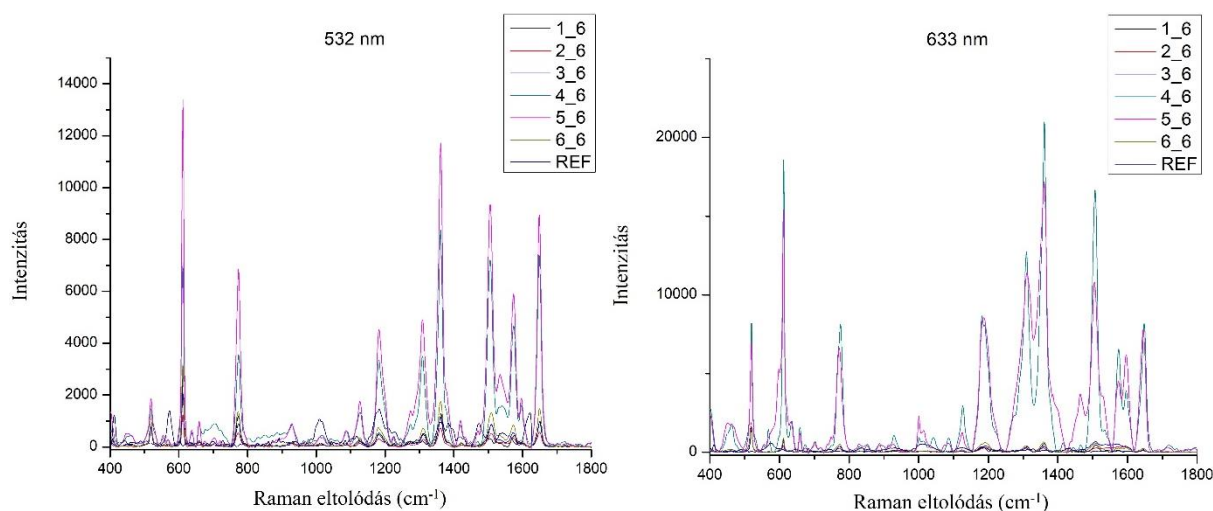


27. ábra: 10^{-6} M R6G spektrumai 532 nm és 633 nm gerjesztés esetén

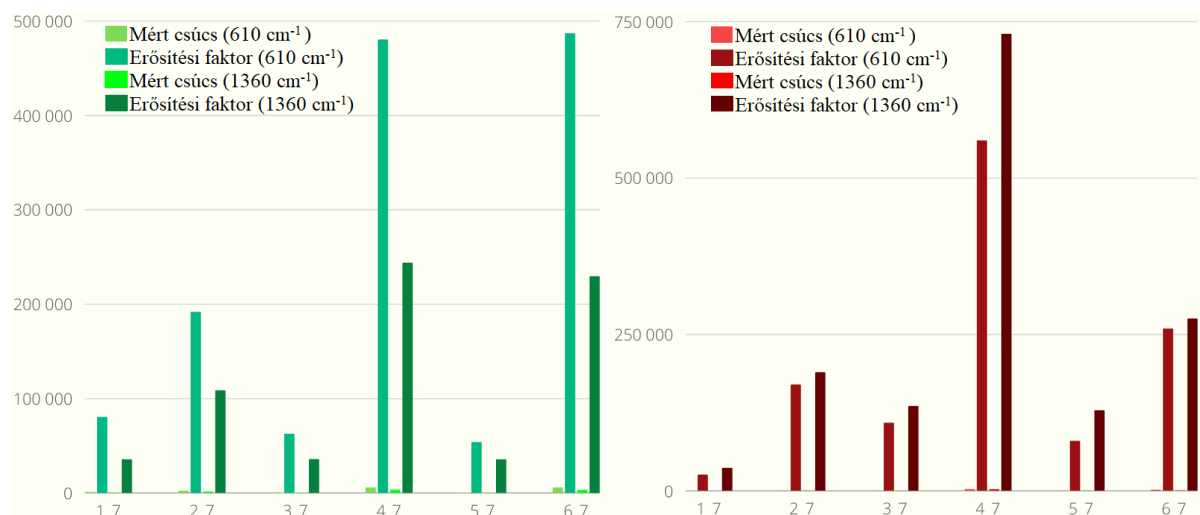


28. ábra: 10^{-6} M R6G eredményei zöld és piros lézer esetén, ahol a szélső bal sáv (halvány) a 610 cm^{-1} -es csúcs, a bal sáv (sötét) az erre a csúcra számolt erősítési tényező, a jobb sáv (halvány) az 1360 cm^{-1} -es csúcs, a szélső jobb sáv (sötét) az erre a csúcra számolt erősítési tényező

A helyzet nagyjából változatlan, a 4_6-os és az 5_6-os hordozó struktúrái bizonyulnak a legjobbnak mindkét lézer tekintetében. Érdekes módon a 4_6-os hordozó már nem tűnik olyan intenzívnek, holott piros lézert tekintve, megint ő produkálta a legintenzívebb csúcsot, azaz a 4_6-os hordozó felületi nanostruktúrája sokkal erősebb plazmon teret hoz létre nagyobb hullámhosszú lézer esetén, mint bármelyik másik hordozó felülete. Az erősítés igen nagyméretű ilyen kis koncentráció mellett is, ha megtekintjük a 4_6-os hordozó piros lézer mellett mért erősítését. Ha ekkora erősítés elérhető ekkora koncentráció mellett, akkor a továbbiakban célszerű még kisebb koncentrációt alkalmazni, hiszen az a cél minél kisebb koncentrációval minél nagyobb faktorokat tudjunk elérni. A következő koncentráció 10^{-7} M R6G oldat volt. A mérési eredmények, a **29. ábrán** tekinthetők meg, illetve ezek szám szerinti grafikonja a **30. ábrán** láthatók.



29. ábra: 10^{-7} M R6G spektrumai 532 nm és 633 nm gerjesztés esetén

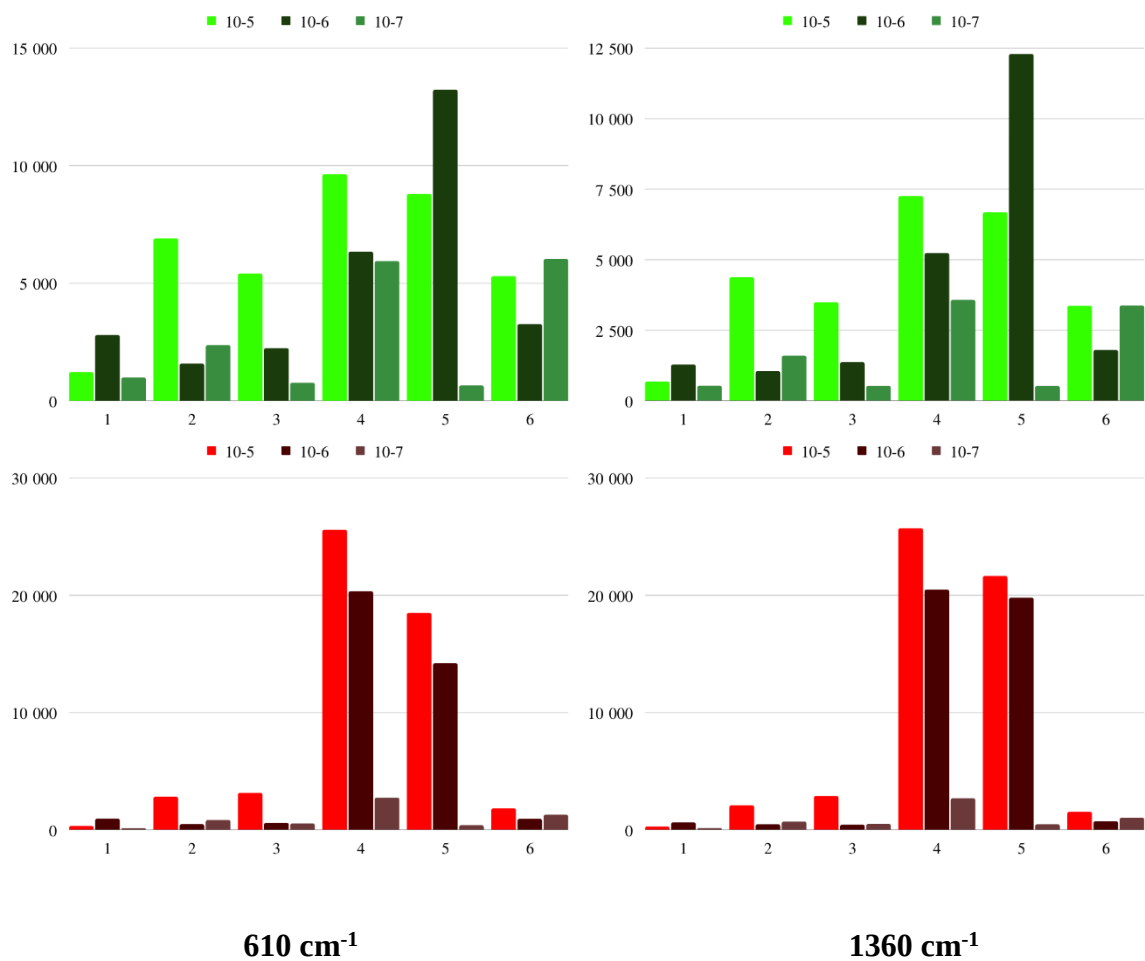


30. ábra: 10^{-7} M R6G eredményei zöld és piros lézer esetén, ahol a szélső bal sáv (halvány) a 610 cm^{-1} -es csúcs, a bal sáv (sötét) az erre a csúcsra számolt erősítési tényező, a jobb sáv (halvány) az 1360 cm^{-1} -es csúcs, a szélső jobb sáv (sötét) az erre a csúcsra számolt erősítési tényező

Ami a csúcsok intenzitását illeti, minden érték nagyobb a rövidebb hullámhosszú lézer esetén, mint a hosszabb hullámhosszú lézernél. Ez valószínűleg annak tudható be, hogy az R6G-t festéklézereknél is használják. Az R6G molekula rendkívül magas fotostabilitással rendelkezik, ami azt mutatja meg, hogy a kolloid oldat tulajdonságai vajon megváltoznak-e a fénnel való megvilágítás hatására, illetve, ha igen, akkor ez korlátozza-e a biomarkerként való alkalmazhatóságot. A legtöbb festék ugyanis valamilyen módon károsodik hosszabb-rövidebb gerjesztési idő alatt. A festékmolekuláknál általánosan tapasztalható kiégés (bleaching) [22]. Egy másik tényező a szintén rendkívül magas kvantumhatásfok, ami jellemzi a molekulát, és amit fluoreszcencia során kibocsátott és elnyelt fotonok számának hányadosaként írunk fel.

Mivel ez a szám R6G esetén 0,95 így felismerhetjük, hogy tulajdonképpen az elnyelt fotonok legtöbb részét emittálja, ezért is olyan jó festéklézerek alkalmazásánál. Mikor R6G-s festéklézerekről beszélünk, akkor zöld lézerekre gondoljunk, mégpedig azért, mert az elnyelési maximuma a molekulának megközelítőleg 530 nm, lézeres tartománya pedig nagyjából 570 nm-től 660 nm-ig terjed [23]. Pont ezen felsorolt tulajdonságai miatt kaptam sokkal nagyobb csúcsokat a zöld lézer esetén.

Mindegyik hordozó rendkívül nagy erősítési tényezővel rendelkezik, de itt is kimagaslik a 4_7-es hordozó mindkét lézer esetében, bár a zöld lézer 6_7-es értékei megközelítik az ugyanazon lézer 4_7-es értékeit. Ezek az eredmények tovább bizonyítják a 4-es felületi hordozók sikerességét és erősségét, az ezen használt felületi nanostruktúrák lényegesen jobbak mint bármelyik másik az R6G tekintetében. A három koncentrációbeli különbséget a **31. ábra** mutatja be nekünk. Itt is megfigyelhető, hogy nagyobb Raman intenzitás növekedés érhető el 633 nm-es hullámhossznál történő gerjesztés esetén. Az optimális minta most nem az 5-ös számú, mint az előző analitnál, hanem a 4-es számú. Tehát nemcsak a gerjesztési hullámhossz, az előállítási paraméterek, hanem maga az analit természete is kihatással van az optimális SERS hordozó kiválasztására. Az analit természetének egyik paramétere a poláris felület. A két felhasznált analitnál ez különbözik: az R6G esetén $63.5 \text{ \AA}^2$, a 4-MPBA esetén pedig $41.5 \text{ \AA}^2$ [24,25]. Minél nagyobb a molekula poláros felülete, annál hidrofílabb, tehát annál jobban terül el. Ezzel áll összefüggésben, hogy a különböző természetű analitokhoz más az optimális SERS hordozó.



31. ábra: A vizsgált csúcsok intenzitásainak koncentrációfüggése 532 nm-es és 633 nm-es lézer gerjesztése esetén

5. ÖSSZEGZÉS

Fém nanorészecskék a kutatásomban arany vékonyréteggel bevont szilícium nanoszálak voltak, a gyártási paraméterek változtatásával különböző hordozókat vizsgáltam meg. Első lépésben kimutattam, hogy mindkét vizsgált molekula esetén teljesül a SERS effektus, tehát a nanostruktúrák alkalmasak a Raman szórás felületen történő erősítésére. A hordozókat egy nemzetközi együttműködés keretében kaptam.

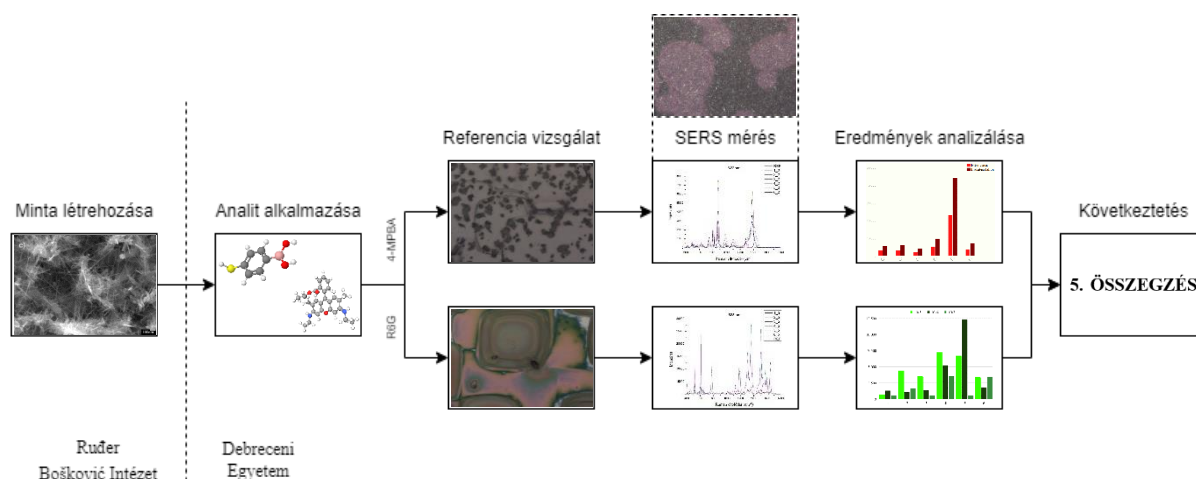
A Raman spektroszkópia egyediségével is megismerkedtem, valamint magával a folyamattal is, és nem utolsósorban az erre a spektroszkópiára épülő SERS technikával is. A(z) 4-MPBA-t egy bizonyos érzékelő fejlesztésének céljából mértem, mégpedig a biomarkereket detektáló elektronika fejlesztése lesz a cél. Ez a bizonyos molekula nagyon is alkalmas a cukrokkal való kötések kialakítására, így ezért volt számunkra fontos, hiszen akár ezeket élő sejtekben is alkalmazhatnánk ugyanúgy biomarkereként nanostruktúrákkal együtt.

Kimutattam, hogy a gerjesztő lézer és a hordozó típusa kihatással van a SERS erősítési tényezőre. A leghatékonyabbnak a 633 nm-es lézerrel történő gerjesztés bizonyult, a legjobb hordozónak pedig az 5-ös számú hordozó.

Az R6G molekulával lényegesen nagyobb erősítést értünk el kisebb koncentráció mellett, mint a(z) 4-MPBA-nál és itt is a 633 nm-es lézer volt a mérvadó. Érdekes módon, míg a(z) 4-MPBA esetén az 5-ös számú hordozó eredményezte a legnagyobb sikert, addig ez az R6G esetében nem mondható el, hiszen ott a 4-es számú nanostruktúrális felület bizonyult a legjobbnak. Ha visszatekintünk a 3.2. *Használt molekulák* fejezet **12. ábrájára**, akkor láthatjuk, hogy ezeken voltak a legfeltűnőbb SiNTr-k.

Ez azt jelenti – a 3.1. *Felületi nanostruktúrák létrehozása* fejezetre hivatkozva –, hogy az 545 °C-on hőkezelt, 3, illetve 4 belövési ciklussal növesztett nanostruktúrák produkálták a legjobb eredményeket, tehát ezek a módszerek igenis hatékonyak. Láthattuk az R6G 532 nm-es lézeres gerjesztése alacsony koncentráció mellett is igen hatékony volt, ám ez nem volt jellemző ugyanazon hordozó 633 nm-es lézeres gerjesztésére, illetve magára a(z) 4-MPBA-ra sem, ami mutatja az R6G gerjesztésbeli függését.

A dolgozat egészének a könnyebb áttekinthetősége érdekében a **32. ábra** blokk diagramja vázolja a folyamatok menetét, ami alapján a dolgozat elkészült.



32. ábra: Az elvégzett folyamatok

Összességét tekintve, ha előállítási módszerekről van szó, akkor a 4-es és az 5-ös sorszámú hordozóhoz használt nanostruktúra előállítási módszereket preferálom, hiszen két ismert molekulánál is bizonyítottak, természetesen, hogy biztosra menjünk további kutatások és mérések szükségesek, de egy elindulásnak megfelelő támpontot adtam.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném megragadni az alkalmat, hogy felsoroljam azokat, akik aktív vagy passzív módon segítettek abban, hogy idáig eljussak és közölhessek egy saját szakdolgozatot.

Szeretném megköszönni Dr. Csarnovics István témavezetőmnek, hogy megalapozta a szakdolgozathoz szükséges tudást, illetve a kísérletek elvégzéséhez szükséges eszközök, rendszerek megteremtését számomra, valamint, hogy vezetői magatartásával és hozzáállásával irányt mutatott a szakdolgozat megírásának módjában. A témával kapcsolatos tudása és annak átadása nélkül nem jöhetett volna létre ez a szakdolgozat.

Tiszta szívvel szeretném megköszönni édesanyámnak, hogy a hosszú évek alatt formált, példát mutatott és minden alkalommal segített engem, így eljuttatva eddig a pontig, hogy ezt a szakdolgozatot és vele együtt ezt a köszönetnyilvánítást is megírhatom, illetve édestestvéremnek, aki szintén hozzájárult a tanulmányaim során az életbeli felkészülésre és szintén példát mutatott céltudatos magatartásával.

Szeretném megköszönni Pál Petrának, aki végeláthatatlan türelmével és kiemelkedő tudásával a témában, segített a kísérletek elvégzésében, az eredmények kiértékelésében, illetve a különböző eljárási módszerek elsajátításában.

Szeretném megköszönni Juhász Laurának, aki pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket készített, így vizualizálva a szakdolgozat fő elemeit.

Végezetül szeretném megköszönni Dr. Hrvoje Gebavinak, akitől a mérés során használatos mintákat kaptam.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Fleischmann, M.; PJ Hendra & AJ McQuillan (15 May 1974). "Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode". *Chemical Physics Letters*. 26 (2): 163–166.
- [2] Fizikai Kislexikon. Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1977)
- [3] Nanophoton „Lesson 1. Basic of raman scattering” (2020)
- [4] Dr. Berkesi Ottó „Analitikai spektroszkópia, Molekula spektroszkópia – II. rész” SZTE Fizika Kémia Tanszék (2014)
- [5] Blackie, Evan J.; Le Ru, Eric C.; Etchegoin, Pablo G. (2009). "Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Nonresonant Molecules". *J. Am. Chem. Soc.* 131 (40): 14466–14472.
- [6] Blackie, Evan J.; Le Ru, Eric C.; Meyer, Matthias; Etchegoin, Pablo G. (2007). "Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study". *J. Phys. Chem. C*. 111 (37): 13794–13803.
- [7] Banaei, N; et al. (September 2017). "Multiplex detection of pancreatic cancer biomarkers using a SERS-based immunoassay". *Nanotechnology*. 28 (45): 455101.
- [8] Banaei, N; et al. (January 2019). "Machine learning algorithms enhance the specificity of cancer biomarker detection using SERS-based immunoassays in microfluidic chips". *RSC Advances*. 9 (4): 1859–1868
- [9] Cao, Y. C.; Jin, R; Mirkin, CA (2002). "Nanoparticles with Raman Spectroscopic Fingerprints for DNA and RNA Detection". *Science*. 297 (5586): 1536–1540.
- [10] „Structurally uniform and atomically precise carbon nanostructures” Yasutomo Segawa, Hideto Ito and Kenichiro Itami (2016)
- [11] Németh József (2004). „Rétegszilikátokkal stabilizált ZnO és SnO₂ nanorészecskék szerkezeti és fotooxidációs tulajdonságai” Szegedi Tudományegyetem, Kolloidkémiai Tanszék
- [12] Pál Petra (2019). „Fém nanorészecskék előállítása és vizsgálata felület erősített plazmon rezonancia alapú fotonikai elemek fejlesztésének céljából” Debreceni Egyetem, TTK, Fizika Intézet, Kísérleti Fizika Tanszék
- [13] Haolun Wang, Xuan Zhang, Ning Wang, Yan Li, Xue Feng, Ya Huang, Chunsong Zhao, Zhenglian Liu, Minghao Fang, Gang Ou, Huajian Gao, Xiaoyan Li, Hui Wu „Ultralight, scalable, and high-temperature-resilient ceramic nanofiber sponges” (2017)
- [14] kondinski.webs.com, Aleksandar Kondinski „Picture of solution containing gold nanoparticles” 2010. január 2.

- [15] Gebavi H, Ristić D, Baran N, et al (2021) Development of silicon nanowires based on Ag-Au metal alloy seed system for sensing technologies. *Sensors Actuators A Phys* 331:112931.
- [16] Sadeghipari M, Mehrvar L, Hajmirzaheydarali M, et al (2016) Pressure-induced formation of highly controlled branched silicon nanowires suitable for broadband absorption. *J Mater Sci Mater Electron* 27:12903–12912.
- [17] Hrvoje Gebavi, Petra Pál, Csarnovics István, Vlatko Gašparić and Mile Ivanda; Engineering SERS properties of silicon nanotrees at the nanoscale
- [18] Mosier-Boss, P. *Nanomaterials* 2017, 7, 142.
- [19] „Conformational sensitivity of surface selection rules for quantitative Raman identification of small molecules in biofluids” Lei Li, Chao Wang, Lina Yang, Mengke Su, Fanfan Yu, Li Tian and Honglin Liu (2018)
- [20] „Porous Silicon Photonic Crystals Coated with Ag Nanoparticles as Efficient Substrates for Detecting Trace Explosives Using SERS” Furu Zhong, Zhaofeng Wu, Jixi Guo and Diansheng Jia (2018)
- [21] LabRAM HR Evolution Confocal Raman Microscope, Horiba Scientific, www.horiba.com/deu/scientific/products/detail/action/show/Product/labram-hr-evolution-1083/
- [22] Horváth Klaudia „Szilícium-karbid nanoklaszterek fotostabilitásának vizsgálata” BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék 2015
- [23] Yarborough, J. M. (1974). "cw dye laser emission spanning the visible spectrum". *Applied Physics Letters*. 24 (12): 629–630.
- [24] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 4431894, 4-Mercaptophenylboronic acid. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-Mercaptophenylboronic-acid>. Accessed Jan. 9, 2023.
- [25] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 13806, Rhodamine 6G. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Rhodamine-6G>. Accessed Jan. 9, 2023.