

## EGY- ÉS TÖBBKOMPONENSÚ PLAZMONIKUS NANORÉSZECSKÉK SZIKRA-PLAZMA ALAPÚ ELŐÁLLÍTÁSA ÉS ALKALMAZÁSUK A FELÜLETERŐSÍTETT RAMAN SPEKTROSKÓPIÁBAN

Kohut Attila<sup>1,3</sup>, Horváth Viktória<sup>1,3</sup>, Kéri Albert<sup>2,3</sup>, Kopniczky Judit<sup>1</sup>, Hopp Béla<sup>1,3</sup>, Galbács Gábor<sup>2,3</sup>, Geretovszky Zsolt<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Szegedi Tudományegyetem, Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék,  
6720 Szeged, Dóm tér 9, Magyarország

<sup>2</sup>Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék,  
6720 Szeged, Dóm tér 7, Magyarország

<sup>3</sup>Szegedi Tudományegyetem, Interdiszciplináris Kiválósági Központ, Anyagtudomány Kutatóintézet,  
6720 Szeged, Dugonics tér 13, Magyarország

DOI: <https://doi.org/10.14232/kvantumelektronika.9.19>

### 1. Bevezetés

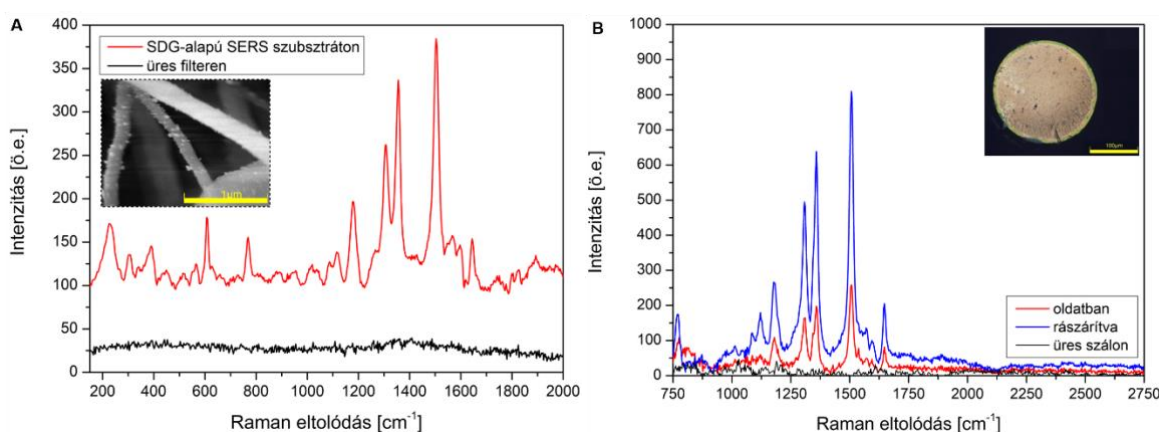
A felületerősített Raman szórás (vagy az angol megfelelőből rövidített SERS-et) először 1974-ben figyelték meg [1], mára pedig számos analitikai alkalmazás alapjául szolgál [2]. A SERS-alapú módszerek segítségével hatékonyan terjeszthetők ki a Raman spektroszkópiában rejlő, alacsony intenzitású lézeres gerjesztésen alapuló, non-destruktív molekula-azonosítási lehetőségek az alacsony koncentrációk (akár szub-ppb szint) irányába is [2,3]. Mivel a megbízhatóan magas jelerősítés eléréséhez megfelelő felületi struktúrákra van szükség, a SERS szubsztrátok tulajdonságainak javítását, illetve az újabb előállítási módszerek fejlesztését folyamatos tudományos érdeklődés övezi [2]. A SERS-szubsztrátokat jellemzően közvetlenül egy tömbi felület megmunkálásával (pl. litográfia segítségével), vagy nanorészecskék (NR-ek) alkalmazásával hozzák létre [4]. A SERS szubsztrátok tulajdonságai javításának egyik fontos eszköze a különböző anyagi rendszerek keverése. Erre jó példa az Au/Ag ötvözet NR-ek esete, amelyek remekül kombinálják az arany kiemelkedő kémiai stabilitását és az ezüst magas SERS erősítési tényezőjét [5]. Hasonló megfontolások vezetnek az oxidációnak jelentős mértékben kitett réz nemesfémekkel való keveréséhez is. Mindezek mellett a két-, vagy többkomponensű rendszerek összetételének változtatásával azok plazmon rezonancia sávja is érzékenyen hangolható, ezáltal lehetőséget biztosítva a SERS-hatás erősségének további optimalására is [6].

A nedves kémiai módszerek számos lehetőséget biztosítanak az NR-ek méretének, morfológiájának és összetételének változtatására, ugyanakkor általában különböző prekursorokat, reagenseket és oldószereket, valamint gyakran meglehetősen komplikált és időigényes szintézist igényelnek [4]. Erre alternatívát kínálhatnak a fizikai elvű NR keltési eljárások, azon belül is a gáz fázisú módszerek [7]. Ezek egyik kiemelkedő példája a szikrakisüléses NR generálás. Az eljárást kísérletileg megvalósító, ún. szikrakisüléses nanorészecske generátort (az angol rövidítésből SDG) először 1988-ban alkalmazták [8], amely repetitív, nagy áramú és feszültségű, néhány mikroszekundum hosszúságú, oszcilláló szikrák létrehozásán alapul két elektromosan vezető elektród között [9,10]. A szikrázás hatására az elektródok anyaga erodálódik és egy gázáramba kerül, ahol nukleációt, kondenzációt és koagulációt követően NR-ek keletkeznek [11]. Az eljáráshoz csak tömbi elektródokra és alkalmas vivőgázra van szükség, amelyek egyaránt elérhetők nagy tisztaságban, ezáltal a részecskék tisztasága is jól kontrollálható, valamint az egész folyamat környezetbarát tehető [12]. A szikra-alapú NR keltés egyik további fontos előnye, hogy segítségével egy adott generátorban, pusztán az elektródok anyagának változtatásával, illetve kombinálásával többkomponensű részecskék is előállíthatók [9], akár tömbi fázisban nem keveredő anyagokból is [13].

A fentiekből jól látható, hogy az SDG-k ígéretes platformot biztosítanak nagy tisztaságú, kontrollált összetételű plazmonikus NR-ek SERS-célú előállításához. Ugyanakkor a gyakorlati alkalmazásokhoz szükséges SERS-szubsztrátok létrehozása a generált részecskék hatékony leválasztását is igényli. Munkánkban megmutatjuk, hogy az SDG-ben generált Au, Ag, és Au/Ag NR-ek segítségével olcsón, egyszerűen, egy lépésben hozhatók létre sokoldalú SERS-szubsztrátok közönséges üveg mikroszálás szűrők és optikai szálak felszínén egyaránt. Bemutatjuk a részecskék közvetlenül az aeroszol fázisból történő leválasztására alkalmazott eljárásokat, illetve megvizsgáljuk a SERS-szubsztrátok erősítési tényezőjének hangolási lehetőségeit a részecskék összetétele, valamint a leválasztási idő függvényeként.

## 2. Eredmények

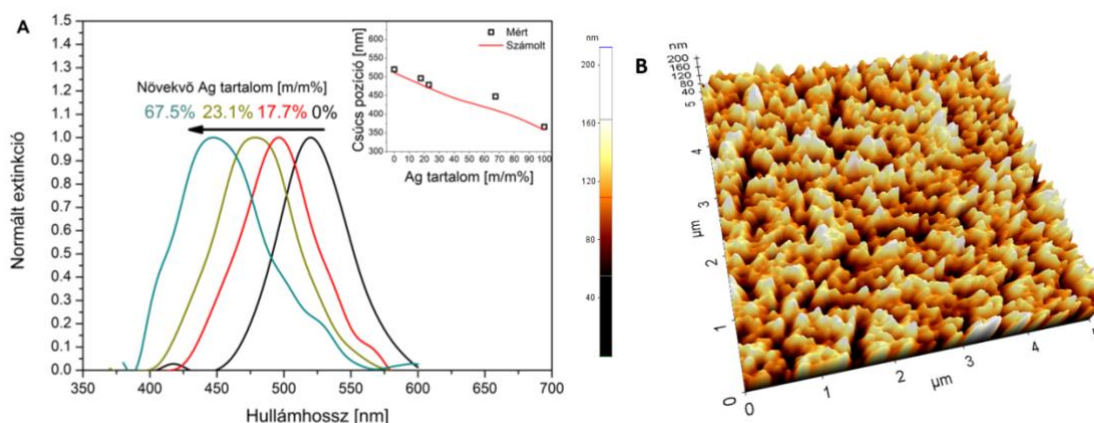
Az NR-ek előállításához használt SDG alapja egy gáztömör kamra, amelyben áramló gázban (kísérleteinkben argonban) keltünk nagyfeszültségű és -áramú, néhány mikroszekundum hosszúságú, oszcilláló szikrakisüléseket két elektród között. A szikrázás hatására az elektródokból erodálódott anyag biztosítja a keletkező NR-ek anyagát. A részecskék anyaga, illetve összetétele az alkalmazott elektródok anyagának változtatásával kontrollálható. Kísérleteinkben arany, ezüst, illetve 50 m/m%-os arany/ezüst ötvözet elektródokat alkalmaztunk különböző kombinációkban. A kísérleti rendszer részletes leírása megtalálható korábbi publikációinkban [14,15], itt csak az aktuális mérésekben használt néhány kulcselem főbb paramétereit emeljük ki. Kísérleteink egyik részében az SDG-ben előállított, csökemencés hőkezeléssel 920°C-on kompaktált Au, Ag és Au/Ag NR-eket üveg mikroszálás szűrőkön (47 mm átmérő, Whatman WHA1820047) gyűjtöttük össze, amelyeket közvetlenül, további preparáció nélkül alkalmaztunk Raman mérésekben. Emellett, demonstrálandó az eljárás alkalmazhatóságát optikai szálak SERS szenzorok kialakításában is, egy ún. alacsony nyomású impaktor módosításával optikai szálak (200/220  $\mu\text{m}$ , 0,22 NA, Thorlabs FG200LEA) végére is leválasztottunk Ag részecskéket. Az elkészített szűrő- és száloptika-alapú SERS szubsztrátok aktivitásának ellenőrzését egyaránt Rodamin 6G (R6G) vizes oldata (1  $\mu\text{M}$ -1 mM) Raman spektrumának mérésével végeztük el, amelyhez egy házi készítésű, 785 nm hullámhosszú gerjesztő lézert alkalmazó Raman spektroszkópot használtunk. A Raman mérések mellett az előállított részecskéket, illetve a belőlük kialakított struktúrákat induktívan csatolt plazma tömeg spektrometriával, pásztázó elektronmikroszkópiával, atomerő-mikroszkópiával, UV-VIS spektrofotometriával, valamint optikai mikroszkópiával karakterizáltuk.



1. ábra. R6G oldat Raman spektruma SDG segítségével kialakított filter- (A) és száloptika-alapú SERS szubsztráttal (B) mérve. A grafikonokon feltüntettük a részecskéket nem tartalmazó hordozókon mért spektrumokat is (fekete görbék). A részecskéket tartalmazó filter SEM felvétele az A, míg egy részecskékkel bevont szálvég optikai mikroszkópos képe a B grafikon felső sarkaiban mutatott képeken látható.

Az 1. ábrán R6G oldat Raman spektruma látható a módszerünkkel előállított Au/Ag NR-eket tartalmazó filter- (A), valamint egy Ag NR-ekkel bevont optikai szál-alapú SERS szubsztráttal mérve (B). Amint az a részecskék jelenléte nélkül mért referencia spektrumokkal (fekete görbék) való összevetés alapján is nyilvánvaló, mindkét alkalmazott minta-előállítási eljárás SERS-aktív struktúrákat eredményez. Az erősítési tényezőt a jól ismert formula alapján [16] nagyságrendileg  $10^4$ -nek becsültük, ami a szűrő-alapú szubsztrátok között átlagos, az optikai szál SERS szenzorok között pedig kiemelkedő értéknek számít [17,18]. Az eljárás egyszerűsége ellenére az elkészített SERS szubsztrátokon mért intenzitások szórása nem rosszabb, mint 30%, ami a kísérleti körülmények optimalizálásával akár 15%-ig is csökkenthető.

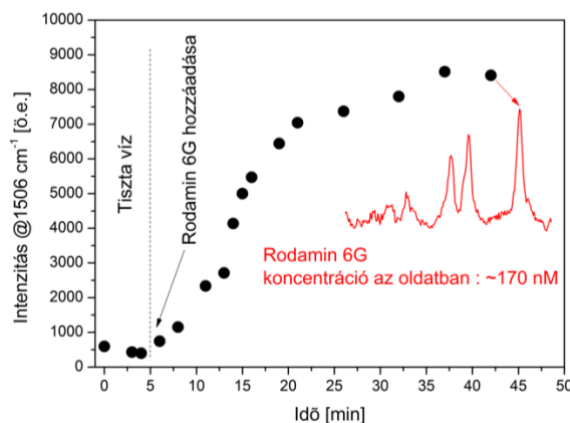
Az erősítés hangolására kézenfekvő lehetőséget biztosít a részecskék leválasztási idejének változtatása. A leválasztási idő változtatásával a mért Raman jel intenzitása közel egy nagyságrendet átölelő tartományban bizonyult hangolhatóknak mindkét hordozótípus esetén. Ugyanakkor amint azt a Bevezetőben is említettük, az alkalmazott szikra plazma-alapú eljárás egyik legnagyobb előnye, hogy eltérő anyagi minőségű és/vagy összetételű elektródok egyidejű alkalmazásával – adott esetben kiegészítve a szikra elektromos tulajdonságainak változtatásával – hangolható összetételű, többkomponensű NR-ek állíthatók elő. Munkánk során tiszta arany és ezüst, valamint 50 m/m%-os arany/ezüst ötvözet elektródokat használtunk változtatva az elektródok kezdeti polaritását. Az alkalmazott, három elektródtípus párosításával hat különböző átlagos összetételű NR populációt állítottunk elő, praktikusan lefedve a tiszta arany és ezüst közötti teljes összetétel-tartományt. Amint az köztudott, az ötvözet NR-ek összetételével azok plazmon rezonancia sávjának helyzete is változtatható, ami az ezen részecskéket alkalmazó SERS-szubsztrátok hatékony hangolhatóságát eredményezi.



2. ábra. Filter-alapú SERS szubsztrátok normált extinkciós spektruma különböző Au/Ag összetételek mellett (A). A csúcsok pozíciójának mért és számolt változása az ezüst tartalom függvényében a jobb felső sarokban látható. Optikai szál végén kialakított ezüst nanostruktúra AFM mérés alapján rekonstruált háromdimenziós képe (B).

Ezt a hangolhatóságot szemlélteti a 2A. ábra, amely az általunk előállított, változó összetételű Au/Ag NR-eket tartalmazó filter-alapú SERS szubsztrátok plazmon rezonancia sávjait mutatja be. Jól látható, hogy az ötvözetekhez tartozó extinkciós spektrumok az összetétel változásával összhangban tolnak el a tiszta aranytól a tiszta ezüst irányába. A 2A. ábra jobb felső sarkában az is látható, hogy a kísérletileg tapasztalt eltolódás a számolt trendnek is megfelel, amelyet nem aggregált, polidiszperz, gömb részecskék Mie szórásának szimulációjával kaptunk. A generált nanorészecskéket optikai szálak végére leválasztva – a leválasztási időtől függően – összefüggő, viszonylag tömör struktúrát kapunk, amint az a 2B. ábrán látható. Az AFM mérések tanúsága szerint a felületi érdesség hozzávetőleg 23 nm, az NR-ekkel bevont felszín domborzatából származó növekménye a struktúra nélküli szálfelszínhez képest mindössze 10% körüli, ami bizonyítja, hogy a tapasztalt erősítés plazmonikus eredetű. A 2B. ábra ugyanakkor az általunk alkalmazott eljárás inherens limitációját is

szemlélteti, azaz a felületi morfológia precíz kontrollálhatóságának hiányát. Mivel jellemzően utóbbi tulajdonságot szokás a SERS szubsztrátok magas fokú reprodukálható működéséhez társítani [2], így az SDG-alapú szubsztrátok kvantitatív, analitikai célú alkalmazási lehetőségei nagy valószínűséggel korlátozottak. Ugyanakkor ezen korlátokat ellensúlyozza a módszer egyszerűsége, flexibilitása és olcsósága, például a precíz morfológiai kontrollt lehetővé tevő litográfiai eljárásokkal összevetve.



3. ábra. Rodamin 6G 1506  $\text{cm}^{-1}$ -nél található csúcsának intenzitásváltozása az idő függvényében SDG-ben előállított száloptikás SERS szubsztráttal mérve.

Amint az az eddig bemutatott eredményekből is kitűnik, az általunk alkalmazott SDG-alapú eljárással létrehozott SERS-aktív struktúrák viszonylag nagy erősítési tényezőt mutatnak – amely a részecskék összetételének változtatásán keresztül könnyedén hangolható – így ideális jelöltek lehetnek különböző szenzorikai alkalmazások számára, ahol az elsődleges szempont egy adott marker molekula szelektív detektálása. Számos esetben további előnyt jelenthet az üvegszál szűrő is, mint hordozó, ugyanis ezáltal a mintavételezés is ugyanazon szubsztráton valósulhat meg, amelyen a Raman mérés [19]. Amennyiben a mintavételezés nem kivitelezhető, vagy nem praktikus, a száloptika-alapú szenzorok alkalmazása jelenthet megoldást. A száloptikás SERS szenzorok lehetővé teszik a lézeres gerjesztést és a detektálást végző Raman rendszer térbeli elválasztását a mérési környezettől, akár utóbbi folyamatos monitorozása mellett. A 3. ábrán egy ilyen alkalmazási lehetőséget demonstráló mérési sorozat eredményei láthatók. Egy általunk készített optikai szál SERS szenzor egyik végét ioncserélt vízbe helyeztük, a másik végét pedig egy folyamatosan üzemelő Raman spektroszkóphoz csatlakoztattuk. Néhány perc eltelte után 1  $\mu\text{M}$  koncentrációjú R6G oldatot cseppentettünk a vízbe. Amint az a 3. ábrán látható, a R6G legintenzívebb csúcsa közvetlenül a cseppentés után mérhetővé vált, amit a jel folyamatos emelkedése majd telítődése követ. E mérés szemlélteti, hogy az elkészített optikai szál SERS szenzor egyaránt alkalmas a vizsgálandó molekula megjelenésének detektálására, valamint koncentráció-változásának kvalitatív követésére, amit jelen esetben a víz és a R6G oldat fokozatos, spontán keveredése okoz (keveredés után az R6G koncentrációja az oldatban 170 nM). Természetesen valós körülmények között szennyezők és egyéb zavaró tényezők is jelen lehetnek a mérés során, ám az alkalmazott eljárásban rejlik lehetőségeket ez az idealizált modellkísérlet is jól szemlélteti.

### 3. Összefoglalás

Munkánk során egy szikrakisüléses nanorészecske generátor (SDG) segítségével állítottunk elő arany, ezüst és arany/ezüst ötvözet nanorészecskéket és vizsgáltuk ezek alkalmazhatóságát felületerősített Raman spektroszkópiai mérésekben. A létrehozott részecskéket közvetlenül aeroszol fázisból választottuk le üveg mikroszál filterekre, valamint egy átalakított alacsony nyomású impaktor segítségével optikai szálak végére. A filter- és optikai szál-alapú SERS szubsztrátokat Rodamin 6G oldat Raman spektrumának mérésével teszteltük, és különböző felületvizsgáló módszerekkel karakterizáltuk. Megmutattuk, hogy a filter- és optikai szál méréseknél egyaránt  $10^4$ -

es nagyságrendbe eső erősítés tapasztalható, ami változó összetételű arany/ezüst ötvözet nanorészecskék előállításával, valamint a részecskék leválasztási idejének változtatásával effektíven hangolható. Demonstráltuk, hogy egy SDG-ben előállított száloptikás SERS szenzor segítségével detektálható egy teszt anyag megjelenése, és koncentrációjának változása vízben (a szub- $\mu\text{M}$  tartományban). Figyelembe véve, hogy az SDG-k ma már asztali verzióban, kereskedelmi forgalomban is elérhetők [20,21], a szikra-alapú eljárásra jellemző hatékony részecske összetétel-hangolási lehetőségeket kihasználva az általunk javasolt egyszerű leválasztási módszer segítségével akár egyszerűhasználatos testreszabott, mégis olcsó SERS-szubsztrátok készíthetők.

### **Köszönetnyilvánítás**

Jelen kutatást a GINOP-2.3.2-15-2016-00036 és az EFOP-3.6.2-16-2017-00005 projektek, valamint a TKP2020 Tématerületi Kiválósági Program (azonosító szám: NKFIH-1279-2/2020) támogatta. Az egyik szerző (Kohut A.) köszöni továbbá az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-20-4 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból Finanszírozott szakmai támogatását.

### **Irodalom**

- [1] M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163 (1974).  
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1)
- [2] R. Pilot, R. Signorini, C. Durante, L. Orian, M. Bhamidipati, and L. Fabris, *Biosensors* **9**, (2019).  
<https://doi.org/10.3390/bios9020057>
- [3] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1667 (1997).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1667>
- [4] P. Mosier-Boss, *Nanomaterials* **7**, 142 (2017).  
<https://doi.org/10.3390/nano7060142>
- [5] M. Fan, F. J. Lai, H. L. Chou, W. T. Lu, B. J. Hwang, and A. G. Brolo, *Chem. Sci.* **4**, 509 (2013).  
<https://doi.org/10.1039/C2SC21191B>
- [6] O. Olea-Mejía, M. Fernández-Mondragón, G. Rodríguez-De La Concha, and M. Camacho-López, *Appl. Surf. Sci.* **348**, 66 (2015).  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.075>
- [7] G. Biskos, V. Vons, C. U. Yurteri, and A. Schmidt-Ott, *KONA Powder Part. J.* **26**, 13 (2008).  
<https://doi.org/10.14356/kona.26.2008006>
- [8] S. Schwyn, E. Garwin, and A. Schmidt-Ott, *J. Aerosol Sci.* **19**, 639 (1988).  
[https://doi.org/10.1016/0021-8502\(88\)90215-7](https://doi.org/10.1016/0021-8502(88)90215-7)
- [9] T. V. Pfeiffer, J. Feng, and A. Schmidt-Ott, *Adv. Powder Technol.* **25**, 56 (2014).  
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.12.005>
- [10] A. Kohut, L. Ludvigsson, B. O. Meuller, K. Deppert, M. E. Messing, G. Galbács, and Z. Geretovszky, *Nanotechnology* **28**, 475603 (2017).  
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa8f84>

- [11] J. Feng, L. Huang, L. Ludvigsson, M. E. Messing, A. Maisser, G. Biskos, and A. Schmidt-Ott, *J. Phys. Chem. C* **120**, 621 (2016).  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06503>
- [12] J. Feng, X. Guo, N. Ramlawi, T. V. Pfeiffer, R. Geutjens, S. Basak, H. Nirschl, G. Biskos, H. W. Zandbergen, and A. Schmidt-Ott, *J. Mater. Chem. A* **4**, 11222 (2016).  
<https://doi.org/10.1039/C6TA03221D>
- [13] N. S. Tabrizi, Q. Xu, N. M. Van Der Pers, and A. Schmidt-Ott, *J. Nanoparticle Res.* **12**, 247 (2010).  
<https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0121>
- [14] A. Kohut, G. Galbács, Z. Márton, and Z. Geretovszky, *Plasma Sources Sci. Technol.* **26**, 045001 (2017).  
<https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa5c2b>
- [15] A. Kohut, L. P. Villy, T. Ajtai, Z. Geretovszky, and G. Galbács, *J. Aerosol Sci.* **118**, 59 (2018).  
<https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.01.011>
- [16] W. W. Yu and I. M. White, *Analyst* **137**, 1168 (2012).  
<https://doi.org/10.1039/C2AN15947C>
- [17] J. A. Kim, D. J. Wales, A. J. Thompson, and G. Yang, *Adv. Opt. Mater.* **8**, 1901934 (2020).  
<https://doi.org/10.1002/adom.201901934>
- [18] J. D. Weatherston, R. K. O. Seguban, D. Hunt, and H. J. Wu, *ACS Sensors* **3**, 852 (2018).  
<https://doi.org/10.1021/acssensors.8b00098>
- [19] J. D. Weatherston, S. Yuan, C. V. Mashuga, and H.-J. Wu, *Sensors Actuators B Chem.* **297**, 126765 (2019).  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126765>
- [20] <https://vsparticle.com/>.
- [21] [www.palas.de/en](http://www.palas.de/en).