

Lézeres felületkezelés felületerősített Raman-spektroszkópiai alkalmazása

Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) application of laser surface treatment

Windisch Márk^a, Maloveczky Anna^b, Veres Miklós^c, Rigó István^d, Fürjes Péter^e, Dankházi Zoltán^f, Vida Ádám^g

^a Bay Zoltán Alkalmazott Kutási Közhasznú Nonprofit Kft., mark.windisch@bayzoltan.hu

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar, Anyagfizikai Tanszék

^b Bay Zoltán Alkalmazott Kutási Közhasznú Nonprofit Kft., anna.maloveczky@bayzoltan.hu

^c Wigner Fizikai Kutatóközpont, veres.miklos@wigner.hu

^d Wigner Fizikai Kutatóközpont, rigo.istvan@wigner.hu

^e Energiatudományi Kutatóközpont, furjes@ek-cer.hu @wigner.hu

^f Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar, Anyagfizikai Tanszék, zoltan.dankhazi@ttk.elte.hu

^g Bay Zoltán Alkalmazott Kutási Közhasznú Nonprofit Kft., adam.vida@bayzoltan.hu

Kulcsszavak

lézeres felületkezelés,
Raman-spektroszkópia,
SERS-hordozó,
plazmonikus nanorészecske,
szilícium

Keywords

laser surface treatment,
Raman spectroscopy,
SERS substrate,
plasmonic nanoparticle,
silicon

Absztrakt

Az ultrarövid impulzuslézerrel történő felületkezelés egyik előnye a gyors, különböző formájú és méretű felületi struktúrák kialakításának lehetősége. A femtoszekundumos lézeres anyagmegmunkálás során szilícium felületi strukturálásával és aranyréteggel való bevonásával a felületerősített Raman-spektroszkópiában (Surface-enhanced Raman Spectroscopy) alkalmazott SERS-hordozót hoztunk létre. A készített hordozó SERS-erősítését Rodamin B és Rodamin 6G molekulák segítségével vizsgáltuk, és kereskedelmi forgalomban lévő hordozókéval hasonlítottuk össze. A Raman-mérések eredménye alapján a készített hordozó erősítése megközelíti a piacvezető termékekét.

Abstract

One of the advantages of the ultrashort pulse laser surface treatment is the rapid creation of surface structures of different, shape, size and morphology. During femtosecond laser material processing a surface has been fabricated for surface-enhanced Raman spectroscopy by structuring the surface of silicon and coating it with a thin film of gold. The SERS amplification of the produced substrate was investigated by using Rhodamine B and Rhodamine 6G molecules and it was compared with that of its commercial products. Based on the results of the Raman measurements, the enhancement of the produced substrate approaches that of market-leading products.

1. Bevezetés

A lézeres felületkezelésnek számos alkalmazása létezik, melyet ipari környezetben napi rendszerességgel használnak. A lézeres megmunkálásokhoz mind folytonos, mind impulzusüzemű lézerberendezést alkalmaznak, mellyel számos felületkezelés (felületedzés, felületi átolvasztás, felületi ötvözés stb.) könnyen megvalósítható [1,2]. A lézersugaras technológia fejlődésével, illetve a lézeres anyagmegmunkálások precizitása és azok minőségi javulásának igénye következtében az iparban hamar elterjedtek az ultrarövid (pikoszekundum vagy annál rövidebb idejű) impulzushosszúságú lézerberendezések használata. Az impulzuslézerek e típusa nagy energiasűrűséggel rendelkezik, melynek köszönhetően lehetőséget ad a szilárd anyagok kis hőhatásövezettel rendelkező, korábbiaknál jóval precízebb, szublimációs anyageltávolítására [3]. Az ultrarövid impulzusú lézeres megmunkálás további előnye a különböző formájú és méretű felületi struktúrák gyors kialakításának lehetősége [4], melynek előnyeit használtuk ki az ismertetett felületerősített Raman-spektroszkópiai (Surface-enhanced Raman Spectroscopy - SERS) alkalmazásban.

2. Felületerősített Raman-spektroszkópia

A SERS, amint nevéből is adódik, kiegészítő mérési technikája a Raman-spektroszkópiának. Az említett spektroszkópiai módszer során a fény-anyag kölcsönhatás során két típusú szórás detektálható. Az egyik a relatív nagy intenzitású rugalmas, ún. Rayleigh-szórás, mely a vizsgált molekuláról nem szolgáltat számunkra hasznos információt. A másik, a rugalmatlan Raman-szórás, melynek segítségével információt nyerhetünk a vizsgált molekula kötési szerkezetéről. Az utóbbi szórás intenzitása nagyságrendben csupán néhány század százaléka

a Rayleigh-szórásnak, melynek következményeként a mérési technika kis koncentrációban jelenlévő anyagok kimutatására nem alkalmas [5]. A Raman-szórás intenzitás-növelésének egyik módja a felületerősített Raman-spektroszkópia alkalmazása, melynek segítségével a Raman-jelek nagyságrendekkel nagyobb intenzitását mérhetjük. A SERS során plazmonikus tulajdonságokkal rendelkező (arany/ezüst) fémfelületek vagy nanoszemcsék közvetlen környezetében található molekulák Raman-szórását detektáljuk. A mérési folyamat során a monokromatikus gerjesztő fény (lézernyaláb) elektromágneses tere kölcsönhat a fémszerkezet szabad elektronjaival, és azok kollektív rezgéseivel (plazmonjaival) rezonanciába lépve jelentősen felerősödik. A plazmonrezonancia következtében létrejött elektromágneses közelítőerő a felület közelében fejt ki hatását és az ott található vagy a fémfelületen adszorbeálódott molekulák Raman-szórás intenzitásának növekedését okozza. Az erősítés nagyságát a mérési körülmények számos paramétere mellett – alkalmazott lézerhullámhossz, plazmonikus anyag fajtája és annak tisztasága – nanorészecskék esetében elsődlegesen azok alakja, mérete, méreteloszlása és köztük lévő karakterisztikus távolság határozza meg [6].

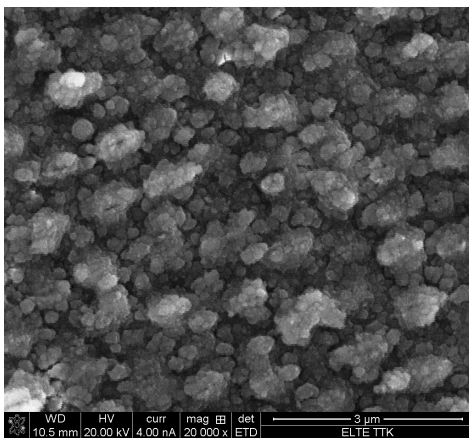
3. SERS-hordozó

A felületerősített Raman-spektroszkópiában SERS-hordozóként nanorészecskéket tartalmazó kolloid oldatokat, illetve plazmonikus tulajdonságokkal rendelkező szilárdtest felületeket alkalmaznak. A mérési technikával elérhető erősítés a legtöbb esetben szilárd hordozóval megvalósítható, ugyanakkor néhány esetben – DNS, RNS, kisméretű fehérjék, enzimek – az Au/Ag kolloidok bizonyultak hatékonyabbnak [7]. A szilárd SERS-hordozó előállítására többféle módszer létezik: plazmonikus anyag

felületi strukturálása, Au/Ag nanorészecskék felvitele különböző anyagú (szilícium, polimer, papír) hordozóra vákuumgőzölés, elektrokémiai leválasztás vagy más módszer használatával, hordozó strukturálását követően annak plazmonikus réteggel való bevonása, mely utóbbit a lézeres megmunkálással létrehozott SERS-hordozó esetén is alkalmaztunk.

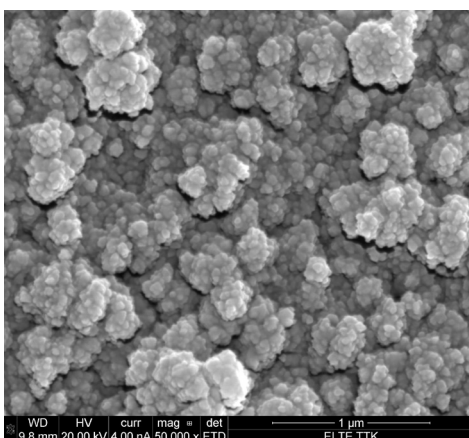
3.1 A SERS-hordozó előállítás

A hordozó előállításához szilícium egykristály felszínét F-theta lencsével felszerelt Coherent Monaco femtoszekundumos lézerberendezéssel strukturáltuk. A kialakított felületi morfológiát (1. ábra) a lézeres felületkezelés során a lézer-anyag kölcsönhatás következményeként megjelenő felületi visszarakódások eredményét kihasználva hoztuk létre.



1. ábra: A SERS-hordozó lézeres felületkezeléssel strukturált szilícium felszíne

A strukturált szilícium felszínét AJA Orion vákuumgőzölő segítségével 5 nm Ti adhéziós párnaréteggel és 80 nm vastagságú aranyréteggel vontuk be (2. ábra).



2. ábra: A SERS-hordozó aranyozott felszíne

A hordozó aranyréteggel való bevonásának kifejlesztését különböző vákuumgőzölő berendezésekkel, eltérő körülmények (pl.: kamranyomás, alkalmazott inert gáz) között végeztük. A Raman-spektroszkópiai vizsgálat során megállapítottuk, a plazmonikus bevonat akár néhány

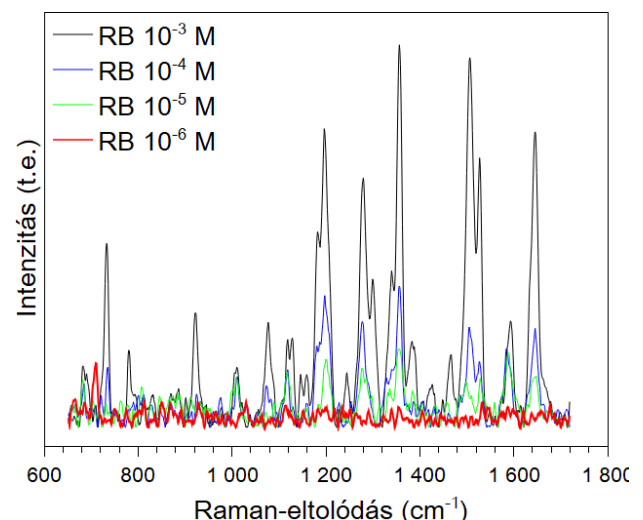
atomszázalékos szén- és oxigéntartalma is jelentősen csökkenti a SERS-erősítés nagyságát. Az erősítés megtartásának érdekében az aranyozás az említett gőzölővel tisztatérben és ultranagy vákuumban történt.

A SERS-hordozó készítésének meghatározó lépése az erősítéshez szükséges plazmonikus struktúra kialakítása, melynek alapja a szilícium megfelelő lézeres felületmódosítása. Az 1. ábrán is látott strukturált Si morfológiája 50 nm - 100 nm-es legkisebb egységekből épül fel, melyek aranybevonatának vastagságát 80 nm-re optimalizáltuk. A kialakított plazmonikus réteggel bevont morfológia karakterisztikus méretei összhangban vannak a plazmonrezonancián alapuló elektromágneses erősítést leíró elmélettel [6].

3.2 A SERS-hordozó erősítésének vizsgálata

A hordozó SERS-erősítését Rodamin B (RB) és Rodamin 6G (R6G) molekulák segítségével vizsgáltuk. Az alkalmazott molekulák propanolos oldatát a hordozóra cseppentettük, majd az oldószer elpárolgását követően azok SERS-erősítését egy Leica DM2700 mikroszkóppal egybeépített Renishaw InVia Raman-berendezéssel tanulmányoztuk.

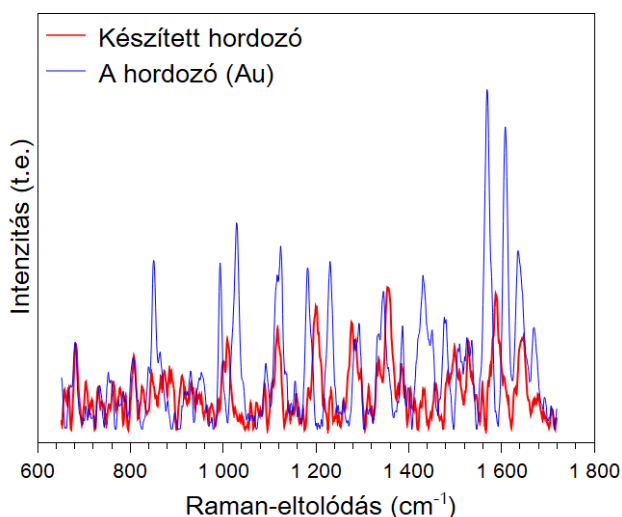
A hordozó RB molekulára vonatkozó kimutatási határának meghatározásához 10^{-6} M - 10^{-3} M koncentráció tartományban 785 nm-es hullámhosszú lézernyalábbal végeztünk méréseket. A mért Raman-spektrumok (3. ábra) alapján a RB molekulára jellemző csúcsok a 10^{-6} M koncentráció esetén is kimutathatók.



3. ábra: A SERS-hordozókkal különböző koncentrációjú Rodamin B oldatokon mért Raman-spektrumok

A vizsgált koncentrációtartomány részletesebb tanulmányozása során a 10^{-6} M - 10^{-4} M közötti intervallumban a hordozó SERS-erősítésének koncentrációtól való függése linearitást mutatott. A 10^{-4} M feletti tartományban a molekulák SERS-erősítés nélküli Raman-szórását is detektáltuk.

A hordozó RB-vel való további vizsgálatához, annak SERS-erősítését kereskedelmi forgalomban kapható papíralapú, Au részecskékkel borított SERS-hordozó (A hordozó) erősítésével hasonlítottuk össze (4. ábra).

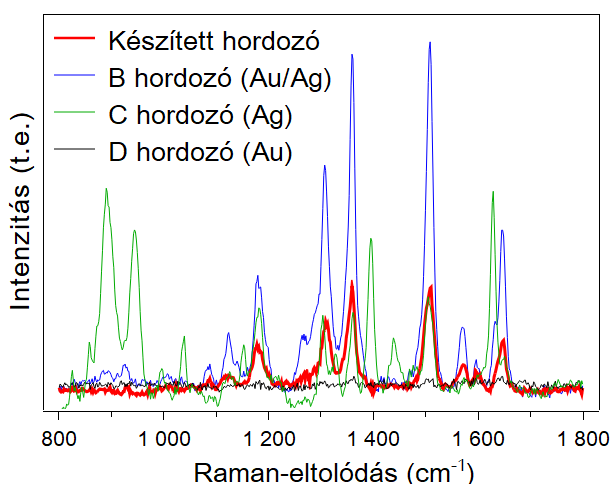


4. ábra: Az általunk előállított és a beszerezhető papíralapú (Au) SERS-hordozóval 10^{-5} M koncentrációjú Rodamin B oldaton mért Raman-spektrumok összehasonlítása

A Raman-spektroszkópiai méréseket 785 nm hullámhosszú lézernyalábbal 10^{-5} M koncentrációjú RB oldattal végeztük. A kapott összehasonlítás alapján az általunk előállított hordozó mért SERS-erősítése eléri a kereskedelmi forgalomban kapható papíralapú hordozóét, az alkalmazott koncentrációjú RB oldat esetén a mért Raman-spektrumaik között lényeges különbség nem tapasztalható.

A lézeres felületkezelés által létrehozott hordozó SERS-erősítését továbbiakban R6G molekula segítségével 633 nm-es lézernyalábbal vizsgáltuk. A 10^{-6} M- 10^{-4} M koncentrációtartományban végzett mérések alapján a hordozó a 10^{-6} M-os koncentrációjú R6G propanolos oldat esetén is képes a R6G molekula Raman-vonalainak felerősítésére.

A piacon beszerezhető SERS-hordozókkal való további összehasonlítás érdekében 633 nm-es hullámhosszú lézernyalábbal 10^{-5} M koncentrációjú R6G oldattal végeztünk összehasonlító Raman-spektroszkópiai méréseket (5. ábra).



5. ábra: Az általunk létrehozott és a kereskedelmi forgalomban kapható SERS-hordozókkal 10^{-5} M koncentrációjú Rodamin 6G oldaton mért Raman-spektrumok összehasonlítása

A mérések során elektrokémiai úton ITO üveg felületre leválasztott Au/Ag nanorészecskék (B hordozó), Ag nanokockákat tartalmazó Si felület (C hordozó), illetve kémiai maratással készített Au oszlopokkal fedett Si (D hordozó) hordozók SERS-erősítését vizsgáltuk.

A mért Raman-spektrumok alapján a D hordozó már nem alkalmas a R6G 10^{-5} M koncentrációjú oldatának kimutatására. A C hordozó SERS-erősítése nagyságrendben megegyezik az általunk előállított hordozóéval, ugyanakkor az eltérő típusú, Ag plazmonikus nanorészecskék következtében a R6G molekuláira jellemző csúcsok különböző arányú intenzitásokkal figyelhetők meg. Az általunk előállított hordozóval való összehasonlítás szempontjából az egyik piacvezető cég által gyártott B hordozó erősítésének mértéke releváns számunkra. A hordozónk erősítése a mért 10^{-5} M koncentráció mellett nagyságrendben megegyezik a B hordozóéval, ugyanakkor a B hordozóval a R6G-re jellemző Raman-csúcsok intenzitása körülbelül duplája az általunk előállított hordozóhoz képest.

3.3 A SERS-hordozó ipari felhasználása

Felmerül a kérdés, hogy az ismertett Raman-spektroszkópiai mérések során miért nem számoltunk a szakirodalomban definíciókkal meghatározott erősítési tényezőket [5, 6, 8]. A választ a címben találjuk, miszerint a SERS-nek egy konkrét alkalmazását ismertettük. A hordozók ipari felhasználásánál fő kérdés, hogy (jó reprodukálhatóság mellett) ki tudja-e mutatni az adott koncentrációtartományban az alkalmazás számára releváns vizsgálandó molekulát. Amennyiben igen, abban az esetben a legtöbb ipari megrendelő akkreditálja a mérési módszerét az adott hordozóra és kitar mellett.

Az általunk készített hordozó, az összehasonlító Raman-spektroszkópiai vizsgálatok alapján megközelíti a kereskedelmi forgalomban lévő piacvezető Au alapú termékek SERS-erősítését. Az előállított hordozó ipari alkalmazását tekintve további előnyökkel rendelkezik. A hordozó készítése során a lézeres felületkezelés idő- és költséghatékony, továbbá a kialakított felületi struktúra jól reprodukálható. A hordozó felületén lévő aranyréteg kémiai tisztasága (a megfelelő strukturált felület mellett) a plazmonikus anyagtól függő maximális SERS-erősítést, továbbá a plazmonikus bevonat alatt található Ti adhéziós párnarétegnek köszönhetően a hordozó további reprodukálhatóságának növelését eredményezi.

3.4 A SERS-hordozó fejlesztési lehetőségei

A készített SERS-hordozó további fejlesztésének egyik lehetősége a lézeres felületkezeléssel különböző formájú és méreteloszlású morfológia létrehozása, továbbá az erre leválasztott plazmonikus aranybevonat rétegvastagságának optimalizálása. A plazmonikus bevonattal rendelkező nanoskálás szerkezetű hordozó karakterisztikus méreteinek változtatásával az erősítés spektrális tulajdonságai hangolhatók, így a különböző vizsgált Raman-aktív molekulák SERS-erősítése növelhető.

A fejlesztések másik iránya a hordozó újrahasznosításának megvalósítása. Az ipari környezetben alkalmazott

SERS-hordozók túlnyomó többsége egyszeres használatra készül, újbóli felhasználást követő megbízható mérési eredményt nem garantál a gyártó. Az ez irányban végzett fejlesztések célja a hordozóra kifejlesztett újrahasznosítási technikák kidolgozása, mellyel bizonyos anyagok megbízható vizsgálatát többszöri felhasználás esetén is biztosítani tudjuk.

4. Összefoglalás

Lézeres felületkezeléssel felületerősített Raman-spektroszkópiában használható SERS-hordozót állítottunk elő, majd megvizsgáltuk annak erősítési jellemzőit. A Raman-spektroszkópiai mérések eredményei alapján megállapítottuk, hogy az általunk készített SERS-hordozó erősítése, 10^{-5} M koncentrációjú Rodamin B és Rodamin 6G oldatok esetén megközelíti a kereskedelmi forgalomban lévő piacvezető termékek erősítését.

A hordozó SERS-erősítésének növelése, illetve spektrális tulajdonságainak módosítása érdekében a felületi struktúra módosítását, illetve az arra leválasztott plazmonikus bevonat vastagságának optimalizálását tervezzük. Továbbá, a készített hordozó, a SERS-piacon eddig megoldatlannak számító újrafelhasználhatóságának kifejlesztését tűztük ki célul.

Köszönetnyilvánítás

A TKP2020-NKA-18 számú projekt az Innovációs és Technológiai Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a 2020-4.1.1-TKP2020 program finanszírozásában valósult meg.

A szerzők köszönik továbbá az Innovációs és Technológiai Minisztériumnak a Nemzeti Kutatási

Fejlesztési és Innovációs Alapból az INBIOM TKP2021-EGA-04 program keretében nyújtott támogatását.

Az Innovációs és Technológiai Minisztérium KDP-2021 kódszámú Kooperatív Doktori Program Doktori Hallgatói Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

Irodalomjegyzék

- [1] Steen W. M., Mazumder J.: Laser Material Processing (4th ed.). Springer, 2010, ISBN 978-1-84996-061-8
- [2] Kannatey-Asibu E.: Principles of laser materials processing. John Wiley & Sons. Inc., 2009 ISBN 978-0-470-17798-3
- [3] Diels J-C., Rudolph W.: Ultrashort Laser Pulse Phenomena (2nd ed.). Elsevier Inc., 2006, ISBN 10: 0-12-215493-2
- [4] Yang, D., et al.: Applications of Laser Ablation - Thin Film Deposition, Nanomaterial Synthesis and Surface Modification, IntechOpen. 2016, ISBN978-953-51-2812-0
- [5] Le Ru E. C., et al.: Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects. Elsevier, 2009. ISBN: 978-0-444-52779-0
- [6] Ding S.-Y., You E.-M., Tian Z.-Q., Moskovits M., Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy. Chemical Society Reviews, vol. 46, 2017, pp. 4042. 10.1039/C7CS00238F
- [7] Hidayah, A.N.; Triyono, D.; Herbani, Y.; Saleh, R.: Liquid Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Sensor-Based Au-Ag Colloidal Nanoparticles for Easy and Rapid Detection of Deltamethrin Pesticide in Brewed Tea. Crystals, 12., 2022, 24. <https://doi.org/10.3390/cryst12010024>
- [8] Novotny L., Hecht B.: Principles of Nano-Optics (2nd ed.). Cambridge University Press, 2012 ISBN 978-1-107-00546-4



ANYAGVIZSGÁLÓK LAPJA ÚJRA NYOMTATOTT VÁLTOZATBAN

16 év után újra kézbe vehetik

az olvasók

az **Anyagvizsgálók Lapját!**

A lap újjászerveződött csapatának köszönhetően az első nyomtatott verzió **2022-től** elérhető.

A **nyomtatott kiadvány negyedévente** – teljesen megegyező tartalommal, mint az online letölthető számok – **előfizetéses formában** jelenik meg.

Amennyiben igényt tartana rá, kérem jelezze a MAROVISZ felé az alábbi email címen:

marovisz@marovisz.hu

