

Plazmonikus aranyfelületek és nanoszerkezetek felületerősített Raman-szóráshoz

Ph.D. értekezés

Rigó István

Témavezető:

Veres Miklós



Szegedi Tudományegyetem
Természettudományi és Informatikai Kar
Fizika Doktori Iskola



Wigner Fizikai Kutatóközpont
Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

Szeged, 2020

Tartalom

1. Rövidítések és jelölések jegyzéke	1
2. Bevezetés	2
3. Irodalmi Előzmények.....	4
3.1. Molekularezgések	4
3.2. A Raman-szórás.....	9
3.3. A felületerősített Raman-szórás.....	16
3.4. A SERS-erősítés értékének elméleti és kísérleti meghatározása.....	22
3.5. Az időtartománybeli véges differenciák módszere	24
4. Anyagok és módszerek	28
4.1. Mintakészítés	28
4.2. Morfológiai jellemzés.....	33
4.3. Raman-spektroszkópiai vizsgálatok	35
4.4. A felületerősítés meghatározása	38
4.5. Modellezés.....	39
5. Eredmények.....	41
5.1. Különböző morfológiájú SERS-felületek összehasonlító vizsgálata	42
5.2. Mikroszkopikus objektumok csapdázására és SERS-vizsgálatára alkalmas perforált hordozók előállítása és jellemzése.....	55
5.2.1. <i>SERS-hordozó mikrogömbök csapdázására és jellemzésére</i>	56
5.2.2. <i>Vörösvérsejtek csapdázása és SERS-vizsgálata</i>	63
5.3. Felületerősítés arany nanogömböt tartalmazó inverz piramis SERS-hordozókon ...	70
6. Összefoglaló	83
7. Summary.....	85
8. Tézispontokhoz kapcsolódó publikációk	86
9. A dolgozat témaköréhez nem kapcsolódó egyéb közlemények.....	87
10. Irodalomjegyzék.....	90
11. Köszönetnyilvánítás / Acknowledgement	102

1. RÖVIDÍTÉSEK ÉS JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Rövidítés	Angol megfelelő	Magyar megfelelő
AEF	Analytical enhancement factor	Analitikai erősítési faktor
FDTD	Finite-difference time-domain method	Időtartománybeli véges differenciák módszere
FIB	Focused ion beam	Fókuszált ionnyaláb
GNP	Gold nanoparticle	Arany nanorészecske
IR	Infrared	Infravörös
LFIEF	Local Field Intensity Enhancement Factor	Lokális térintenzitás-erősítési faktor
NEF	Normal enhancement factor	Normál erősítési tényező
PML	Perfectly matched layer	Tökéletesen illeszkedő réteg
RBC	Red blood cell	Vörösvérsejt
SEM	Scanning electron microscope	Pásztázó elektronmikroszkóp
SE	Surface enhancement	Felületerősítés
SERS	Surface Enhanced Raman Spectroscopy	Felületerősített Raman-spektroszkópia
SMEF	Single molecule enhancement factor	Egymolekula-erősítési tényező (EMEF)
SOI	Silicon on insulator	Szilícium szigetelőn

2. BEVEZETÉS

A spektroszkópiai anyagvizsgálat egyik klasszikus ága a rezgési spektroszkópia; széleskörűen alkalmazott módszerei közé a Raman-spektroszkópia és az infravörös abszorpciós spektroszkópia tartozik. A Raman-szórás (más néven kombinációs fényezés) az anyagot alkotó molekulák, kristályrács és egyéb szerkezeti egységek rezgéseivel kölcsönható fény rugalmatlan szóródása. A jelenséget 1928-ban C.V. Raman indiai tudós folyadékokban mutatta [1 - 3] ki de ugyanebben az évben tőle függetlenül Grigory Landsberg és Leonid Mandelstam kristályos anyagokon is felfedezte a Raman-szórás eredményeképp megjelenő spektrális vonalakat, és kombinációs fényezésnek nevezte el azt. Raman valamelyest korábban publikálta tanulmányát [4], és a Nobel-díjat is ő kapta folyadékokon és gázokon végzett kutatásaiért. Az angolszász irodalomban Raman-szórásnak nevezték el a jelenséget, és napjainkra a korábban főleg a szocialista országokban használt – egyébként sokatmondó – másik megnevezés szinte teljesen kikopott a használatból [5].

A Raman-spektroszkópia segítségével számos szerves és szervetlen, szilárd, folyékony és gáz halmazállapotú, rendezett és rendezetlen anyag, allotróp módosulat vizsgálható [6 - 9]. A módszer előnye, hogy nem vagy csak minimális mértékben igényel minta-előkészítést, nincs közvetlen fizikai kontaktus a mintával és – jól megválasztott mérési körülmények esetén – az nem is roncsolódik [10]. A módszer a kötésekről ad információkat, és specifikus, a közeg fizikai tulajdonságaival kapcsolatos jellemzők kinyerésére is alkalmas, mint például egy kristály belső feszültségének vagy a minták hőmérsékletének meghatározása [11 - 13]. A modern, mikroszkóppal egybeépített Raman-spektrométerekkel nagyon kis, akár $<1 \mu\text{m}$ átmérőjű térfogathoz is lehet spektrumokat gyűjteni [14, 15], és nagyfelbontású két- és háromdimenziós Raman-térképek is készíthetők.

Mint minden technikának, a Raman-spektroszkópiának is megvannak a maga gyengéi: a mért spektrumokban fluoreszcenciasávok is megjelenhetnek, melyek könnyen összekeverhetők a Raman-sávokkal, illetve teljesen el is fedhetik az utóbbiakat [16, 17]. Nem minden rezgés Raman-aktív, csak azok, melyek során megváltozik a közeg polarizálhatósága [1]. Emellett a Raman-szórás hatáskeresztmetszete relatíve kicsi: az anyaggal kölcsönható minden több millió fotonból csupán néhány szenved rugalmatlan szórást [18, 19]. Emiatt a Raman-spektrum rögzítéséhez érzékeny detektorokra van szükség – ezért is volt kimagasló teljesítmény, hogy az 1920-as években előbb szabad szemmel, majd az akkori műszerekkel sikerült észlelni a Raman-sávokat.

A Raman-szórás érzékenysége ugyanakkor többféle módszerrel is javítható: ilyen a gerjesztő forrás energiájának növelése (amivel azonban megnő a fluoreszcencia gerjesztésének valószínűsége is [20]), a rezonáns Raman-szórás gerjesztése vagy a felületerősített Raman-szórás (SERS) alkalmazása [21].

A SERS egy, a Raman-szórási hatáskeresztmetszetet jelentősen, a normál Raman-szóráshoz képest akár 4-10 nagyságrenddel is megnövelni képes technika [22]. A SERS alapja a gerjesztő és/vagy a szórt fény elektromágneses terének fém nanoszerkezetek felületi plazmonjaival való kölcsönhatás általi erősítése [23], amihez a fémfelület és a minta között lejárló elektrokémiai folyamatok is hozzájárulhatnak [24]. Az erősítés mértékét számos tényező befolyásolja, legfőképp a fém nanoszerkezetek (SERS-felületek vagy SERS-hordozók) anyaga, mérete és morfológiája [25]. A SERS előnye, hogy a fluoreszcens átmenettel rendelkező molekuláknál a SERS-aktív fémfelületre való adszorbeálódás után szinte teljesen megszűnik a fluoreszcencia [26, 27].

A felületerősített Raman-szórás napjaink intenzíven kutatott területe [28]. A jelenség magyarázatának hosszantartó kidolgozása után a hatékony SERS-felületek előállítása, szelektívvé tétele és más módszerekkel való együttes alkalmazása állnak a kutatások fókuszában. Doktori munkám célja gyakorlati alkalmazással kecsegtető, hatékony SERS-hordozók kutatása: elsősorban mikroméretű objektumok, például aeroszolok, sejtek vagy baktériumok felületén található funkciós csoportok Raman-jelének vizsgálatára alkalmas felületek tervezése, előállítása, valamint kísérleti és elméleti módszerekkel való jellemzése volt. Az ilyen vizsgálatokhoz általában rögzíteni kell a vizsgálni kívánt mikroobjektumot – lehetőleg azonnal a SERS-aktív felületen.

Munkám során a következő konkrét feladatokkal foglalkoztam:

- Különböző morfológiájú és méretű üregek periodikus mátrixa alkotta SERS-hordozók összehasonlító jellemzése kísérleti és elméleti módszerekkel.
- A kapott eredmények felhasználása mikroobjektumok csapdázására alkalmas perforált, a folyadék átfolyását biztosító SERS-hordozók előállítására, és ezen hordozók jellemzése.
- Vörösvérsejtek rögzítésére és SERS-vizsgálatára alkalmas hordozók előállítása és jellemzése.
- Inverz piramisba helyezett arany nanogömbök alkotta SERS-erősítő struktúrák jellemzése.

3. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

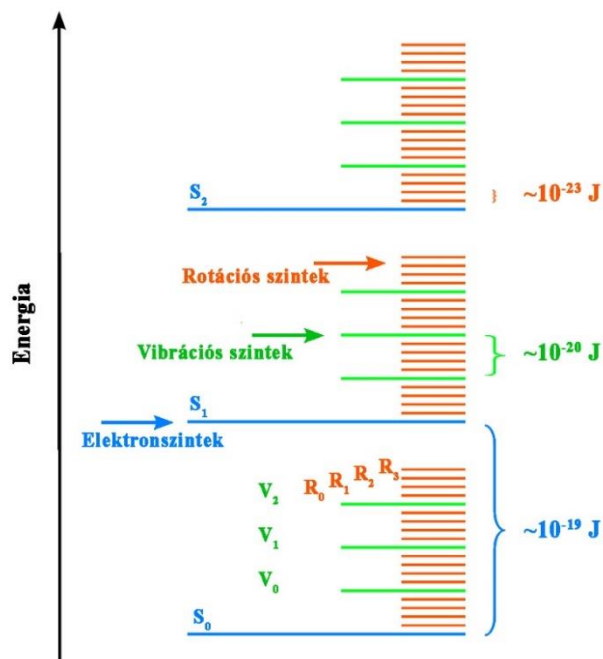
Az alábbi fejezetben a dolgozat megértéséhez szükséges legfontosabb fogalmakat, ismereteket foglaltam össze. A fejezet első része a molekularezgések és a Raman-szórás elméleti hátterével foglalkozik – ennek a résznek a megírásához Peter Larkin, Robert W. Boyd és David L. Andrews, Andrey A. Demidov könyveire támaszkodtam [29 - 31]. Ezt követi a felületerősített Raman-szórás és a közeltér-erősítés bemutatása, mely részhez elsősorban Le Ru és Pablo G. Etchegoin, valamint Roberto Pilot és társai munkásságára támaszkodtam [32 - 34]. A fejezet utolsó része az általam alkalmazott FDTD-szimulációk elméleti hátterét ismerteti, amely leírását Yee Kane [35], valamint Zheng Zeng és társai művei alapján foglaltam össze [36].

3.1. Molekularezgések

A Raman-szórás során a beeső foton energiájának egy része a közeg karakterisztikus rezgéseit gerjeszti, kristályok esetében a fononokat, molekuláknál pedig a molekularezgéseket. A Raman-szórás mechanizmusának megértéséhez érdemes röviden áttekinteni a molekularezgések elméleti hátterét. Az alábbiakban a molekularezgéseket a klasszikus megközelítésben tárgyalom.

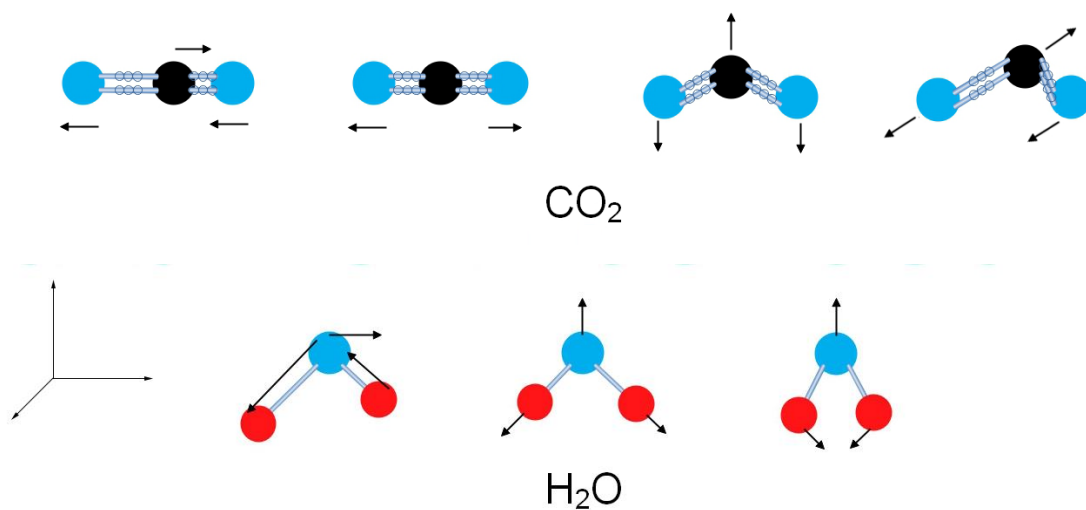
A fény-anyag kölcsönhatás egyik formája a fény abszorpciója, melynek során a közeg a foton energiájának elnyelése révén egy magasabb energiával rendelkező állapotba kerül. Az abszorbeált energia függvényében a folyamat a molekula elektron-, rezgési és/vagy rotációs energiájának megváltozását eredményezi [37]. Ezek nagyságrendjét az 1. ábra szemlélteti.

A molekularezgés a molekula három mozgásfajtájának egyike – a másik kettő a transláció és a rotáció – melynek során a molekulában található atomok periodikus mozgást végeznek. Mivel a molekulákban az atomokat kémiai kötések kapcsolják össze, és a rezgés a kötések jellemzőinek változását is jelenti, a molekularezgés a kötések (kötéstávolságok és kötősszögek) periodikus változásának is tekinthető. A molekularezgések a szilárd testeknél a kristályrácsot alkotó atomok kollektív rezgéseinek, azaz a fononoknak feleltethetők meg [38].



1. ábra: A molekulák elektron-, rezgési és rotációs energiáinak jellemző értékei ($1 \text{ eV} \approx 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$). A kapcsos zárójel a különböző típusú gerjesztéseket és azok tipikus energiatartományát mutatják a könnyű kétatomos molekulákra.

Egy i atomból álló szabad molekula szabadsági fokainak száma $3 \times i$. Ebből három szabadsági fok a molekula translációját, további három pedig az ortogonális tengelyek körüli forgását írja le (lineáris molekula esetében a forgó mozgás leírásához csak két szabadsági fok szükséges). A megmaradt $3 \times i - 6$ (lineáris molekula esetén $3 \times i - 5$) szabadsági fok a molekula „belső” mozgását, azaz a rezgéseit írja le.



2. ábra: Háromatomos lineáris (szén-dioxid) és nemlineáris (víz) molekulák normálrezgései.

A legegyszerűbb lineáris molekulák – mint a H_2 , N_2 vagy O_2 – kétatomosak, amelyek mindegyike $3 \times 2 - 5 = 1$ rezgési szabadsági fokkal rendelkezik, és egyetlen rezgése a kötés mentén végzett nyújtórezgés [29].

Lineáris (szén-dioxid) és nemlineáris (víz) háromatomos molekula normálrezgéseit mutatja a 2. ábra. A lineáris CO_2 -molekula $3 \times 3 - 5 = 4$ rezgési szabadsági fokkal bír. A négy rezgés a *szimmetrikus* és *aszimmetrikus nyújtás*, valamint két egymásra merőleges *deformációs (hajlító-) rezgés*. A szintén háromatomos, de nemlineáris vízmolekulának $3 \times 3 - 6 = 3$ rezgési módusa van (2. ábra): szimmetrikus és aszimmetrikus nyújtás és egy deformációs rezgés [8].

Az összetett molekuláris rendszerek mozgása leírható adott rezgések lineáris kombinációjaként. Az ilyen elemi rezgéseket *normálrezgéseknek* vagy rezgési módusoknak nevezik, melyek mindig a teljes molekulára vonatkoznak, de vannak olyan normálrezgések, amelyek egy atomcsoport független mozgásának felelnek meg. A normál módusok azok az alaprezgések, melyekkel az adott molekula összetett rezgései leírhatók (ugyanakkor egy normál módus sem írható le más normál módusokkal). Mindegyik normál módushoz jól meghatározott rezgési frekvencia tartozik, de több normál módusnak is lehet azonos a sajátfrekvenciája (ezek degenerált módusok) [1, 39].

A normálrezgések a mozgás fajtája és szimmetriája alapján típusokra oszthatók. A kötés hosszának periodikus változásával járó mozgásokat *nyújtó- vagy vegyértékrezgéseknek*, a kötésszög periodikus változását eredményező mozgásokat pedig *deformációs vagy hajlítórezgéseknek* nevezzük. A nyújtórezgések szögtartók, míg a deformációs rezgések hosszartók. Egy adott atomcsoportban a nyújtórezgések általában magasabb frekvenciákon oszcillálnak, mint a deformációs rezgések. Háromnál több atom deformációs rezgései között további típusokat lehet leírni, ami az elemi rezgésekre való hivatkozást könnyíti meg: létezik síkbeli deformáció - mely során az atomok mindegyike ugyanabban a síkban rezeg; síkból kilépő deformáció - ahol egy atom kitérő oszcillációt végez, a minimum további három atom által alkotott síkból [39, 40].

A Raman-spektroszkópiában az egyes normál módusokat a következők szerint szokás jelölni:

ν – nyújtó (stretching) elmozdulás, a kötés hosszának megváltozása; a nyújtó módusok száma megegyezik a molekula kötéseinek számával.

δ – hajlító (bending) elmozdulás, a kötésszög változása.

π – síkból kilépő elmozdulás.

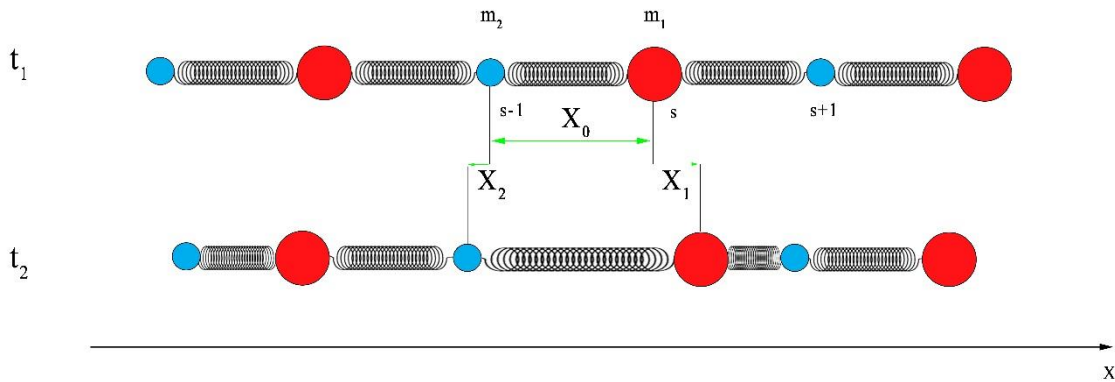
Az atomcsoportokra jellemző elmozdulásokat pedig a következőképp különböztetjük meg:

ρ_r – hintázó (rocking) elmozdulás, az atomcsoportok közötti szögváltozás.

ρ_w – csóváló (wagging) elmozdulás, az atomcsoport síkja közötti szögváltozás.

ρ_t – csavaró (twisting) elmozdulás, a szög változása két atomcsoport síkja között.

A szimmetriával való közvetlen korrelációban az s (szimmetrikus), as (aszimmetrikus) és d (degenerált) alindexeket használják a különféle módusok további leírásához [41]. A szilárd testekre jellemző rezgések jobb megértéséhez célszerű megvizsgálni egy váltakozó m_1 és m_2 tömegű atomok alkotta lineáris (egydimenziós) kristálymodellt (3. ábra). Ebben a pontszerűen kicsinek tekintett atomokat β erőállandóval rendelkező rugók kapcsolják össze. Az ábra a rendszer állapotát mutatja a t_1 és t_2 időpontokban. A rendszer Brillouin-zónája $\frac{\pi}{X_0}$ és $-\frac{\pi}{X_0}$ között helyezkedik el [42].



3. ábra: Kéttomos lineáris kristálymodell és elmozdulásai t_1 és t_2 időpontokban.

Az atomokon ható erőket F_{m1} és F_{m2} az $s-1$, s , $s+1$ szomszédos atomok közötti relatív elmozdulások $X_{1(s)}$, $X_{1(s+1)}$, $X_{2(s)}$, $X_{2(s-1)}$ eredményeként írhatjuk fel [43]:

$$F_{m1} = m_1 \frac{d^2 X_1}{dt^2} = \beta (X_{2(s)} + X_{2(s-1)} - 2X_{1(s)})$$

és (1)

$$F_{m2} = m_2 \frac{d^2 X_2}{dt^2} = \beta (X_{1(s+1)} + X_{1(s)} - 2X_{2(s)}),$$

ahol β az erőállandó vagy „rugóállandó”. A differenciálegyenlet megoldásához szükséges elmozdulásokat pedig a következő összefüggések adják meg:

$$\begin{aligned} X_{1(s)} &= R_1 e^{-iskX_0} e^{-i\omega t} \\ X_{2(s)} &= R_2 e^{-iskX_0} e^{-i\omega t} , \end{aligned} \quad (2)$$

ahol R_1 és R_2 az elmozdulások amplitúdói, k a hullámvektor, ω pedig a frekvencia. Ennek megoldásaként a megfelelő matematikai eljárások és Euler-összefüggések alkalmazásával [43] a következő diszperziós egyenlet adódik:

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{\beta(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \pm \beta \sqrt{\frac{(m_1 + m_2)^2}{m_1^2 m_2^2} - \frac{4}{m_1 m_2} \sin^2\left(\frac{kX_0}{2}\right)}} , \quad (3)$$

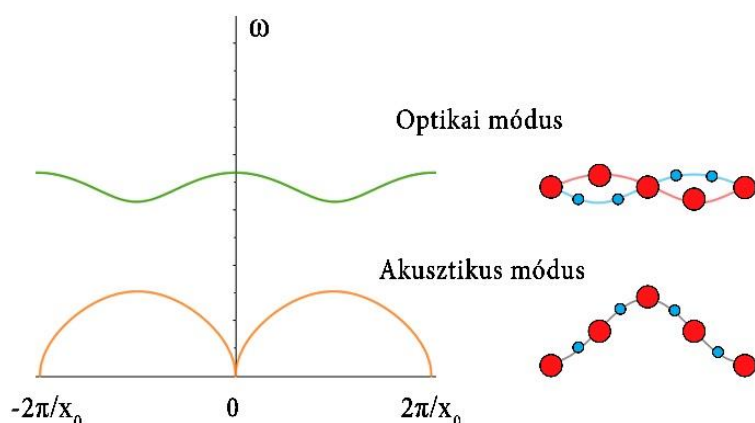
ahol X_0 az egyensúlyi állapotok közötti távolság vagy más néven egyensúlyi kötэшossz, rácsállandó. A fenti összefüggésből jól látható, hogy a diszperziót az atomok tömege, az erőállandó és a rácsállandó is befolyásolja. A gyök alatt a +/- jel a diszperzió két ágát jelzi.

Nézzük meg azt az esetet, amikor $m_1 = m_2 = m$. Ekkor a (3) egyenlet az alábbira egyszerűsödik:

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{\beta}{m} \pm \beta \sqrt{\frac{1}{m^2} - \frac{4}{m^2} \sin^2\left(\frac{kX_0}{2}\right)}} . \quad (4)$$

Amikor a lineáris kristályt azonos tömegű atomok alkotják, ezek csak úgy mozoghatnak, mintha egy rugalmas szálra lennének felfűzve. Az ilyen, azonos fázisban kitérő atomok alkotta hullámokat **akusztikus módusoknak** hívjuk (4. ábra), mert szerepet játszanak a hanghullámok szilárd anyagokban való terjedésében [44].

Amennyiben $m_1 \neq m_2$, úgy a rendszernek másfajta rezgései is megjelenhetnek. A különböző tömegű atomok is képesek fázisban, egy hullámot alkotva rezegni, itt is megfigyelhető akusztikus módus. Olyan mozgás is lehetséges, melynek során a különböző tömegű atomok ellentétes fázisban oszcillálnak. Ezen rezgések frekvenciái magasabb frekvenciatartományba (lásd: 4. ábra), akár a spektrum infravörös tartományába is eshetnek, ezért **optikai módusoknak** nevezik őket [40]. A (4) képletben a $\pm \beta \sqrt{\frac{(m_1 + m_2)^2}{m_1^2 m_2^2} - \frac{4}{m_1 m_2} \sin^2\left(\frac{kX_0}{2}\right)}$ gyök alatti rész a két ág, az optikai ág és az akusztikus ág megjelenését eredményezi a diszperzióban. Ez a kettősség mind a hosszanti, mind a keresztirányú hullámok esetében megfigyelhető [45].



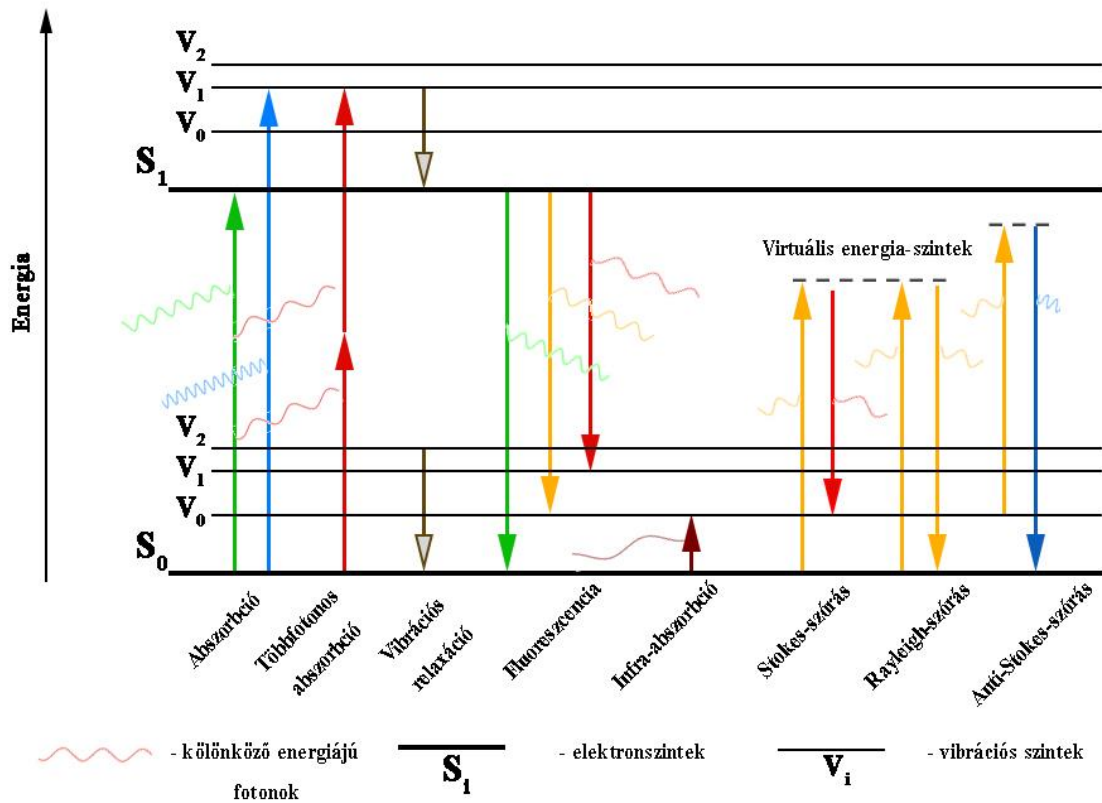
4. ábra: Kéttomos lineáris kristály lehetséges rezgési módusainak ábrázolása a k -térben.

Az akusztikus és optikai módusok diszperzióját a 4. ábra mutatja. Látható, hogy az akusztikus módus diszperziójának minimuma, míg az optikai módusnak maximuma van a Brillouin-zóna közepén és szélein [46].

3.2. A Raman-szórás

A fény és az anyag (molekulák, szilárdtestek) között számos kölcsönhatás léphet fel, melyek közül a legfontosabbakat az 5. ábra mutatja [47, 48]. A közeg belső szerkezetének és a kölcsönható fény energiájának függvényében a fény reflektálódhat, abszorbeálódhat, rugalmasan vagy rugalmatlanul szóródhat. A sugárzási mezőt közismert módon kvantáljuk ($h\nu_f$), mint ahogy az sem újdonság, hogy az anyagrendszer $\{W_n\}$ energiaspektrummal bír. A W_0 alapállapot energiája, az összes többi n sajátértéknél W_n gerjesztési energiával rendelkezik [49].

Az abszorpció folyamat során az anyag egy magasabb energiaállapotba kerül, ami akár hibrid állapot is lehet (elektromos és vibrációs állapot összessége). Abban az esetben is előfordulhat abszorpció, ha a foton energiája nem elegendő egy elektronátmenet gerjesztéséhez, ilyenkor két vagy több foton együttes energiája kell, hogy megegyezzen egy átmenetével. A molekulák a gerjesztett állapotból alacsonyabb állapotba nem csak az elnyelttel azonos frekvenciájú foton kisugárzásával térhetnek vissza, hanem rendszerint más energiaállapotokba való átmenettel is, tehát eltérő – általában hosszabb – hullámhosszú foton kisugárzása (lumineszcencia) útján. A gerjesztett vibrációs szintekről történhet spontán relaxáció, amikor a rendszer energiája foton kibocsátás nélkül csökken, ezáltal annak melegedését okozva. Ahogy már fentebb szó esett róla, végbemennek szórási folyamatok is, melynek mechanizmusát az alábbiakban taglaljuk.



5. ábra: A fény-anyag kölcsönhatás különböző formáinak módosított Jablonski-diagramja [47].

A rugalmatlan szórási folyamat az anyagi rendszer állapotának megváltozását eredményezi a kiindulási és a végállapot között, mely során energiacsere megy végbe a sugárzási mezővel. Monokromatikus fény szórása során a detektált fény spektrumában sokszor a beeső fény ν_f frekvenciája mellett más $\nu_s = \nu_f \pm \nu_q$ frekvenciáknál is megfigyelhető intenzitás. A ν_f változtatásával az eltolódások $W_q = h\nu_q$ energiája változatlan marad, azok mértékét és a hozzájuk tartozó szórási intenzitásokat is a kölcsönható közeg határozza meg. Ez a jelenség a **Raman-szórás**.

A Raman-mérés során a szórt fény intenzitásának hullámhossz szerinti eloszlását detektáljuk, és azt a $\Delta\bar{\nu}$ relatív hullámszám szerint ábrázoljuk, melyet hagyományosan cm^{-1} mértékegységben adunk meg. A beeső fény hullámszámát zérusnak véve a relatív hullámszámot az alábbi összefüggés határozza meg [50, 29]:

$$\Delta\bar{\nu} = \left(\frac{1}{\lambda_f} - \frac{1}{\lambda_s} \right). \quad (5)$$

A Raman-szórás során a fény rugalmatlanul szóródik a közeg elemi gerjesztésein. A *rugalmatlan fényszórás* olyan folyamat, melynek során a $h\nu_f$ energiájú beeső foton energiaátadással abszorbeálódik a közegben, és egy $h\nu_s$ energiájú szórt foton keletkezik. Az elemi gerjesztés molekuláknál általában valamilyen rezgési átmenetet jelent, míg kristályokban a többféle lehetséges gerjesztés közül általában a rácsrezgések (fononok) vesznek részt a Raman-szórásban [51].

A ν_f frekvenciájú monokromatikus beeső fény hatására a közeg atomjaira $E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_f t)$ időben változó elektromos tér hat, ami P dipólusmomentumot indukál [52, 31]:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_{ij} \mathbf{E} = \varepsilon_0 \chi_{ij} \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_f t), \quad (6)$$

ahol ε_0 a dielektromos állandó vákuumban, $\widehat{\chi}_{ij}$ pedig a szuszceptibilitás, ami tenzormennyiség és a közeg jellemzője. A kettő szorzata pedig nem más, mint az anyag **polarizálhatósága**: $\alpha_{ij} = \varepsilon_0 \chi_{ij}$. Mint látni fogjuk, a polarizálhatóság nagyon fontos mennyiség az anyagok Raman-aktivitásának szempontjából [53, 54].

A polarizálhatóság felírható a molekula q rezgési normálmódusához tartozó Q_q normálkoordináták és a $Q = 0$ egyensúlyi helyzetre végzett sorfejtés segítségével is:

$$\alpha_{ij} \approx \alpha_0 + \sum_q \left(\frac{\delta\alpha_{ij}}{\delta Q_q} \right)_{Q=0} \cdot Q_q + \frac{1}{2} \sum_q \left(\frac{\delta^2\alpha_{ij}}{\delta Q_q^2} \right)_{Q=0} \cdot Q_q^2, \quad (7)$$

ahol α_0 az egyensúlyi helyzethez tartozó polarizálhatóság. A rezgési normálkoordináta tehát így fejezhető ki:

$$Q_q = Q_0 \sin(2\pi\nu_q t), \quad (8)$$

ahol ν_q a rezgés frekvenciája.

A (8) beillesztésével a (7)-be, és a magasabb rendű tagok elhagyásával:

$$\alpha_{ij} = \alpha_0 + \sum_q \left(\frac{\delta\alpha_{ij}}{\delta Q_q} \right)_{Q=0} \cdot Q_0 \sin(2\pi\nu_q t). \quad (9)$$

A fenti összefüggéseket felhasználva újra felírhatjuk a P értékét az idő függvényében:

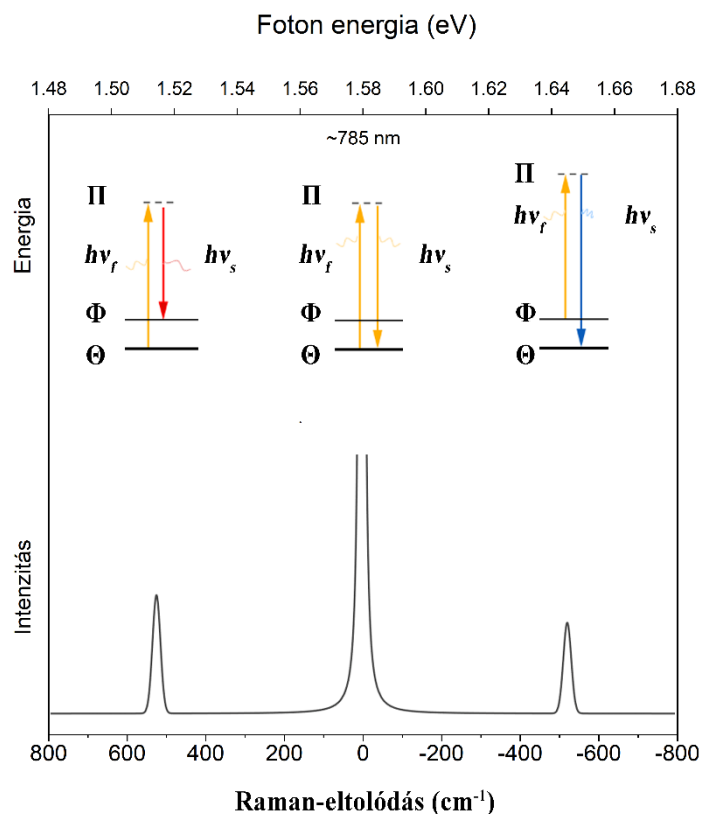
$$\begin{aligned}
P &= \left(\alpha_0 + \sum_q \left(\frac{\delta \alpha_{ij}}{\delta Q_q} \right)_{Q=0} \cdot Q_0 \sin(2\pi\nu_q t) \right) \cdot E_0 \sin(2\pi\nu_f t) = \\
&= \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu_f t) + \sum_q \left(\frac{\delta \alpha_{ij}}{\delta Q_q} \right)_{Q=0} \cdot Q_0 E_0 \cdot \sin(2\pi\nu_q t) \cdot \sin(2\pi\nu_f t) = \\
&= \underbrace{\alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu_f t)}_{\text{Rayleigh}} + \\
&+ \sum_q \left(\frac{\delta \alpha_{ij}}{\delta Q_q} \right)_{Q=0} \cdot Q_0 E_0 \left(\cos 2\pi \left(\underbrace{\nu_f - \nu_q}_{\text{Stokes}} \right) t - \cos 2\pi \left(\underbrace{\nu_f + \nu_q}_{\text{anti-Stokes}} \right) t \right).
\end{aligned} \tag{10}$$

Egy adott frekvenciával rezgő dipólus ugyanolyan frekvenciával rendelkező elektromágneses sugárzást bocsát ki. A (10) egyenlet azt mutatja, hogy a molekula dipólusmomentuma három különböző frekvenciájú összetevőt tartalmaz. Az első komponens frekvenciája megegyezik a gerjesztő elektromos terével – az ehhez kapcsolódó folyamat a rugalmas vagy **Rayleigh-szórás**. A másik két tag esetében a $(\nu_f - \nu_q)$ és a $(\nu_f + \nu_q)$ frekvencia eltér a gerjesztő elektromos tértől, azaz rugalmatlan szórás történik – ezek rendre a **Stokes** és az **anti-Stokes Raman-szórási** folyamatoknak felelnek meg. A három komponenst a szilícium szórási spektrumában a 6. ábra szemlélteti.

A (10) egyenletről következik, hogy a Raman-szórás megfigyelésének feltétele az alábbi **Raman-szórási tenzor** 0-tól való különbözősége [31]:

$$\widehat{R}_q = \left(\frac{\delta \alpha_{ij}}{\delta Q_q} \right)_{Q=0} \neq \mathbf{0} \tag{11}$$

A fenti összefüggés jelenti a Raman-szórásra vonatkozó **kiválasztási szabályt**, azaz azt a feltételrendszert, ami az egyes kölcsönhatások létrejöttéhez szükséges. Tekintsük meg részletesebben a kiválasztási szabályt.

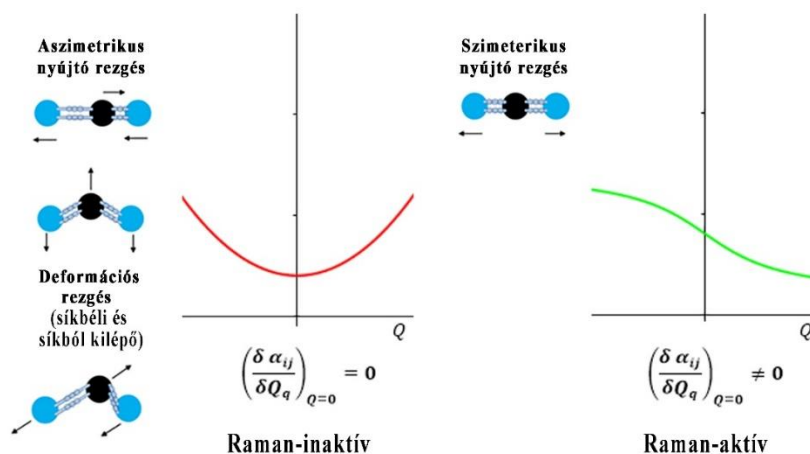


6. ábra: A kristályos szilícium Raman-spektruma 785 nm-es gerjesztési fotonenergia mellett. Középen, 0 hullámszámnál a Rayleigh-szórás, 520 cm⁻¹-nél a Stokes, -520 cm⁻¹-nél pedig az anti-Stokes Raman-szórás csúcsok láthatók.

A (6) egyenletben 3 vektormennyiség látható, melyek mátrixalakban is felírhatók:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (12)$$

A kifejezésben szereplő 3×3 másodrendű mátrix az α_{ij} polarizálhatósági tenzor. A hagyományos (nem rezonáns) Raman-folyamat során ez a tenzor szimmetrikus, tehát $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. Amennyiben ezek az elemek a rezgés során változnak, a rezgési módus Raman-aktívvá válik, amit grafikusán így ábrázolhatunk:



7. ábra: A Raman-szórás kiválasztási szabályának grafikus ábrázolása: a polarizálhatóság változása a CO_2 Raman-inaktív és -aktív normálmódusainak példáján.

Az indukált dipólusmomentum segítségével tehát bemutattuk, hogy az átmenet Raman-aktivitásának feltétele a polarizálhatóság megváltozása.

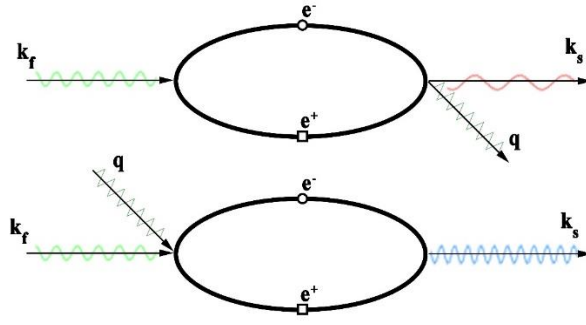
Mechanizmusát tekintve a Raman-szórás egy háromlépcsős folyamat [55], melynek elemei kristályos anyagokra és fononokra az alábbiak szerint fogalmazhatók meg (8. ábra):

STOKES -FOLYAMAT

1. a $h\nu_f$ energiájú, k_f hullámvektorral rendelkező beeső foton egy e^-e^+ elektron-lyuk párt gerjeszt: az elektron Θ alapállapotból Π köztes állapotba kerül;
2. az elektron-lyuk pár egy $h\nu_q$ energiával és q hullámvektorral rendelkező fonont kibocsátva, valamint $h\nu_s = h(\nu_f - \nu_q)$ energiájú, k_s hullámvektorral rendelkező szórt foton kisugározva rekombinálódik: az elektron Π köztes állapotból Φ végállapotba kerül.

ANTI-STOKES –FOLYAMAT

1. a $h\nu_f$ energiájú, k_f hullámvektorral rendelkező beeső foton egy e^-e^+ elektron-lyuk párt gerjeszt miközben egy $h\nu_q$ energiával és q hullámvektorral rendelkező fonon elnyelődik: az elektron Θ alapállapotból Π köztes állapotba kerül;
2. az elektron-lyuk pár egy $h\nu_s = h(\nu_f + \nu_q)$ energiájú, k_s hullámvektorral rendelkező szórt foton kisugározva rekombinálódik: az elektron Π köztes állapotból Φ végállapotba kerül.



8. ábra: Raman-szórás mechanizmusa a Stokes- (felső) és anti-Stokes-folyamat (alsó) esetében.

A Raman-szórásra is érvényesek a megmaradási törvények [48, 56]:

$$\hbar\nu_s = \hbar\nu_f \pm \hbar\nu_q, \mathbf{k}_f = \mathbf{k}_s \pm \mathbf{q}. \quad (13)$$

Itt $\hbar\nu_f$ a beeső, $\hbar\nu_s$ a szórt foton energiája. A (13) alapján q -nak a fotonok k_s és k_f hullámvektora közötti különbséget kell kompenzálnia [57].

Kvantummechanikai olvasatban a fény-anyag kölcsönhatás során a sugárzási mezőt a \mathcal{H}_R Hamilton-operátorral határozhatjuk meg legpontosabban. A vizsgálni kívánt anyagrendszer pedig (szilárdtest, molekula, atom, oldat stb.) a \mathcal{H}_A Hamilton-operátor. A fény-agyag kölcsönhatást pedig a \mathcal{H}_{AR} operátorral írhatjuk le [49].

Nem minden foton szenved rugalmatlan szórást, több millióból csupán néhány. Az összefüggést, amely meghatározza a folyamat valószínűségét, differenciális hatáskeresztmetszetnek hívjuk, melyet az időfüggő perturbációs elmélet segítségével mutatunk be, terjedelemi okok miatt csak a Stokes-folyamat esetére [58]:

$$d\sigma(\mathbf{k}_f, \sigma; \omega_s, \hat{\theta}, \rho) = \left(\frac{d\Omega}{4\pi^2 \hbar^4 c^4} \right) \sum_{\Phi} |K_{2f,10}|^2 \delta(\hbar\omega_s + W_{\Phi} - \hbar\omega_f), \quad (14)$$

ahol σ, ρ rendre a beeső és a szórt foton polarizációja; $d\Omega$ térszög $\hat{\theta}$ irányban; W_{Φ} anyagrendszer végállapotának energiája; $K_{2f,10}$ a kezdő és a végállapotokat összekapcsoló \mathcal{H}_{AR} operátor magasabb rendű átmeneti mátrixeleme, melynek négyzete arányos az I_{RS} Raman-szórási intenzitással:

$$I_{RS} \sim |K_{2f,10}|^2. \quad (15)$$

A (14) és (15) alapján elmondható, hogy a differenciális Raman-szórás hatáskeresztmetszetet és az intenzitást is a $K_{2f,10}$ átmeneti mátrixelem tulajdonságai határozzák meg. Ennek alakja:

$$K_{2f,10} = \sum_i \left\{ \frac{\langle \omega_s \Phi | \mathcal{H}_{AR} | \Theta \Pi \rangle \langle \Theta \Pi | \mathcal{H}_{AR} | \omega_f \Theta \rangle}{\hbar \omega_f - W_{\Pi}} + \frac{\langle \omega_s \Phi | \mathcal{H}_{AR} | \omega_s \omega_f \Pi \rangle \langle \omega_s \omega_f \Pi | \mathcal{H}_{AR} | \omega_f \Theta \rangle}{-\hbar \omega_s - W_{\Pi}} \right\} \quad (16)$$

ahol Θ , Π , Φ az anyagrendszer alap-, köztes-, illetve végállapota.

Az anyagrendszer $\{W_{\Pi}\}$ spektruma általában nem ismert. Abban az esetben, ha a gerjesztő foton energiája megközelítőleg megegyezik, egy az anyagra jellemző W_{Π} energiaszinttel a (16) egyenlet nevezője közelít a nullához, rezonáns gerjesztés jöhet létre, melynek eredményeképp több nagyságrenddel megnövekedhet a Raman-szórás hatáskeresztmetszet.

3.3. A felületerősített Raman-szórás

A felületerősített Raman-szórásról először 1974-ben Fleischmann és társai fedezték fel [59], akik váratlanul nagy Raman-jelről számoltak be az érdesített ezüstelektrodán adszorbeált piridin mérésekor. Jeanmaire és van Duyne [60], valamint Albrecht és Creighton [61] megerősítették Fleischmannék megfigyeléseit, és saját kísérleteik alapján azt feltételezték, hogy a jelenséget a fémfelületen megjelenő erős elektrokémiai eredetű elektromágneses mezők vagy molekula-fém komplexek kialakulása okozza. Moskovits [62, 63] elgondolása szerint a Raman-jel megnövekedése a nanoszerkezetű fémfelülethez köthető, és az elektronok kollektív oszcillációjának optikai gerjesztése áll mögötte. Az ezt követő kutatások azt mutatták, hogy a SERS-nek két oka lehet, melyek elektromágneses [32, 64] és kémiai eredetre vezethetők vissza [65]. A SERS rendelkezik a hagyományos Raman-szórás előnyös tulajdonságaival, mint a molekulák azonosításának lehetősége a rezgési Raman-spektrum jelentette ujjlenyomat alapján, a roncsolásmentesség, a minimális mintaelőkészítés, a különböző alkotórészek egyidejű detektálása (multiplexálás). További előnyként említhető a biológiai anyagok szelektív vizsgálatának lehetősége, mivel a víz SERS-spektruma meglehetősen gyenge [66], valamint a nagy érzékenység, ami bizonyos esetekben akár egy molekula detektálását is lehetővé teszi [67].

A szakirodalom kétféle erősítési mechanizmussal magyarázza a felületerősített Raman-szórás kialakulását [33]. A kémiai erősítés során a molekula és a fémfelület között kémiai kötés jön létre. Ennek következtében töltésátadás történik a molekula és a fémfelület között, és új

elektronállapotok keletkeznek [8]. Mindez egyrészt megnöveli a polarizálhatóságot, másrészt az új elektronállapotok közreműködésével rezonáns Raman-szórás is kialakulhat [58, 68]. Mindez együttesen 2-4 nagyságrendnyi SERS-erősítést eredményez. A doktori munkám keretében vizsgált SERS-felületekre ez az erősítési mechanizmus nem volt jellemző, ezért ezt részletesebben nem tárgyalom. Az alábbi források viszont alapos betekintést nyújtanak a kémiai erősítés mechanizmusába [69 - 72].

A másik, akár 4-8 nagyságrend erősítést is eredményező SERS-erősítési mechanizmus az elektromágneses erősítés [73]. Ennek lényege, hogy a külső elektromágneses tér a fémek felületén található szabad elektronok kollektív oszcillációját okozza. Ezeket az oszcillációkat felületi plazmonoknak nevezik [74]. A felületi plazmonok rezonanciafrekvenciával rendelkeznek, és amennyiben a külső tér frekvenciája ezzel megegyezik, a kölcsönhatás révén jelentősen felerősödik az elektromágneses tér intenzitása [75]. A Raman-szórás esetében a fény és a fémfelület, valamint az ezt körülvevő közeg jellemzőitől függően a gerjesztő, a szórt vagy mindkét fény elektromágneses terének erősítésére sor kerülhet [76]. SERS-erősítés létrejöhet dielektrikumok és félvezetők közreműködésével is, azonban ilyenkor jóval kisebb az erősítés mértéke és mechanizmusa is összetettebb [77].

A plazmonikus felületerősítés hátterének megértéséhez célszerű röviden áttekinteni a fémek optikai tulajdonságait. A SERS szempontjából fontos fémek – arany és ezüst – és hullámhossz-tartományok – vörös és közeli infravörös – esetében erre kellően pontos a Drude-féle megközelítés [78].

A tömbi anyagok optikai tulajdonságait az $\varepsilon(\omega_f)$ frekvenciafüggő (vagy az ezzel ekvivalens $\varepsilon(\lambda_f)$ hullámhosszfüggő) dielektromos függvény határozza meg. A dielektromos függvényt a törésmutatóval az $n(\omega_f) = \sqrt{\varepsilon(\omega_f)}$ összefüggés kapcsolja össze. Az $\varepsilon(\omega_f)$ a legtöbb anyag esetében komplex mennyiség [79].

A Drude-modell a fémek ionrácsában mozgó delokalizált elektronokat ideális gáznak (vagy, mivel töltött részecskékről van szó, plazmának) tekinti, és a dielektromos függvényre az alábbi összefüggést adja meg [32]:

$$\varepsilon(\omega_f) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_f^2 - i\tau_0\omega_f} \right), \quad (17)$$

ahol ε_∞ a végtelen nagy frekvenciához tartozó dielektromos állandó, τ_0 az elektronoknak az ionokkal és szennyezőkkel való ütközések gyakorisága. Az egyenletben szereplő

$$\omega_p = \sqrt{\frac{se^2}{m\varepsilon_0\varepsilon_\infty}} \quad (18)$$

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\sqrt{\frac{se^2}{m\varepsilon_0\varepsilon_\infty}}}$$

a szabadelektron-plazma töltéssűrűség-változásának a frekvenciája (és hullámhossza), azaz a plazmonfrekvencia. Az egyenletben s az egységnyi térfogatban található szabadelektronok száma, m pedig azok tömege, ε_0 a vákuumbéli dielektromos állandó.

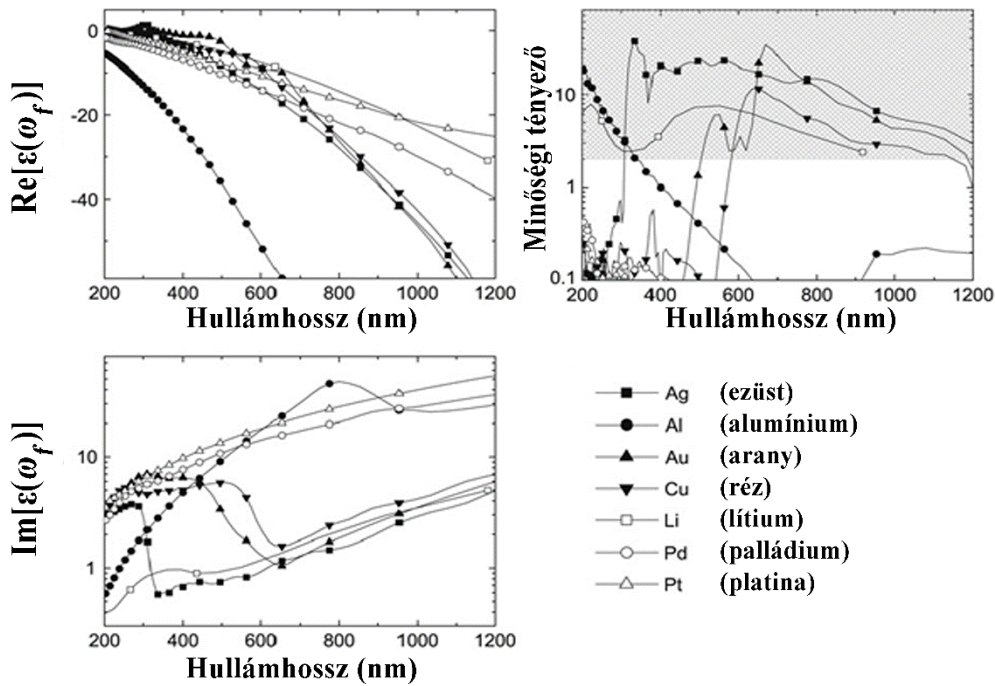
A fenti egyenlet valós és képzetes részeire az alábbi összefüggés adódik [32]:

$$Re[\varepsilon(\omega_f)] = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_f^2 - \tau_0^2} \right) \quad (19)$$

$$Im[\varepsilon(\omega_f)] = \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2 \tau_0}{\omega_f (\omega_f^2 - \tau_0^2)} .$$

A $\tau_0 \ll \omega_f$ összefüggést figyelembe véve a plazmonfrekvencia a $Re(\varepsilon(\omega_f)) \approx 0$ esetben határozható meg. A fenti összefüggésekből látható az is, hogy $\omega_f < \omega_p$ esetén $Re[\varepsilon(\omega_f)] < 0$. Továbbá, amennyiben ω_f nem túl kicsi, ebben a tartományban az $Im[\varepsilon(\omega_f)]$ értéke kicsi. Ezen két feltétel – a dielektromos függvény valós része negatív (és abszolút értéke kellően nagy), a képzetes pedig kicsi – teljesülése esetén az anyagban plazmonrezonancia léphet fel.

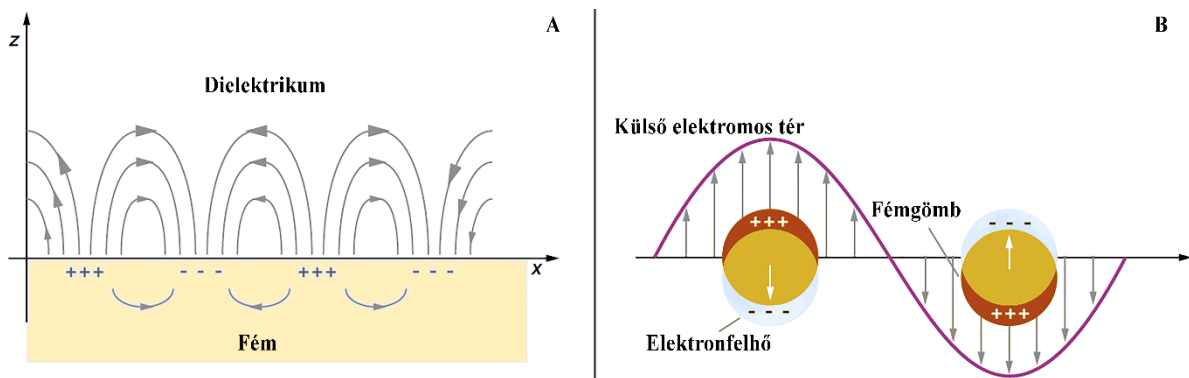
A 9. ábra különböző fémek dielektromos függvényeinek valós és képzetes részét mutatja. Látható, hogy a valós rész 400-500 nm fölött mindegyik esetben negatív és folyamatosan csökken a hullámhossz növekedésével. Leggyorsabban az alumínium csökken, ezt követi az ezüst, az arany és a réz hármasa. A képzetes rész viszont pozitív és növekvő tendenciát mutat, bár az ezüst, az arany és a réz esetében az értéke egy nagyságrenddel kisebb, mint a többi fémé. Az ezüst a minimumát 350 nm körül éri el, és az ottani néhány tizednyi értékről 1200 nm-re kb. 5-re nő. Az arany és a réz esetében a minimum 1 körüli értékkel 650 nm-nél található, majd az ezüsthöz nagyon hasonlóan változik. A fenti összefüggések alapján láthatóan ez a három fém teljesíti leginkább a plazmonrezonancia kialakulásának feltételeit, ami jól egybecseng azzal, hogy a szakirodalom e három fémet tartja a felületerősített Raman-szórásra leginkább alkalmasnak [80].



9. ábra: Különböző fémek $\varepsilon(\lambda)$ dielektromos függvényei valós (balra fent) és képzetes (balra lent) részének hullámhosszfüggése, valamint minőségi tényezője (a definíciót lásd: (22) egyenlet) [32, 81].

Mint már fentebb említettük, a plazmonrezonancia a fémekben található vezetési elektronoknak az elektromágneses tér által gerjesztett oszcillációját jelenti, melyek a fémek felületéhez közel erős tereket eredményez. Ezek alapján a jelenséget két csoportba sorolhatjuk: a felületi valamint a lokalizált plazmonrezonanciára.

Felületi plazmonrezonanciának nevezzük a felületi töltéssűrűség olyan oszcillációját, mely hatására a fémfelület és dielektrikum határán a határfelülethez közel erős, de egyben erősen csillapított tér alakul ki (10. ábra (A)), melynek terjedését a k_p hullámvektorral jellemezhetjük.



10. ábra: A felületi plazmonrezonancia (A), valamint a lokális plazmonrezonancia (B) mechanizmusai [82].

A sík és végtelen felület esetén a külső elektromágneses mező a felület közelében lévő nagyon vékony rétegben (néhány vagy néhány tíz nm) gerjeszti az elektronokat. Az $\varepsilon(\omega_f)$, dielektromos függvénnyel leírható fémfelület és $\varepsilon_M(\omega_f)$ dielektromos függvénnyel rendelkező szigetelő közeg között felületi elektromágneses hullám alakulhat ki. Ez a hullám egy longitudinális töltéssűrűség-hullám (ellentétben a transzverzális fényhullámokkal). A töltéshullámot polaritonhullámnak nevezzük, amely a felszíni plazmonhullám által előidézett elektromágneses hullámhoz kapcsolható. Ez az oka annak, hogy a felületi plazmonrezonanciát néha felszíni plazmon-polaritonnak is hívják. Ennek terjedését a következő diszperziós összefüggés jellemzi:

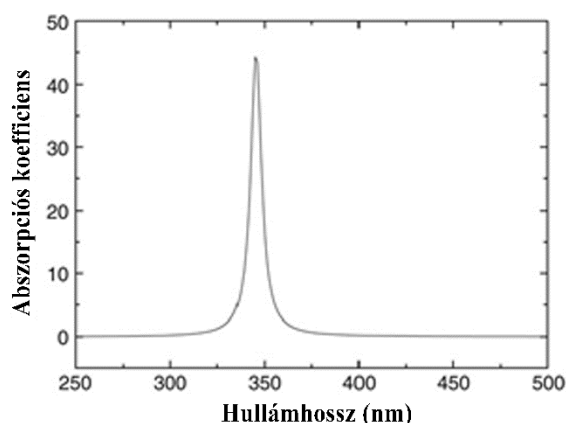
$$k_x = \frac{\omega_f}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon(\omega_f)\varepsilon_M(\omega_f)}{\varepsilon(\omega_f) + \varepsilon_M(\omega_f)}} . \quad (20)$$

Itt a négyzetgyök alatti érték nagyobb, mint a fémeknél, ezért a plazmonhullám hullámvektora nagyobb, mint a szabad térben haladó hullámé. Következésképpen, a felületi plazmonok csak speciális feltételek esetén alakulnak ki. Erre a legelterjedtebb módszer az úgynevezett Kretschmann-konfigurációjú prizma alkalmazása [83].

A lokális plazmonrezonancia kialakulásának egyszerű példája a külső elektromágneses térbe helyezett, $\varepsilon_M(\omega_f)$ dielektromos állandóval rendelkező közegben található, a hullámhossznál jóval kisebb méretű, $\varepsilon(\omega_f)$ dielektromos függvénnyel rendelkező fémgömb (10. ábra (B)). Ennek belsejében az E_0 külső tér által gerjesztett elektromos tér E_B nagyságát a következő összefüggés határozza meg [84]:

$$E_B = \frac{3\varepsilon_M(\omega_f)}{\varepsilon(\omega_f) - 2\varepsilon_M(\omega_f)} E_0 . \quad (21)$$

Látható, hogy amennyiben a nevező értéke a nullához közelítene, a külső tér által gerjesztett belső E_B térerősség jelentősen megnőne, és egyfajta rezonancia lépne fel. A nevező nullához tartásának feltétele: $\varepsilon(\omega_f) = -2\varepsilon_M(\omega_f)$. Amint azt a 9. ábra mutatja, ez a feltétel fémek esetében könnyen teljesíthető, és meghatározott hullámhosszakon lokalizált felületi plazmonrezonancia lép fel, ami a külső tér abszorpciójának megnövekedésével jár. Levegőben található 25 nm-es ezüst nanogömb esetében ez például kb. 345 nm-es hullámhosszon teljesül (lásd a 11. ábra).



11. ábra: Levegőbe helyezett 25 nm-es ezüst nanogömb abszorpciós együtthatójának hullámhosszfüggése [32].

A rezonanciára megfogalmazott követelmény alapján elmondható, hogy annak teljesülése és a lokális felületi plazmonrezonancia kialakulása, több tényező függvénye: befolyásolja a közeg dielektromos állandója, a fém fajtája, alakja és mérete, több részecske vagy strukturált egység esetén pedig a közöttük fellépő csatolás is jelentős szerepet játszhat. A dielektromos függvény képzetes része szintén fontos paraméter, mivel az optikai abszorpciót jellemzi.

Meg kell említenünk a csatolt plazmonrezonancia jelenségét, amely akkor következik be, amikor két vagy több plazmonikus részecske vagy struktúra között a távolság összemérhető azok átmérőjével. Az egyes részecskék plazmonrezonanciája csatolódhat, és a közös rezonanciaspektrumuk a magasabb hullámhossztartomány felé tolódik el. A spektrum vöröseltolódásának nagysága a részecskék közötti távolságtól, valamint a klasztermérettől függ [85, 86]. A csatolt plazmonrezonancia a részecskék közötti elektromos mező több nagyságrenddel való megnövekedésének is forrása lehet. A jelenség tudatos felhasználása a plazmonikus struktúra finomhangolásának egyik effektív módszere.

A lokális felületi plazmonrezonancia erősségének jellemzésére vezették be a minőségi tényezőt:

$$Q = \frac{\omega_f \left(\frac{d\{Re[\varepsilon(\omega_f)]\}}{d\omega_f} \right)}{2(Im[\varepsilon(\omega_f)])^2}. \quad (22)$$

Ennek hullámhosszfüggését különböző fémeknél a 9. ábra mutatja. Az ábra besatírozott részéről leolvasható, hogy a látható és közeli infravörös hullámhossztartományban három fém jöhet szóba a felületerősített Raman-szórás (és más plazmonikus jelenségek) anyagaként: az ezüst, az arany és a réz. A kísérleti tapasztalatok azt mutatják, hogy az ezüst hajlamos a fotooxidációra, ahogy a réz felülete is könnyen oxidálódik, és az arany a legstabilabb. Nemesfém volta ellenére az arany felülete viszonylag egyszerűen funkcionálizálható, így nem véletlenül lett a SERS-anyagok közül a legelterjedtebb. Az elektromágneses tér felületi plazmonrezonancia általi erősítésének jellemzésére vezették be a lokális térintenzitás-erősítési tényezőt (LTIEF), ami azt mutatja, mennyire változik meg az adott elektromágneses tér intenzitása a plazmonikus fémfelület jelenlétében ahhoz képest, amikor az nincs a közegben. Attól függően, hogy az LTIEF értéke nagyobb vagy kisebb egynél, az adott optikai jelenség során a folyamat erősítése vagy gyengítése lép fel. A LTIEF hullámhosszfüggő (vagy frekvenciafüggő) mennyiség, és mivel lokalizált mennyiség, tér adott \mathbf{r} pontjában az alábbi összefüggéssel adható meg:

$$\text{LTIEF}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{|\vec{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega)|^2}{|\vec{\mathbf{E}}_0(\mathbf{r}, \omega)|^2}. \quad (23)$$

A fény frekvenciájától és a felület tulajdonságaitól függően a plazmonikus felület egyes részei inaktívak maradnak, míg más részeken az elektromos térerősség extrém mértékben megnő. Ezeket a nagy erősítéssel rendelkező területeket informálisan *forró pontoknak* nevezik a SERS-irodalomban [87 - 89]. Számos kutatás foglalkozik a különböző struktúrák SERS-erősítésének vizsgálatával. Kimutatták, hogy a forró pontokban az LTIEF több nagyságrendnyi növekedése rendszerint a plazmonrezonancia erős térbeli lokalizációjával jár [33].

3.4. A SERS-erősítés értékének elméleti és kísérleti meghatározása

A SERS-erősítés mértékének meghatározása napjainkban is intenzív viták tárgya. Míg az elméleti megközelítésben ennek definiálása viszonylag egyszerű, a gyakorlati meghatározás a SERS-t befolyásoló tényezők széles köre miatt már sokkal nehezebben egységesíthető. A SERS-erősítés mértékét befolyásolja a gerjesztő fényforrás hullámhossza, polarizációja és beesési szöge; a szórt fény gyűjtésének geometriája és térszöge; a SERS-hordozó jellemzői: anyaga, geometriája, morfológiája; a SERS-hordozóval határos közeg törésmutatója; a kísérlethez használt minta jellemzői: koncentrációja és borítottsága a SERS-felületen, a SERS-felülettől való tényleges távolsága; a SERS-felület és a minta közötti esetleges kölcsönhatások.

Egy SERS-felület esetében a plazmonrezonancia hullámhossz-tartománya, sokszor jóval kisebb, mint a mért vegyület Raman-sávjainak hullámhossz-tartománya. Mivel a SERS-erősítést a gerjesztő fényforrás hullámhosszára hangolják, előfordulhat, hogy a szórt fény esetében az erősítés csak bizonyos Raman-sávokra terjed ki [90].

A korábban bevezetett LTIEF-formalizmusban a SERS-erősítési tényező felírható a beeső és a szórt fény LTIEF-jének szorzataként [32, 64, 91], azaz a teljes elméleti erősítési faktor gerjesztő forrás ω_f és a szórt fotonok ω_s frekvenciáján elérhető erősítések szorzatával egyenlő:

$$\mathbf{SERS\ EF} = \mathbf{LTIEF}(\omega_f) \times \mathbf{LTIEF}(\omega_s) . \quad (24)$$

Ez az egyenlet több egyszerűsítést is tartalmaz, nem veszi figyelembe például a beeső és a szórt terek polarizációinak eltéréseit. Ha feltételezzük, hogy a Raman-sávok frekvenciája nem tér el jelentősen a gerjesztő forrás frekvenciájától (ami nagy Raman-eltolódásoknál nem teljesül [92, 93, 76]), a két LTIEF-tag azonosnak tekinthető, és a (24) felhasználásával megkapjuk a SERS-erősítési tényező leírására használt legegyszerűbb modellt, az úgynevezett $|E|^4$ közelítést:

$$\mathbf{SERS\ EF} \sim \mathbf{LTIEF}^2(\omega_f) = \mathbf{E}(\mathbf{r})^4 / \mathbf{E}_0(\mathbf{r})^4 . \quad (25)$$

Bár (25) számos egyszerűsítést tartalmaz, sokszor meglepően pontos becslést ad a SERS-erősítésről. A SERS-erősítési tényezők kísérleti meghatározásánál a különböző kísérletek eredményeit összegezve fontos követelményként határozták meg, hogy mindig a valódi erősítést kell meghatározni, azaz ugyanazon minta normál Raman-szórását kell összehasonlítani a megváltozott körülmények során kapott szórással. Ezen követelmény mellőzése okozta az óriási SERS-erősítések (10^{15}) megjelenését a szakirodalomban [76].

A SERS-erősítés jellemzésére 3 fő kvantitatív mennyiséget vezettek be: ezek az EMEF –egymolekula-erősítési tényező; a NEF – normalizált erősítési tényező; valamint az AEF – analitikai erősítési tényező.

Ezen mennyiségek használata függ a SERS-kísérlet jellemzőitől. A nagyon kis koncentrációjú minták vizsgálatakor – egymolekulás méréseknél – használt EMEF az alábbi egyenlet szerint határozható meg:

$$\mathbf{EMEF} = \frac{\mathbf{I}_{SERS}^M}{\mathbf{I}_{RS}^M} , \quad (26)$$

ahol \mathbf{I}_{SERS}^M a vizsgált molekula SERS-intenzitása, és \mathbf{I}_{RS}^M pedig ugyanazon minta esetében a molekula normál Raman-intenzitása.

A legszélesebb körben használt NEF – normalizált SERS-erősítési tényezőt a következő egyenlet definiálja:

$$NEF = \frac{N_{RS} \cdot I_{SERS}}{N_{SERS} \cdot I_{RS}}, \quad (27)$$

ahol N_{SERS} a SERS-folyamatban résztvevő molekulák száma, ami rendszerint a felületre abszorbeálódott molekulák számával egyenlő, N_{RS} a hagyományos Raman-folyamatban résztvevő molekulák száma, ami a gerjesztett térfogatban lévő molekulák számával egyenlő. A megközelítés egyik gyengéje, hogy a legtöbb folyadékban végzett tömbi mérés során a tömbi térfogatban jelen lévő molekulák normál Raman-jele is hozzáadódik a felületen adszorbeáltak SERS-jeléhez.

Abban az esetben, ha vizsgált mintaként olyan oldatot használunk, ahol a felületen abszorbeálódott molekulák száma nagyságrendileg összemérhető a normál Raman-szórásban résztvevő molekulák számával, egy egyszerűsítést eszközölhetünk. Vegyünk egy C_{RS} koncentrációjú oldatot, amely gerjesztés hatására I_{RS} Raman-jelet eredményez. Azonos kísérleti, és ugyanazon előkészítési körülmények között ugyanaz az anyag C_{SERS} koncentráció mellett a SERS-hordozón I_{SERS} intenzitással sugároz. Az analitikai erősítési tényezőt (AEF) az alábbi módon definiálhatjuk:

$$AEF = \frac{C_{RS} \cdot I_{SERS}}{C_{SERS} \cdot I_{RS}^M}. \quad (28)$$

Bár a fenti definíciók jól meghatározzák a SERS-erősítés meghatározásának módját, a tényleges mérések során különösen a koncentrációkat nehéz pontosan meghatározni. Éppen ezért sokszor célszerűbb összehasonlító méréseket végezni, melyek célja nem az abszolút SERS-erősítési tényező, hanem a különböző minták azonos módon mért SERS-erősítései összehasonlításának meghatározása.

3.5. Az időtartománybeli véges differenciák módszere

A SERS-jelenség közvetlen modellezése meglehetősen bonyolult, kihívásokkal teli (mint a legtöbb nemlineáris folyamatnál általában). A SERS-felületek jellemzésére gyakran használnak numerikus módszereket. Az egyik legelterjedtebb ilyen módszer az időtartománybeli véges differenciák (Finite Difference Time Domain, FDTD) módszere, melyet Kane Yee dolgozott ki 1966-ban [35], segítségével meghatározható a vizsgált modell elektromágneses tereeloszlása. A SERS EF a legtöbb esetben a korábban bemutatott (25) képlettel definiálják, ahol E a helyi maximális elektromos mező, és E_0 a bemeneti forrás

elektromos mezőjének amplitúdója [94], így a módszer alkalmas a felületerősítés elméleti meghatározására.

Az eljárást széles körben használják a Maxwell-egyenletek összetett geometriákon való megoldására az elektromágnesesség és a fotonika területén. A vizsgálni kívánt térfogatot a geometriának megfelelően, egy úgynevezett térháló segítségével primitív cellákra (Yee-cellákra) kell osztani. Nyilvánvaló, hogy egy kisebb háló használata a tér felosztásához pontosabb képet ad a vizsgált objektumról, de jelentősen megnöveli a modellezéshez szükséges erőforrásokat is.

A módszer a térkomponenseknek a diszkrét térbeli és időbeli rácscellákon való megoldásán alapszik, ahol az elektromos komponens a Yee-cella élein, a mágneses pedig a cella oldalain van elhelyezve (12. ábra). Ezen felül az FDTD időtartománybeli technika is, tehát $\vec{E}(t)$ és $\vec{H}(t)$ értékét is megadja. Az FDTD-számítások során a kapott eredmények automatikusan interpolálódnak az egyes rácspontra [95].

Az FDTD nem mágneses anyagokban oldja meg a Maxwell-egyenleteket:

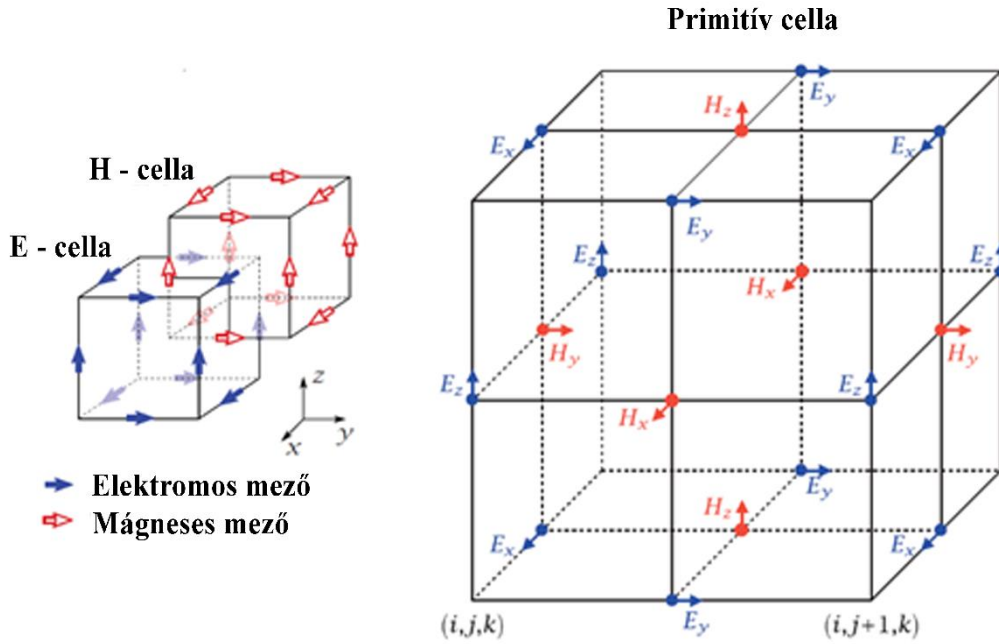
$$\frac{\delta \mathbf{D}}{\delta t} = \nabla \times \mathbf{H} \quad (29)$$

$$\mathbf{D}(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) \times \mathbf{E}(\omega) \quad (30)$$

$$\frac{\delta \mathbf{H}}{\delta t} = -\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{E} \quad (31)$$

ahol \vec{H} , \vec{E} és \vec{D} a mágneses, elektromos és eltolási mezők, ε és μ_0 a komplex relatív dielektromos állandó és a mágneses permeabilitási együttható.

Három dimenzióban a Maxwell-egyenletek hat elektromágneses mezőkomponenst tartalmaznak. Ha feltételezzük, hogy a szerkezet végtelen a z -irányban, és a mezők függetlenek a z -től, a Maxwell-egyenletek két független egyenletcsoportra bonthatók, amelyek megoldhatók csak az xy -síkban, ami megadja a transzverzális elektromos (TE) és a transzverzális mágneses egyenleteket (TM). Ezt követően az E_x , E_y és H_z komponensekkel megoldhatók a TE-egyenletek, H_x , H_y és E_z segítségével pedig a TM-egyenletek.



12. ábra: Az FDTD módszer által használt primitív cella – az elektromos komponens a cella élein, a mágneses pedig a cella oldalain van elhelyezve [96]

$$\frac{\delta E_z}{\delta y} - \frac{\delta E_y}{\delta z} = -\mu_0 \frac{\delta H_x}{\delta t} \quad (32)$$

$$\frac{\delta E_x}{\delta z} - \frac{\delta E_z}{\delta x} = -\mu_0 \frac{\delta H_y}{\delta t} \quad (33)$$

$$\frac{\delta E_y}{\delta x} - \frac{\delta E_x}{\delta y} = -\mu_0 \frac{\delta H_z}{\delta t} \quad (34)$$

$$\frac{\delta H_z}{\delta y} - \frac{\delta H_y}{\delta z} = -\mu_0 \frac{\delta E_x}{\delta t} \quad (35)$$

$$\frac{\delta H_x}{\delta z} - \frac{\delta H_z}{\delta x} = -\mu_0 \frac{\delta E_y}{\delta t} \quad (36)$$

$$\frac{\delta H_y}{\delta x} - \frac{\delta H_x}{\delta y} = -\mu_0 \frac{\delta E_z}{\delta t} \quad (37)$$

Ha az $f(x, y, z, t)$ függvény az elektromos vagy mágneses mezőt írja le a koordináta-rendszerben, az a közepső differencia közelítéssel időben és térben is diszkrétizálható:

$$\left. \frac{\delta f(x, y, z, t)}{\delta x} \right|_{x=i\Delta x} \approx \frac{f^n(i+0.5, j, k) - f^n(i-0.5, j, k)}{\Delta x} \quad (38)$$

$$\left. \frac{\delta f(x, y, z, t)}{\delta y} \right|_{y=j\Delta y} \approx \frac{f^n(i, j+0.5, k) - f^n(i, j-0.5, k)}{\Delta y} \quad (39)$$

$$\left. \frac{\delta f(x, y, z, t)}{\delta z} \right|_{z=k\Delta z} \approx \frac{f^n(i, j, k+0.5) - f^n(i, j, k-0.5)}{\Delta z} \quad (40)$$

$$\left. \frac{\delta f(x, y, z, t)}{\delta t} \right|_{t = n\Delta t} \approx \frac{f^{n+0.5}(i, j, k) - f^{n-0.5}(i, j, k)}{\Delta t}. \quad (41)$$

Így a tér minden pontjában meghatározhatók az elektromos és a mágneses mezők. SERS-erősítés modellezésekor az alábbi paramétereket kell megadni [36]:

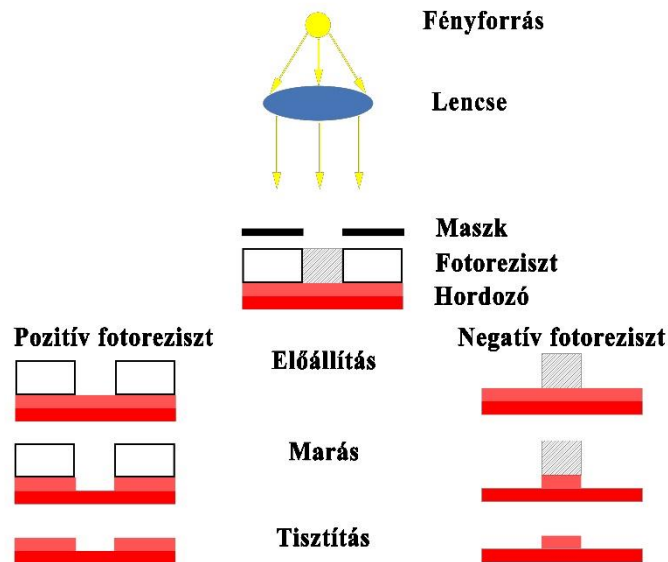
- A modellezni kívánt fizikai struktúra – a SERS-hordozó nanorészecske vagy felület geometriájának és méreteinek meghatározása.
- A modellezett térrész és a határfeltételek – a modellezett térfogatnak tartalmaznia kell a SERS-hordozót. Periodikus szerkezeteknél megfelelő határfeltételeket kell megadni.
- A Yee-cella mérete – ennek jóval kisebbnek kell lennie, mint a legkisebb modellezett hullámhossz. Ez a gyakorlatban $1/10\lambda_{\min}$ vagy kisebb méretet jelent, de fontos szempont a SERS-hordozó mérete is (ami sokszor 10-100 nm), amivel a Yee-cella méretének legalább összemérhetőnek kell lennie. Az aktív geometria nagy része tíz-száz nanométer tartományban van. Minél kisebb a Yee-cellaméret, annál jobb a számítási eredmény, de annál nagyobb a számítási erőforrásigény is, ezért meg kell találni az optimális egyensúlyt.
- Fényforrás – a beeső fény általában z -irányban terjedő síkhullám, x -irányú polarizációval.
- A vizsgálni kívánt adatok rögzítésére szolgáló monitorok – azok a síkok, amelyekben vizsgálni kívánjuk a térerősség eloszlását.
- Spektrális válaszfüggvény – a hullámhossztartomány, amelyben a SERS-struktúra válaszfüggvényét (reflexiós spektrumát) modellezni kell.

4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

4.1. Mintakészítés

Az általam vizsgált SERS-felületek előállítása mikromechanikai technológiák alkalmazásával történt. Ezekkel a mikro- és nanotechnológiában, mikrofluidikában is használt módszerekkel készített mikro-elektromechanikai eszközök (MEMS – micro-electromechanical systems), évről évre egyre nagyobb teret nyernek biológiai és orvosi alkalmazásokban is [97 - 101]. A széleskörűen használt módszerrel precízen kontrollálható a mikroszkopikus felületi struktúrák mérete, alakja és elrendezése, akár 3D szerkezetek kialakítása is megoldható.

A mikromechanikai és mikroelektronikai technológiák alapja a fotolitográfia, melynek mechanizmusát a 13. ábra szemlélteti.



13. ábra: A MEMS szerkezetek előállításához használt (pozitív és negatív) fotolitográfia főbb lépései.

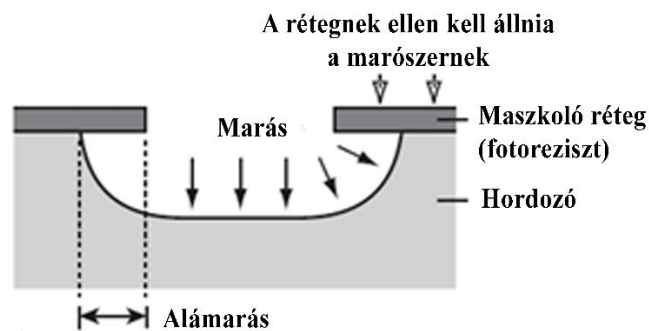
A fotolitográfia célja a tervezett felületi struktúráknak megfelelő mintázatú laterális felületi védőréteg létrehozása, ami a felület bizonyos részeit elszigeteli, míg másokat elérhetővé tesz a következő technológiai (jellemzően marási) eljárások számára. A maszkolás általában a felületre felvitt fényérzékeny réteg (fotoreziszt) strukturált megvilágításával történik. A maszkoláshoz pozitív és negatív fotoreziszt is használható: előbbinél a megvilágítatlan, utóbbinál pedig a megvilágított részek maradnak a hordozó felületén. A maszk létrehozása után

következik a marási lépés, azaz a felületi réteg maszkolatlan részeinek eltávolítása. Az utolsó fázis a tisztítás, amikor a hordozóról eltávolítják a maradék fotorezisztet is [102, 103].

A maszk és mintakészítést az MTA EK Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézetének MEMS laborjában végeztük. A litográfiai maszk készítése Heidelberg DWL66 maszkgenerátor segítségével történt. Maszkoló réteggént 100-500 nm vastag SiO₂ réteget választottunk le APCVD (atmospheric pressure CVD, atmoszférikus kémiai gőzfázisú leválasztás) technológiával a Si hordozó felületére. A maszkoló oxidréteg szelektív eltávolításához megfelelően strukturált fotoreziszt réteget alakítottunk ki fotolitográfiával, Karl Süss MA 6 maszkillesztő-berendezés segítségével. A szilícium-oxidot hidrogén-fluorid tartalmú marószerezrel távolítottuk el a kívánt területekről.

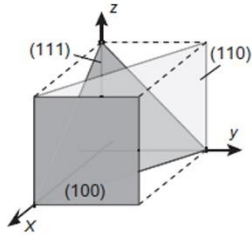
A SERS felületek 3D morfológiájának alakításában fontos szerepet játszik a szilícium marása. A lehetséges, száraz és nedves eljárás közül jelen esetben speciális nedves kémiai marási eljárásokat alkalmaztunk, kihasználva annak anizotrop marási tulajdonságait. A marási rendszereket sebességük irányfüggése alapján két alapvető csoportba oszthatjuk.

Az izotrop nedves marás olyan kémiai reakción alapuló folyamat, amelynek sebességeloszlása nem rendelkezik irányfüggéssel (14. ábra). Az izotrop marás esetében a marási sebesség nem, vagy csak minimális mértékben függ a kristálytani orientációtól, és a hordozóban kialakuló mélyedés ennek megfelelően félgömb (túlyuk-szerű) ablakból kiindulva [104].



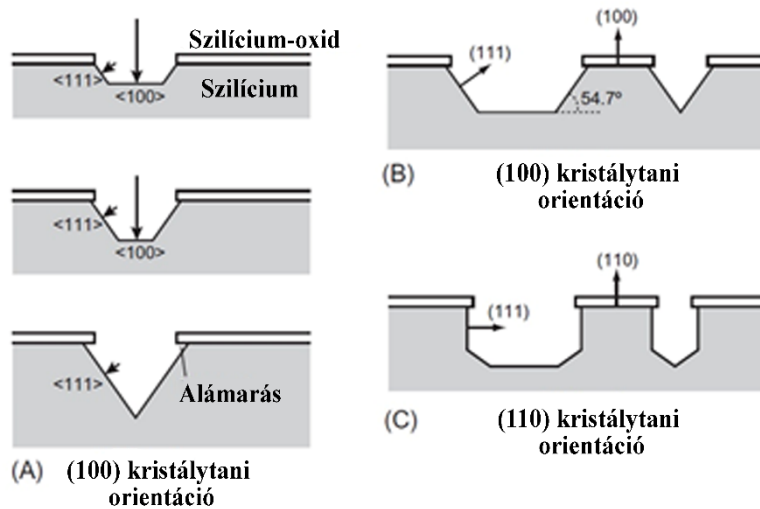
14. ábra: Nedves izotrop marás sematikus ábrázolása [103].

Néhány kristályos anyag azonban lehetővé teszi az ún. irányított anizotrop marás felhasználását. A szilícium egykristály, nagyon effektív anizotrop marást tesz lehetővé alkáli marási rendszerek alkalmazásával, ami mögött a különböző kristálysíkok közötti Si-Si kötések energiájának különbözősége áll [105, 106]:



$$E_{\sigma}^{Si-Si}(111) \gg E_{\sigma}^{Si-Si}(100); > E_{\sigma}^{Si-Si}(110).$$

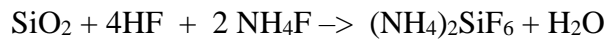
15. ábra: A Si kristálysíkjai a megfelelő Miller-indexekkel, valamint a kötési energiák közötti összefüggés [103, 107].



16. ábra: A Si hordozó anizotrop nedves marása (oldalnézet). (A) A marás $\langle 100 \rangle$ irányban sokkal gyorsabb >150 , mint $\langle 111 \rangle$ irányban. (B) Az (100) és (111) felületek $54,7^\circ$ -os szöget zárnak be. (C) Függőleges marás egy (110) orientációjú hordozóban [103].

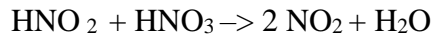
Ez az anizotrópia leggyakrabban trapéz keresztmetszetű üreget eredményez. A 16. ábra (A) és (B) egy tipikus anizotrop marási folyamatot mutat (100) kristálytani orientációjú hordozón. A marási folyamatot $\langle 100 \rangle$ irányban, mind a négy oldalán a (111) felület „határolja be”. A marási folyamat során a (100) felület zsugorodik, és a négy (111) felület a fordított piramisszerkezet csúcsánál találkozik. Figyelembe véve a (100) felület és a (111) felület közötti $54,7^\circ$ -os szöget, nagyjából megbecsülhető a kimart üreg alakja. A 16. ábra (C) pedig egy (110) kristálytani orientációjú hordozón történő marást mutat be a fenti folyamatoknak megfelelően. Számos tanulmányt készítettek az anizotrop szilíciummarás általános eseteinek elemzésére [105, 108]. A marás során fontos a protokollok pontos betartása, nehogy a minta túlmarása vagy épp ellenkezőleg, a „kinyílásának” elmaradása következzen be [109].

A SERS-hordozók kialakításakor SiO₂ marása pufferelt HF oldatban történt, melyben a NH₄F, mint puffer, állandóan tartja az oldat pH értékét, és ezzel a HF koncentrációt.

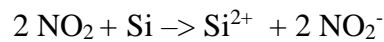


Az Si izotrop marására a HF/HNO₃ rendszert használatával történt, melynek marási mechanizmusa a következő [110 - 112] :

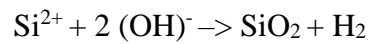
(1) NO₂ képződése



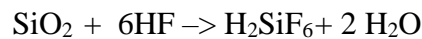
(2) Si NO₂ általi oxidációja



(3) SiO₂ képződés

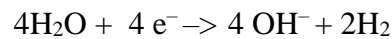


(4) SiO₂ marása

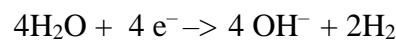


A szilícium anizotrop lúgos marása pedig a következő KOH eljárás szerint történt [112, 113]:

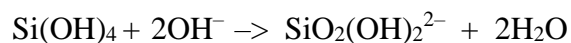
(1) Oxidáció



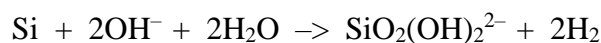
(2) Redukció



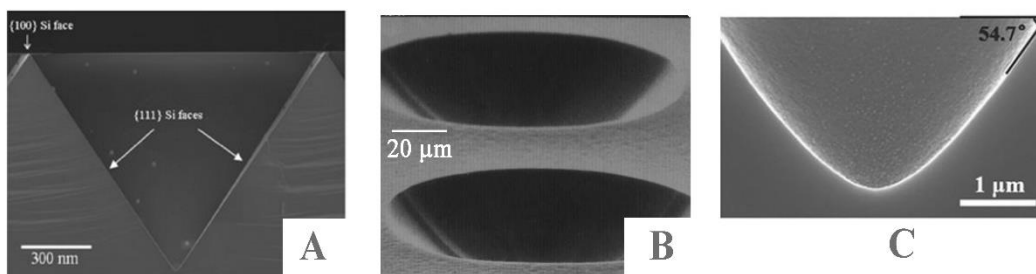
(3) Oldódás



Bruttó reakció

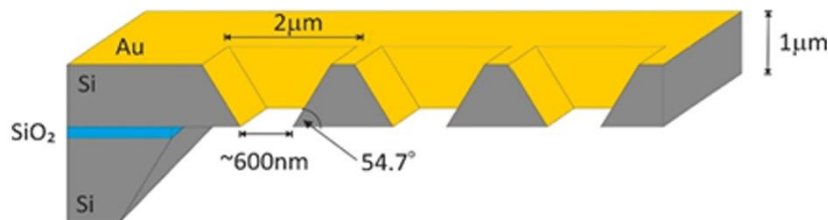


A technológia lehetőséget ad továbbá a fent bemutatott eljárások ötvözésére is, amely lekerekített élű üregek előállítását is lehetővé teszi (17. ábra).



17. ábra: SEM felvételek anizotrop [114] (A), izotrop (B) [115] marásokra és ezek együttes (kevert marás) alkalmazására (C) [116].

A perforált SERS szerkezetek előállítására szintén anizotrop marással történt, de a kiindulási anyag szigetelőre növesztett epitaxiális szilícium réteg volt (SOI – Silicon on insulator). A kívánt vastagságú, (100) orientációjú szilícium réteg 1 μm vastagságú SiO_2 szigetelőn található. A szilíciumréteg strukturálása ebben az esetben előoldaltól, a hordozó tömbi szilícium megmunkálása pedig hátoldaltól történhet. A perforált (átfolyásos) SERS-hordozóknál előbb előoldaltól teljesen átmartuk a szilíciumréteget, majd hátoldaltól kiindulva eltávolítottuk a tömbi szilíciumot, majd a szigetelő SiO_2 réteget (lásd: 18. ábra), ami marásmegállító réteggént is funkcionált. A nagyobb méretű perforált struktúrák esetében 1, 2, 4 és 6 μm vastag epitaxiális eszköz-réteggel rendelkező SOI szeletekből (szállító: Siegertwafer GmbH) indultunk ki.



18. ábra: A részecske- és sejtcsapdázásra alkalmas perforált szerkezetek vázlatos geometriája SOI szeletből kiindulva.

A 3D mikromechanikai technológiákkal előállított hordozókra az 5 nm-es titán adhéziós réteg után egy 100-150 nm vastag aranyréteg került elektronsugaras vákuumgőzöléssel, AJA Orion vákuumporlasztó/gőzölő (AJA International Inc.) készülékben egy vákuumciklusban.

Az aranygömböket tartalmazó inverz piramis SERS-hordozók előállításához a Corpuscular Inc. (www.microspheres-nanospheres.com) cégtől beszerzett arany nanogömb szuszpenziókat használtam. A négy szuszpenzióban a nanoszemcsék átmérője rendre 50, 100, 200 és 250 nm volt. A mintakészítés során a szuszpenziót rácseppentettem a SERS-hordozó felületére, majd desztillált vízzel lemostam a felületet, így csak az üregekben csapdázódott arany nanogömbök maradtak a hordozón. A nanorészecskék csapdázását pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) ellenőriztük, de a nagyobb méretű nanogömbök esetében ezt optikai mikroszkóppal is észlelni lehetett (lásd: 19. ábra).



19. ábra: Optikai mikroszkóppal készített felvétel egy inverz piramisban csapdázott részecskéről.

Az átfolyásos SERS-hordozók tesztelésére kétféle fluoreszcens polisztirol mikrogömböt használtunk. Ezeket a Sigma Aldrich (SA minta) és a Spherotech (ST minta) cégektől szereztük be. A mikrogömbök fő paramétereit az 1. táblázat mutatja.

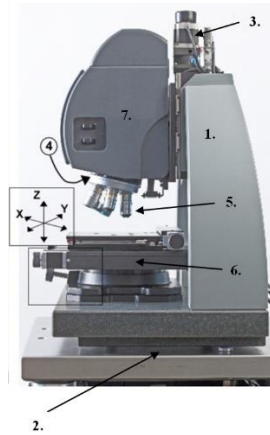
1. táblázat: Az átfolyásos hordozó tesztelésére használt fluoreszcens mikrogömbök jellemzői.

Név	Gyártó	Átmérő, μm	Anyag	Gerj. / Em. hullámhossz, nm	Felületkezelés
SA	Sigma Aldrich	2,0 ± 0,2	Polisztirol /latex	470 / 505	Karboxilozás
ST	Spherotech	1,97 ± 0,05	Polisztirol	395 / 445	–

4.2. Morfológiai jellemzés

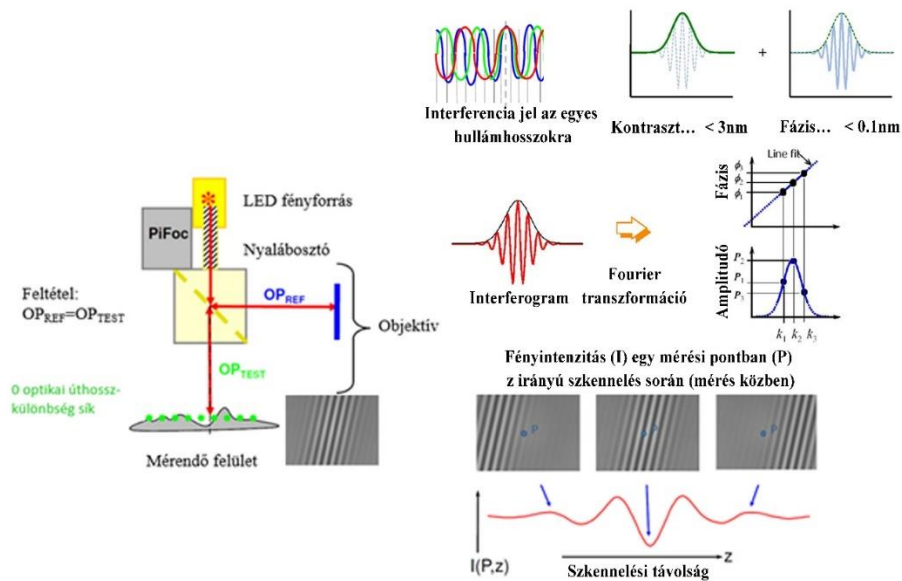
A SERS-hordozók morfológiáját pásztázó elektronmikroszkópiával és fehérfényű interferometriával vizsgáltam. A SEM-mérések egy Zeiss LEO 1540 XB Crossbeam és egy Jeol JSM-25 berendezés használatával készültek, amelyek akár 2 nanométeres felbontásra is képesek. A SEM-vizsgálatok az MTA EK Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézetében készültek. Mivel a vizsgált SERS-felületeken aranyréteg volt, elektrosztatikus feltöltődéstől nem kellett tartani.

A SERS-hordozók felületének jellemzésére fehérfényű interferometriás felületelemző készüléket is használtam. Az ilyen jellegű berendezés nem széleskörűen elterjedt ezért, röviden bemutatom a készülék működését. Ez egy többfunkciós, a felület mikrostruktúráját és topográfiáját függőleges (mélységi) szkennelő mérésekkel meghatározni és azokat háromdimenzióban ábrázolni képes berendezés, amellyel a vizsgált felület különböző szempontok szerinti elemzésére is lehetőség van.



20. ábra: Zygo NewView™ 7100 felületelemző készülék és annak főbb részegységei: 1 mikroszkópállvány; 2. rezgésmentes asztal; 3. motorizált fókuszvezérlés; 4. forgatható objektívtartó; 5. 1x, 10x, 50x nagyítású objektívek beépített Michelson (1x) vagy Mirau-interferométerrel (10x, 50x); 6. motorizáltan mozgatható mérőasztal; 7. detektor. [117]

A fehérfényű interferenciás felületelemzést egy Zygo NewView™ 7100 készülékkel végeztem (20. ábra). A berendezésben a fehérfényű LED-fényforrás (középhullámhossza 580 nm, spektrális szélessége 140 nm) fénye az interferométert is tartalmazó objektívben osztódik ketté: az egyik fénysugár a mérendő felületre jut, és onnan verődik vissza a detektorba, míg a másik az interferométer referenciaágának végében található tükörről teszi ugyanezt. Amikor a rendszer a mérendő felületre van fókuszálva, a két optikai úthossz megegyezik és a két hullámfront között interferenciajelenség lép fel (lásd: 21. ábra). Mivel a fehérfényű forrás miatt egyszerre több hullámhossz interferál, a detektoron egy csíkrendszer jelenik meg. A precíz fókuszálás nagyon fontos, mert a fehérfény használata miatt a koherenciahossza igen rövid, 3 mikrométer alatti. A mérendő felületről visszaverődő hullámfront a felület egyenetlenségeinek hatására valamennyire torzul, így az interferenciás csíkrendszer a felület topológiájára vonatkozó információkat is tartalmazni fog. A felület jellemzése során a berendezés függőleges irányú szkennelést hajt végre, amit piezoelektromos motor vezérel. Eközben a detektor felületének képpontjai regisztrálják az interferometriás csíkrendszer változásából adódó fényintenzitás-változásokat, és ezeket a szoftver felületi térképekké konvertálja.



21. ábra: A fehérfényű interferometriás felületelemző működési elve.

A mérés időtartama a szkennelési távolságtól (10 μm - 1 mm) függően a néhány másodperctől a néhány perces időtartamig változhat. A mérés végén a szoftver megjeleníti a háromdimenziós felületi térképet, a felület legfőbb paramétereivel együtt. Az interferometriás mérési eljárásnak köszönhetően az a berendezés függőleges irányú felbontása 0,1 nanométer. Oldalirányban ez függ a különböző objektívek nagyításától és a detektor képpontjainak számától, néhány száz nm nanométer lehet.

A mérési adatok feldolgozásakor a berendezés beépített szoftvere mellett az OriginLab Origin 2019 programcsomagot használtam. Ennek beépített Akima Spline illesztését alkalmazva, a beépített szoftvernél pontosabban sikerült ábrázolni a hordozók valós geometriáját [118].

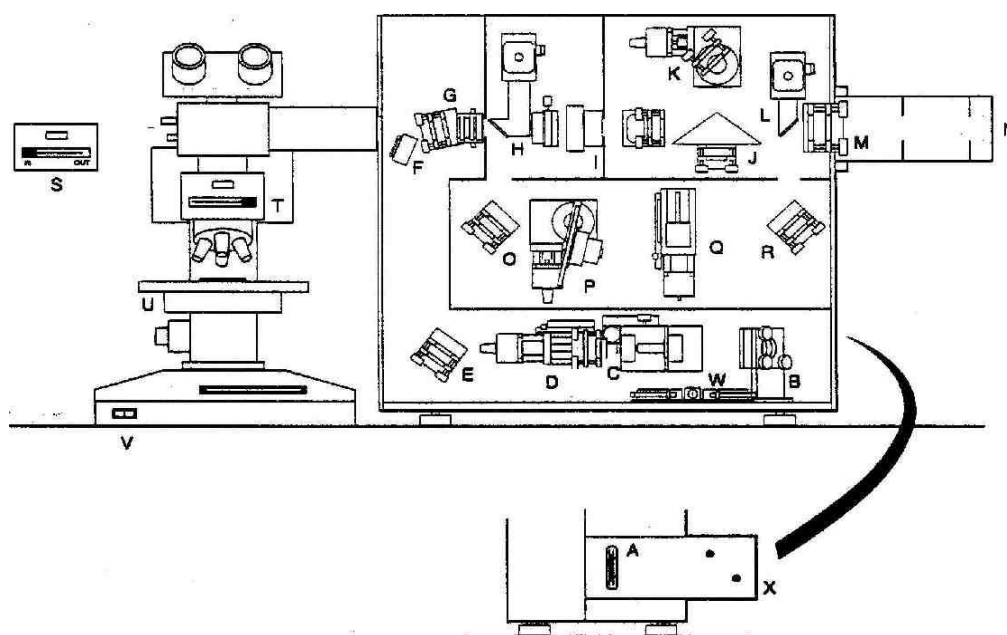
4.3. Raman-spektroszkópiai vizsgálatok

A Raman- és SERS-mérésekhez két Raman-spektrométert használtam: egy Leica DM/LM mikroszkóppal egybeépített Renishaw 1000 Raman-rendszert, valamint egy LeicaDM2700 mikroszkóppal egybeépített Renishaw inVia Raman-berendezést (22. ábra). Működési elvét és felépítését tekintve a két berendezés nagyon hasonló, utóbbi lényegében az előbbi továbbfejlesztett változata, amelybe a technológia fejlődésének köszönhetően motorizált tükörvezérlés és nagyobb érzékenységű és felbontású detektorok kerültek.



22. ábra: A Renishaw 1000 (fent) és a Renishaw inVia (lent) mikro-Raman-spektrométerek.

A műszerek vázlatos rajzát a Renishaw 1000 mikro-Raman-spektrométer példáján, az egyes részegységek megjelölésével a 23. ábra mutatja. A gerjesztő lézerek a hátoldalon jutnak a készülékbe. Áthaladnak az *A* szűrkeszűrőtartón, amely különböző optikai sűrűségű szűrkeszűrőket tartalmaz a lézerintenzitás csökkentésére. A lézernyaláb ezt követően a *B* tükrön át egy nyalábtágítóba jut, amely a jobb fókuszálhatóság érdekében megnöveli a nyaláb átmérőjét. Ezt követően az *E-F* tükrök, valamint a gerjesztő lézer hullámhosszán tükröként viselkedő *G* holografikus szűrő a mikroszkópba juttatják a nyalábot, amelynek *U* tárgyasztalán helyezhető el a minta.



23. ábra: A Renishaw 1000 mikro-Raman-spektrométer felépítése.

A készülék a Raman-spektrumot visszaszórási geometriában méri: az objektívén át a mikroszkópba, majd a készülékbe visszajutó fény a *G* interferenciás szűrőn áthaladva jut a detektoregységbe. A *G* holografikus szűrő speciális jellemzőinek köszönhetően a lézernél nagyobb hullámhosszokon már áteresztí a fényt (így a berendezések a Stokes Raman-szórás mérésére alkalmasak, míg az anti-Stokes folyamatára nem). A detektoregységben a visszaszórt fényt a *H* lencsén és az *I* résen való áthaladása után a *J* tükör juttatja az optikai rácsra. Onnan a spektrálisan felbontott fény az *N* jelű CCD-detektorba kerül. A mérés helyének megkeresését és dokumentálását egy, a mikroszkóphoz csatlakoztatott kamera segíti, amelynek képe a mérőszoftverben is megjeleníthető, valamint tárolható. A minta mozgatása az objektív alatt a motorizált XYZ-tárgasztallal történik.

Az optikai rács helyzete a különböző lézerek használatakor más-más pozícióba állhat be, illetve valamennyire a lézerek emissziós hullámhossza is módosulhat, ezért a spektrométert minden mérési sorozat megkezdése előtt kalibráltam a szilícium 520 cm^{-1} Raman-eltolódásnál található ismert Raman-sávjára.

A Renishaw 1000 és a Renishaw inVia készülékek paramétereit a 2. táblázat foglalja össze. Bár a készülékekhez több gerjesztő fényforrás is elérhető, Raman-méréseimet általában a 785 nm-es gerjesztéssel végeztem.

2. táblázat: A méréshez használt Raman-eszközök főbb paramétereinek összehasonlítása.

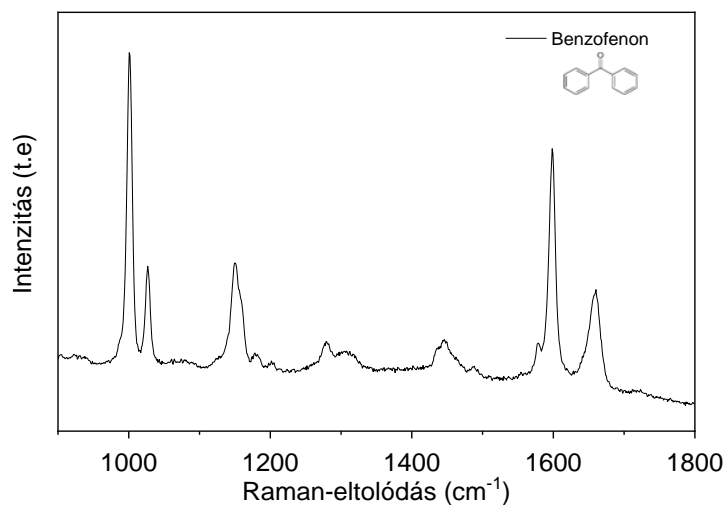
Jellemző	Renishaw 1000	Renishaw inVia
Gerjesztő fényforrás, nm	785 és 488	532, 633 és 785
Detektor	576×20 képpontos CCD	1024×256 képpontos CCD
Mikroszkóp objektívek	5x, 20x, 50x, 100x	5x, 20x, 50x, 100x
Automatikus mintamozgatás felbontása, μm	XY irányban 0,2	XY irányban 0,1 Z irányban 0,02
Optikai rács, 1/mm	1200	1200, 1800, 2400, 3000
Maximális elérhető spektrális felbontás, cm ⁻¹	1,5	0,3*

*A dolgozatban szereplő mérések esetében 0,7 cm⁻¹

A spektrumok megjelenítését a készülékekhez kötött számítógépeken futó *Renishaw WIRE* szoftver megfelelő verziói végzik, ahol lehetőség van az expozíciós idő, a lézerteljesítmény, az integrálási idő, mérési tartomány beállítására.

4.4. A felületerősítés meghatározása

A SERS-mérések során a felületerősített Raman-szórás mértékének meghatározásához modellanyagként benzofenont használtam. Ezt a vegyületet – több más mellett – a szakirodalomban széles körben használják erre a célra [119 - 121]. A benzofenon szerkezetét és Raman-spektrumát a 24. ábra mutatja.



24. ábra: A benzofenon szerkezete és 785 nm-es gerjesztéssel mért Raman-spektruma.

A molekulának 66 normál rezgési módusa van. A Raman-spektrumban látható fontosabb sávokat és azok hozzárendelését a 3. táblázat tartalmazza [122 - 124].

3. táblázat: A benzofenon karakterisztikus Ramán-sávjainak pozíciója és hozzárendelésük.

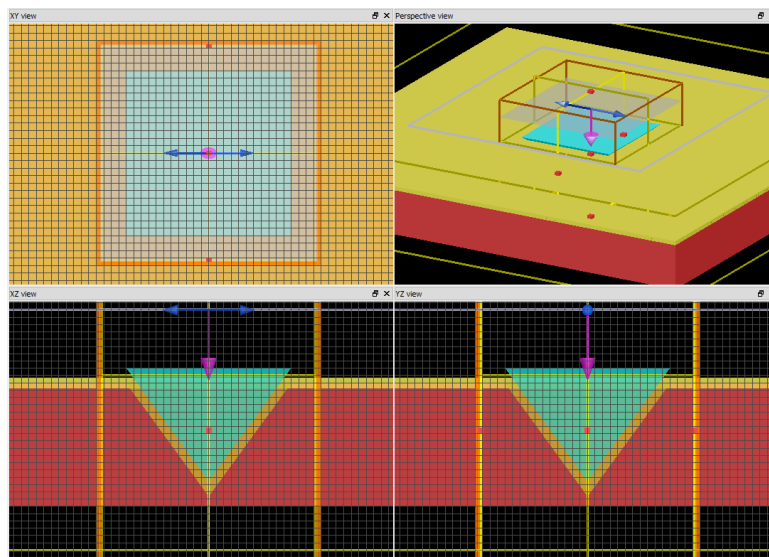
Raman-csúcs pozíciója, cm^{-1}	Rezgés
1000	ν_{CCC}
1031	$\delta_{\text{CCC}} + \delta_{\text{CCC}}$
1150	δ_{CH}
1283	$\delta_{\text{CH}} + \delta_{\text{CC}}$
1600	ν_{CC}
1650	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$

Az erősítési tényező meghatározásához benzofenon 1 mM-os etanolos oldatát használtam. A jobb összehasonlítás érdekében mindig nagyobb mennyiségű oldatot készítettem, amit tíznél is több minta jellemzésére is fel tudtam használni. A Raman-mérésekhez az oldatot a SERS-felületre cseppentettem, majd a megszáradása után kezdtem el a spektrumok rögzítését. Referenciaként mindig a sík aranyrétegre cseppentett oldaton mért spektrumot használtam. A gyakorlatban ez azt jelentette, hogy a SERS-hordozó strukturált része mellett az aranyozott sík szilíciumfelületre is cseppentettem oldatot, és ennek a spektrumát használtam referenciaként a SERS-erősítés meghatározásához. A cseppentést Eppendorf-pipetta segítségével végeztem, hogy a felületre juttatott mennyiség mindig azonos legyen. A gerjesztő folt átmérője a mintán a mikroszkóphoz tartozó 100X nagyítású objektív (NA-értéke 0,9) használatakor, 785 nm-es gerjesztés mellett 1 μm volt. A Raman-berendezés segítségével lehetőség volt a struktúráról kapott optikai mikroszkópos felvétel és a lézerfolt elhelyezkedésének együttes megjelenítésére, így a gerjesztő nyalábot mindig az inverz struktúra közepére tudtam beállítani. A lézer teljesítményét a beépített szűrőszűrők segítségével csökkentettem, hogy a SERS-spektrumok esetében ne telítődjön a detektor. A mintára érkező teljesítmény a normál Raman (referenciamérés) esetében is ugyanez volt, ahogy az integrálási idő is az egyes méréseknél.

4.5. Modellezés

Ebben a részben röviden összefoglaltam a modellezési eljárást és a paraméterek beállításait. Az elektromos térerősségnek egy síkhullámmal való kölcsönhatás eredményeként

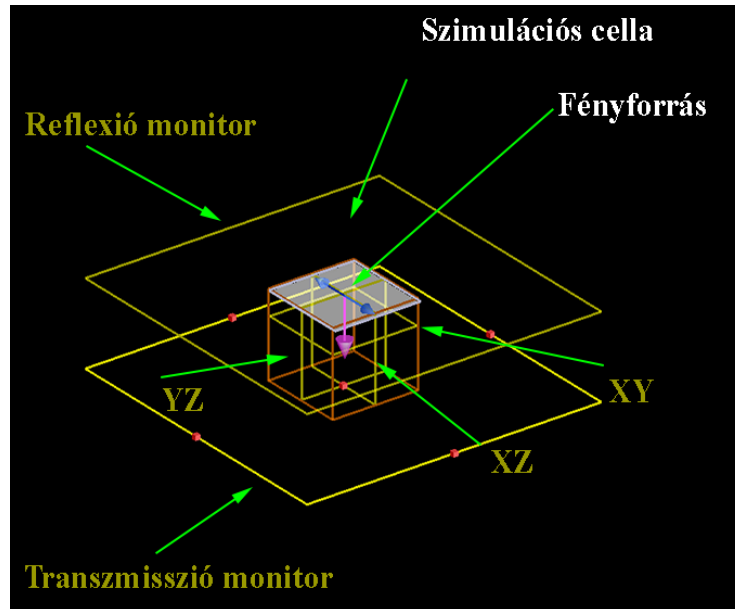
kapott eloszlását különböző SERS-felületek – beleértve a perforált és a csapdázott arany nanogömböket tartalmazó szerkezeteket is – a Lumerical FDTD Solutions v.8.15.736 szoftverrel modelleztem. Mivel az általam vizsgált SERS-felületeket üregek mátrixa alkotja, ennek modellezésére a felülettel párhuzamos irányokban periodikus határfeltételeket használtam. Merőleges irányban, a különböző anyagok alkotta rétegek közötti határokon az impedanciák illesztéséhez tökéletesen illeszkedő réteg (PML) határfeltételeket alkalmaztam. A modell felépítését az alábbiakban a $2,2 \times 2,2 \mu\text{m}$ inverz piramis példáján szeretném bemutatni. Ebben az esetben kiindulásként a fotolitográfiával előállított SERS-felület SEM- képeiből származó méretadatokat használtam. Ezek alapján alkottam meg az inverz piramis geometriáját, hordozó anyagként a szilíciumot beállítva. Az így kapott felületre újabb, immár aranyból készült réteget illesztettem, melynek vastagságát 150 nm-esre állítottam be. Mivel a SEM-képekből az üregek egymástól való távolsága is meghatározható volt, ezeknek megfelelően határoztam meg a cella méreteit és a periodikus határfeltételeket (25. ábra).



25. ábra: A $2,2 \times 2,2 \mu\text{m}$ alapú inverz piramis alkotta SERS-hordozó FDTD-szimulációhoz épített modellje.

A modellben használt alapanyagok – a hordozó esetében a szilícium és az aranyréteg – optikai paramétereinek és állandóinak megadásához a [81, 125] forrásokból származó, a szoftver által tárolt paramétereket használtam.

A térerősség ábrázolásához a mintában három monitorsíkot helyeztem el: kettőt a cella szimmetriatengelyei mentén, valamint egyet a felülettel párhuzamosan. További 2 monitor került elhelyezésre, melyek a geometriának megfelelően a visszavert és az átjutó térerősség rögzítésére szolgáltak (26. ábra).



26. ábra: A térerősség-eloszlás mérésére használt monitorsíkok elhelyezkedése.

A modellnél alkalmazott paramétereket több szempontból is validáltam. A PML-feltételek beállításakor fontos paraméter a rétegek száma, amit a számítási teljesítmény optimalizálása érdekében célszerű a modellezés eredményeit még nem befolyásoló legkisebb értékre állítani. A szimulációs cellában elhelyezett időmonitor segítségével megvizsgáltam, mennyi idő alatt cseng le az elektromágneses tér. Ez a modell esetében már 100 fs után megtörténik. Megvizsgáltam azt is, hogy a szimulációs térfogat méretének Z-irányban történő csökkentése mennyire van hatással a modellezés eredményeire – ez a paraméter szintén a számítási kapacitás optimalizálása szempontjából fontos. A térháló illesztése a szoftverben található algoritmus szerint történt, 3-as pontossággal.

5. EREDMÉNYEK

Ez a fejezet a kutatómunkám során elért eredményeket tartalmazza. Az első rész különböző morfológiájú periodikus SERS-felületek erősítési jellemzőit mutatja be. Ezt követi a mikroszkopikus objektumok csapdázására alkalmas hordozó fejlesztésének és SERS-karakterisztikáinak ismertetése. Az utolsó rész az aranyfelületű inverz gúlába helyezett arany nanögömbökön megfigyelhető óriás SERS-erősítéssel foglalkozik.

5.1. Különböző morfológiájú SERS-felületek összehasonlító vizsgálata

A mikroméretű objektumok csapdázására alkalmas üregek különböző geometriákkal rendelkezhetnek. Keresztmetszetük lehet négyzet, téglalap, kör stb. alakú. Mikrogömbök felületének SERS-mérésére a megfelelő méretű, félgömb alakú üreg biztosítja a legnagyobb érintkező felületet, és ugyanez igaz a sejtekre is. A jó SERS-felületeknél viszont fontos paraméter a görbület és annak változása, ezért alkalmaznak például nanoérdességgel és/vagy éles éllel rendelkező felületeket. A két követelmény közötti optimum megtalálása érdekében célszerű megvizsgálni, mennyire változtatja meg a SERS-erősítési jellemzőket a hordozó méreteinek és különösen a morfológiájának módosítása. Ennek céljából a fotolitográfia és az izotrop/anizotrop marás nyújtotta mintakészítési lehetőségeket felhasználva SERS-hordozókat készítettünk, amelyeken kísérleti SERS-méréseket és modellszámításokat is végeztem.

Az általam vizsgált SERS-hordozók 3 hüvelykes Si-szeleten készültek, egy-egy SERS-chip mérete 10×10 mm volt, amiből 32 fért el egy szeleten. Egy chipen 2, egyenként $1500 \times 1500 \mu\text{m}^2$ területű aktív tartomány volt, amelyeken 250 000 inverz periodikus mintázat volt elhelyezve.

A mintakészítés során 1 mikronos és 2 mikronos alapéllal rendelkező négyzetek mátrixából terveztünk fotolitográfias maszkot szilíciumhordozóra, majd azokat izotrop, anizotrop és kevert marásnak vetettük alá. A 27. ábra az így készült és már arannyal bevont minták SEM-képeit mutatja. Jól látható, hogy mindegyik esetben sikerült kialakítani az inverz struktúrát, ugyanakkor az izotrop marást is tartalmazó kezeléseknél nem sikerült megőrizni a maszkban megadott méreteket.

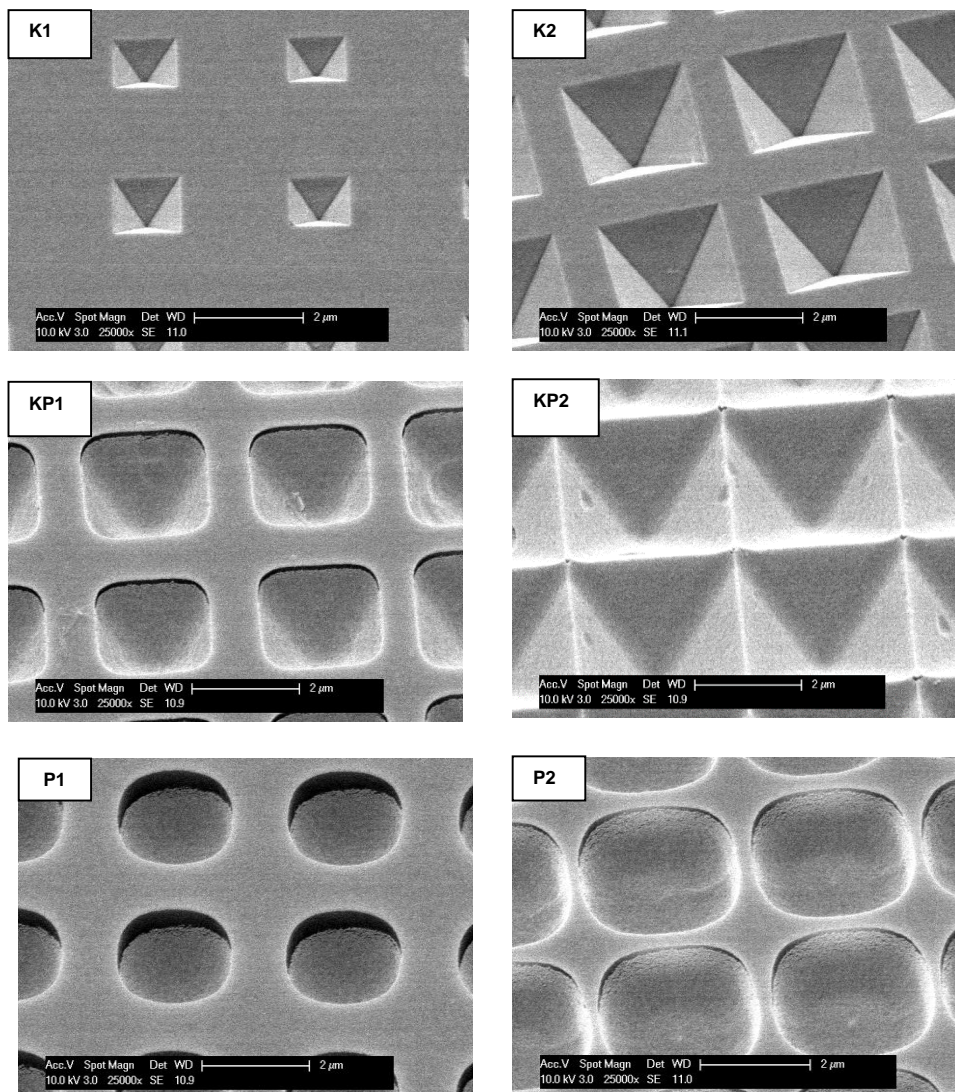
Az alábbiakban a K betűvel jelölt minták tisztán anizotrop marással készültek; a P betű a tisztán izotrop marással előállított mintákat jelöli; míg a KP kóddal jelölt minták az anizotrop és izotrop marások együttes alkalmazásával készültek. A betűk utáni szám pedig a litográfias maszk méretére utal.

Az anizotrop marással készült K1 és K2 mintáknál az inverz piramisok jól meghatározott éllel rendelkeznek. A K2 minta esetében az egyes üregek azonos méretűek (az alap mérete $\sim 2,2 \mu\text{m}$), míg a K1 esetében eltérések figyelhetők meg, az egyik piramis alapéle $\sim 0,9-1,1 \mu\text{m}$ között változik. Mindez jól mutatja az általunk alkalmazott fotolitográfias technika korlátait (a K1 minta esetében tapasztalt marási hibákat lásd később).

Az izotrop marással előállított P1 és P2 mintáknál a kezelés mindkét mintánál a szilíciumfelület síkjában kerek üregeket eredményezett. Az üregek alapjának átmérője a P1 és a P2 minta esetében is jelentősen meghaladja az eredeti maszkét, X, Y és az átlók irányában

rendre $\sim 2,1 \mu\text{m}$ és $\sim 2,9 \mu\text{m}$. A SEM-képeken az üregek belsejében a várakozásoknak megfelelően nem figyelhetők meg éles élek.

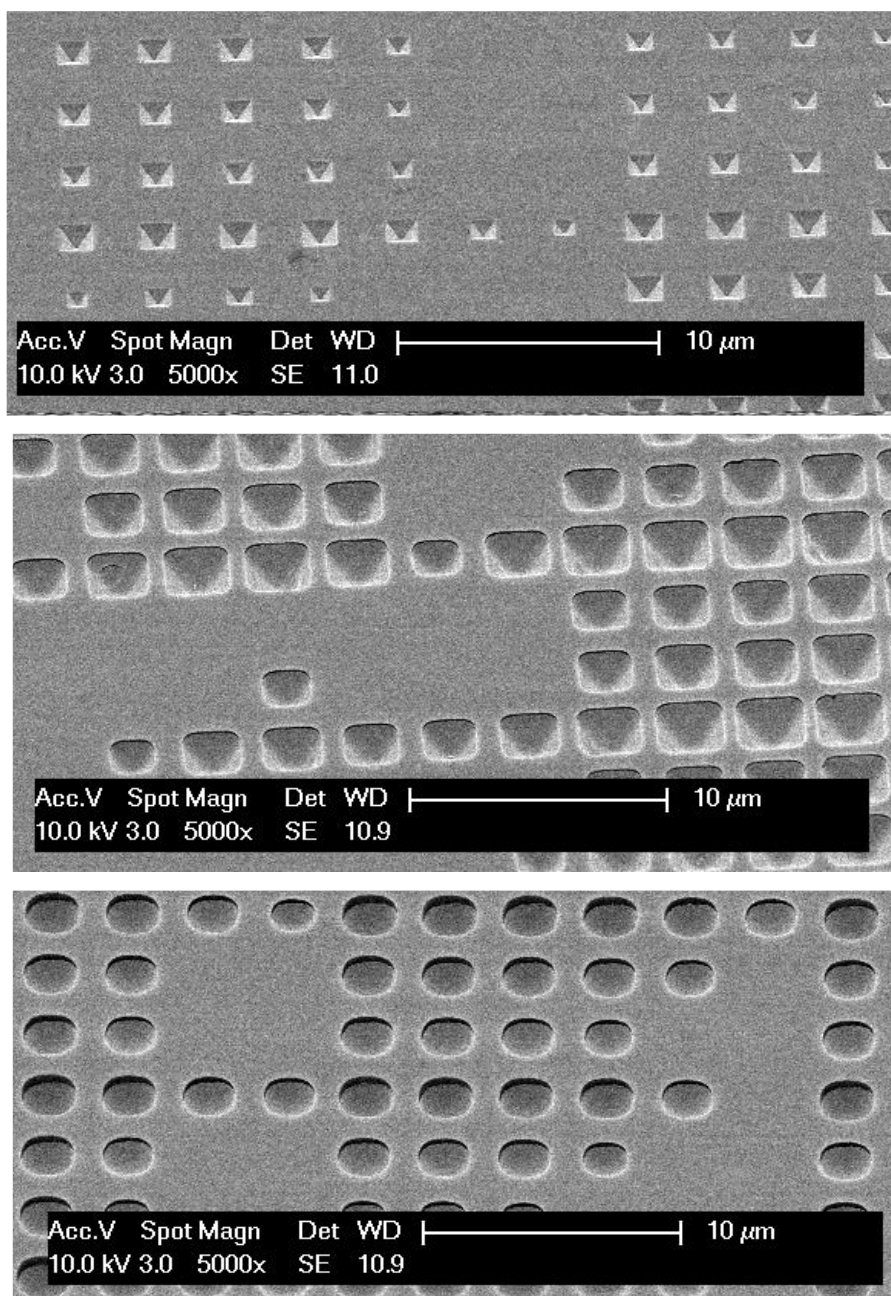
A kevert marással készült KP1 és KP2 minták morfológiáján az izotrop és az anizotrop marás jellegzetességei is felismerhetők. A felület síkjában az üregek alapjának az alakja a KP1 minta esetében a sarkokban kerekített négyzet alakú. Itt is megfigyelhető, hogy az egyes üregek nem teljesen azonos méretűek, az alapél mérete $\sim 2,1 \mu\text{m}$ és $\sim 2,3 \mu\text{m}$ között változik. Az alapél mérete jelentősen megnőtt a KP2 minta esetében is, a szomszédos üregek teljesen összenőttek. Az üregek belsejében felismerhetők a piramis élei, de a K1, K2 mintákhoz hasonló éles belső élek nem láthatók.



27. ábra: $1 \mu\text{m}$ (bal oldali oszlop) és $2 \mu\text{m}$ (jobb oldali oszlop) fotolitográfias maszkokkal készült, izotrop (K1 és K2) izotrop+anizotrop (KP1 és KP2) és anizotrop (P1 és P2) marással szilíciumban kialakított struktúrák SEM-képei.

Érdeemes néhány szót ejteni az 1 μm mintáknál tapasztalt marási hibákról. Amint az az alábbi ábrán látható, a maszkban található egyes üregeknél marási hibák jelennek meg, és nem alakul ki üreg a SERS-felületen, aminek oka lehet, hogy a maszk előhívása nem volt megfelelő, vagy a kémiai folyamat nem indult meg, és a hordozó hibás.

A 28. ábra a K1, KP1 és P1 mintákról készült SEM felvételeket hivatott bemutatni egy olyan területen, ahol jól megfigyelhetőek olyan helyek, ahol nem sikerült a marás, valamint

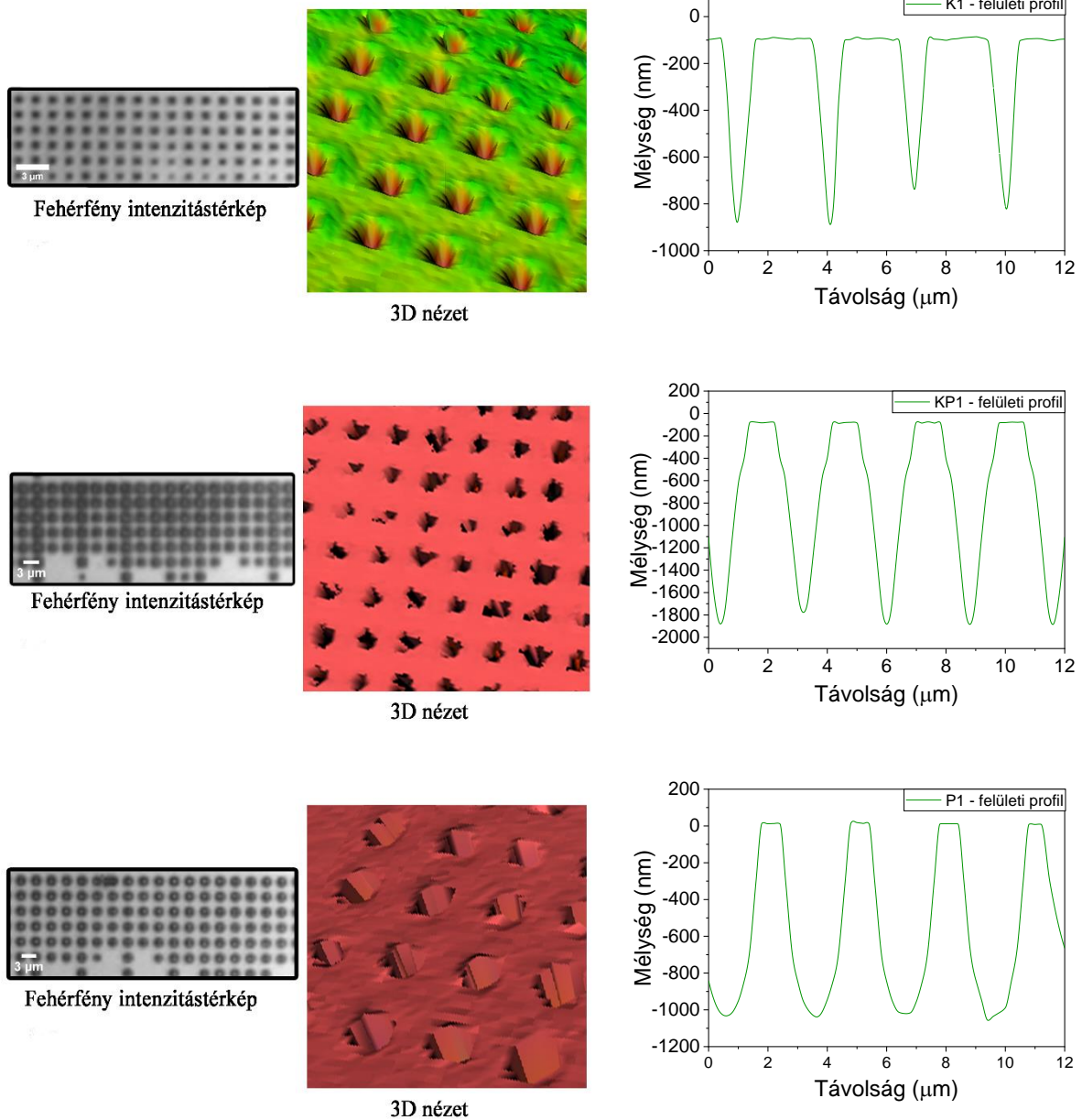


28. ábra: A K1, KP1 és P1 mintákról készült SEM felvétel 5000X nagyítás mellett. A felületen előforduló marási hibák és a struktúrák méretbeli szórása is látható.

az egyes mintáknál tapasztalható méretbeli eltérés. A K2, KP2, P2 minták esetében nem volt megfigyelhető az egyes méretek jelentős szórása.

A SERS-hordozók üregeinek morfológiáját fehérfényű interferometriával vizsgáltam. Bár a módszer mikrométer körüli laterális felbontása nem sokkal több, mint az üregek laterális mérete, a szoftver beállításainak finomhangolásával sikerült értékelhető adatokat kapni a mintákról, melyek különösen az üregek belsejére vonatkozóan voltak hasznosak (a hordozó felületéről a SEM-képek részletes információkat adtak). A 29. és 30. ábrákon az egyes SERS-hordozókról a fehérfényű interferométerrel készített optikai intenzitástérkép, az interferogramokból meghatározott háromdimenziós felületi topológia, valamint a néhány szomszédos üreg középpontján áthaladó felületi profil láthatók.

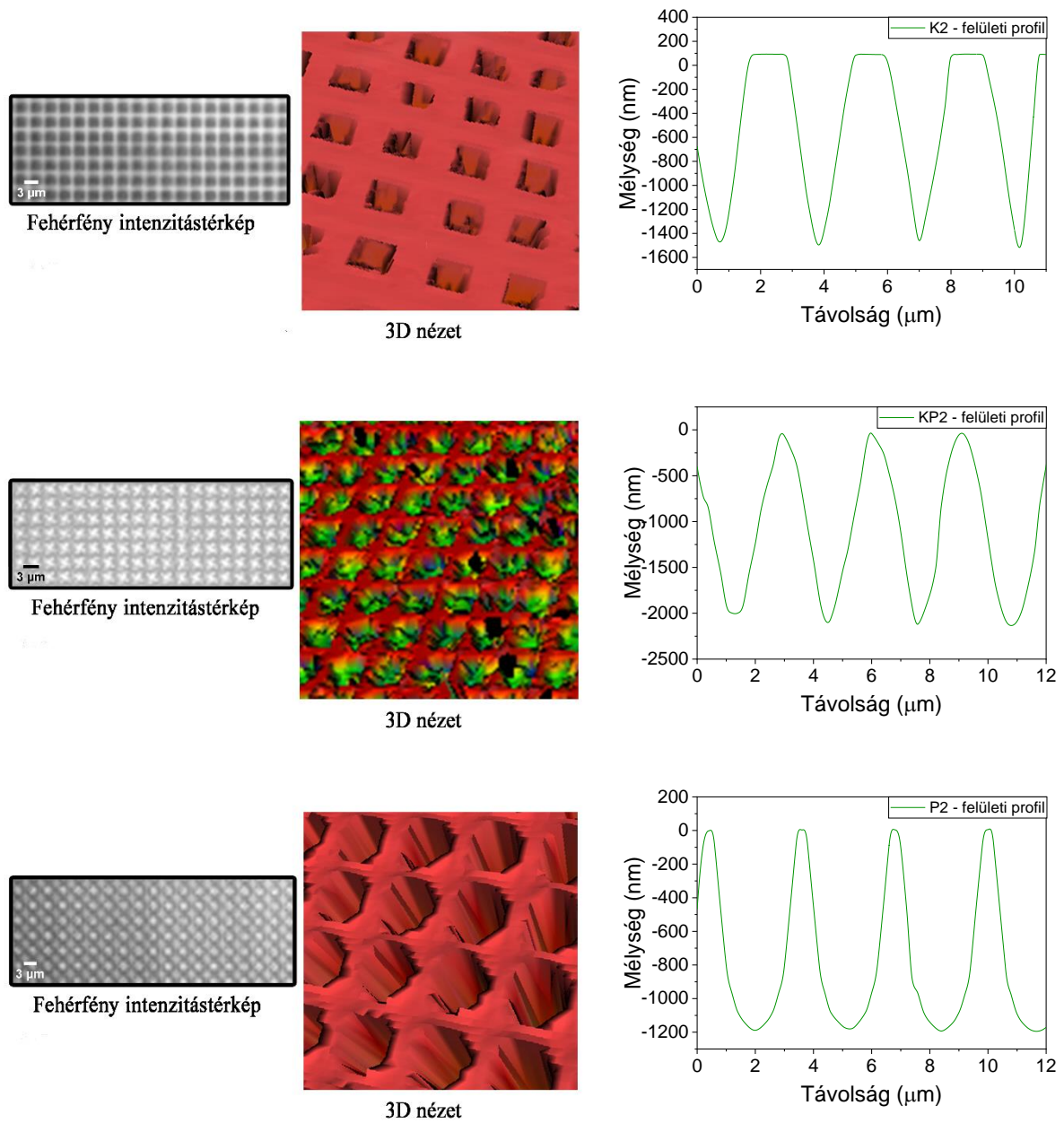
A 29. ábra intenzitástérképein az $1 \times 1 \mu\text{m}$ alapélel rendelkező négyzetek alkotta maszkkal készült mindegyik minta felületén periodikus struktúrák figyelhetők meg. Ezek a felületi topológiát mutató képeken is felismerhetők, itt azonban a berendezés laterális felbontásának korlátai miatt műtermékek is előfordulnak (különösen a KP1 mintánál). A K1, KP1 és P1 minták felületi profiljai összhangban vannak az üregek felületére vonatkozóan a SEM-képek alapján levont következtetésekkel. A K1 minta esetében az üregek mélysége $0,7\text{-}0,9 \mu\text{m}$ között változik, nagy a szórás az inverz piramisok méreteinél, ami jól összecseng az alapélek méreteinek a SEM-képeken megfigyelhető eltéréseivel. A kevert marással készült KP1 minta esetében az üregek mélysége $1,7\text{-}1,9 \mu\text{m}$ között változik (a SEM-képek alapján az alapélek mérete is jóval nagyobb volt, mint a K1 mintáé). Mindegyik üregnél egy törés figyelhető meg a profilokban $0,4\text{-}0,5 \mu\text{m}$ mélységben. Az addig ívelt profil jellege megváltozik. Végül a P1 mintánál az üregek mélysége $1,0\text{-}1,1 \mu\text{m}$, és annak profilja jól mutatja az izotrop marás miatti félgömböses alakot.



29. ábra: A K1, KP1 és P1 minták fehérfényű interferométerrel készített intenzitástérképe, az interferogramokból meghatározott háromdimenziós felületi topológia, valamint a néhány szomszédos üreg középpontján áthaladó felületi profil.

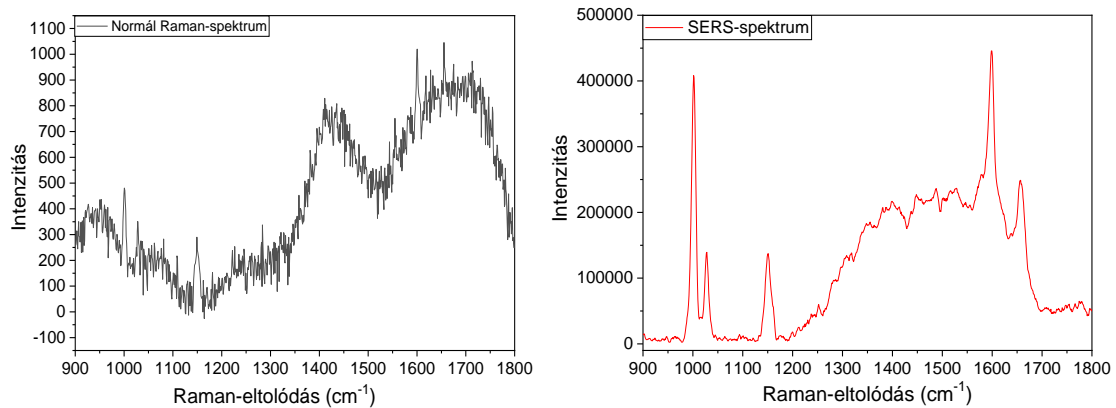
A K2, KP2 és P2 mintákon végzett hasonló mérések eredményeit a 30. ábra mutatja. A K1 mintánál az üregek mélysége 1,5 μm körüli, az érték szórása jóval kisebb, mint a K2 minta esetében. A kevert marással készült KP2 mintánál a profil jól mutatja a marásnak a SEM-képen is látott eredményét, azaz az üregek közötti „hézagok” szinte teljes eltűnését. Ebben az esetben a mélység 2,0-2,1 μm körüli, és a KP1 mintához hasonlóan és a profilban itt is megfigyelhetők

szabálytalanságok, mintha az izotrop és az anizotrop marás is intenzívebb lett volna az üregek bizonyos részein. A P2 mintánál a mélység 1,2 μm körüli, az üregek alakja hasonló a P1 mintáéhoz.



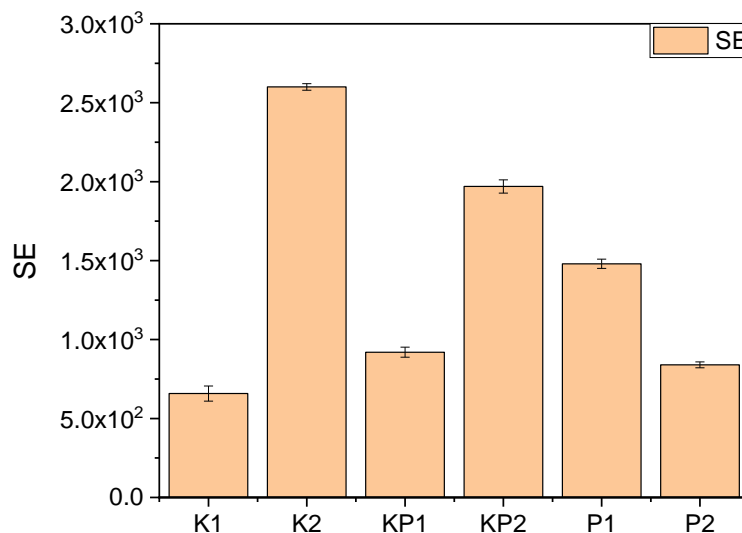
30. ábra: A K2, KP2 és P2 minták fehérfényű interferométerrel készített intenzitástérképe, az interferogramokból meghatározott háromdimenziós felületi topológia, valamint a néhány szomszédos üreg középpontján áthaladó felületi profil.

A benzofenon modellanyag K1 mintán mért normál Raman- SERS spektrumát a 31. ábra mutatja. A molekula karakterisztikus Raman-sávjai mindkét spektrumban megfigyelhetők, viszont a normál Raman spektrum (a hordozó azon részén, ahol nem lett kialakítva inverz struktúra) esetében jobb jel/zaj aránnyal és látható az is, hogy a SERS-spektrumban a sávok intenzitása jóval nagyobb, mint a normál Raman-spektrumban.



31. ábra: A K1 mintán 785 nm-es gerjesztéssel mért normál Raman- és SERS-spektrum.

A SERS-erősítési tényezőt az 1000 cm^{-1} körüli csúcsra határoztam meg. Az egyes mintákra kapott értékeket a 32. ábra mutatja.



32. ábra: Az anizotrop, kevert és izotrop marással készített minták SERS-erősítési tényezői.

Az ábrán szereplő értékek a korábban bemutatott SERS-erősítési tényezők közül a NEF normál erősítési tényezőnek felelnek meg, hiszen a normál Raman- és a SERS-spektrum rögzítése is ugyanazzal az oldattal történt. Van ugyanakkor egy tényező, ami jelentősen befolyásolja a kapott adatokat, és amit nem lehet számszerűsíteni: ez a felületi geometria hatása.

A referenciaspektrum rögzítése arannyal bevont sík szilíciumfelületen történt, a SERS-mérés pedig arannyal bevont szilícium üregekben. A SERS-erősítés pontos meghatározásához azonos felületi borítottságot kellene elérni, az üregekben viszont biztosan nagyobb a benzofenon mennyisége, mint a síkfelületen. Bár az arany oldat általi nedvesítése a két esetben azonos, a száradási folyamat más.

Az oldatok síkfelületen szétterülő cseppjeinek párolgása kétféle mechanizmus szerint történhet [126], amit számos tényező, például a nedvesítés vagy a hőmérséklet is befolyásol. Konstans sugár esetén a csepp átmérője a felületen nem változik, hanem csak a vastagsága csökken. A beszáradás után az oldott anyag jellegzetes gyűrű alakban rakódik le a felületen. Konstans nedvesítési szög esetén a csepp átmérője és vastagsága úgy csökken a párolgás során, hogy a kontaktszög nem változik. Ekkor a csepp „összezsugorodik” és a beszáradás után az oldott anyag kis területen rakódik le.

Saját kísérleteim során azt tapasztaltam, hogy a benzofenon etanos oldata az aranyfelületen konstans nedvesítési szög mechanizmus szerint párolog, azaz az oldott anyag egy kisebb területen szárad be végül. Könnyen belátható, hogy emiatt az üregekben az anyag jóval vastagabb rétege alakul ki, mint a síkfelületen (lényegében ugyanez történik a másik párolgási mechanizmus esetén is). Bár SERS-erősítés ennek a beszáradt rétegnek csak az aranyfelület közelében található nagyon vékony rétegén történik, normál Raman-szórás révén az üregben található többi benzofenon is hozzájárul a mért SERS- (pontosabban SERS+Raman) intenzitáshoz. Emiatt az ábrán megadott *SE* SERS-erősítési tényezők az

$$SE = \frac{I_{SERS} + I_{RSC}}{I_{RSS}} \quad (42)$$

intenzitásarányt tükrözik, ahol I_{SERS} a SERS-intenzitás, I_{RSC} az üregben, I_{RSS} pedig a síkfelületen mért normál Raman-intenzitás. Az I_{RSC} csökkenti a SERS-erősítés mértékét és eredményezi a bemutatott, relatíve kis értékeket. Mivel ennek értéke nem ismert és nehezen meghatározható, a továbbiakban a fenti *SE*-értéket, mint relatív felületerősítési tényezőt használtam a minták összehasonlító jellemzésére.

A 32. ábrán látható, hogy az 1 μm alappal készült K1 minta rendelkezik a legkisebb *SE*-értékkel. Ezt követi a P2, KP1 és P1 minta. A legnagyobb SERS-erősítést a KP2 és K2 mintáknál mértem.

A $2 \times 2 \mu\text{m}$ minták esetében a jól meghatározott éllel rendelkező K2 minta a legjobb, míg az inverz ellipszoid alakú üregekkel rendelkező P2 minta a legrosszabb, a kerekített élű KP2 pedig a kettő között helyezkedik el. Ez azt mutatja, hogy a felületi görbület változása kedvez a SERS-erősítésnek. Ezt erősíti az is, hogy a K2-nél jóval nagyobb méretű, tehát nagyobb felülettel rendelkező KP2 minta SE-értéke kisebb, mint a K2-é.

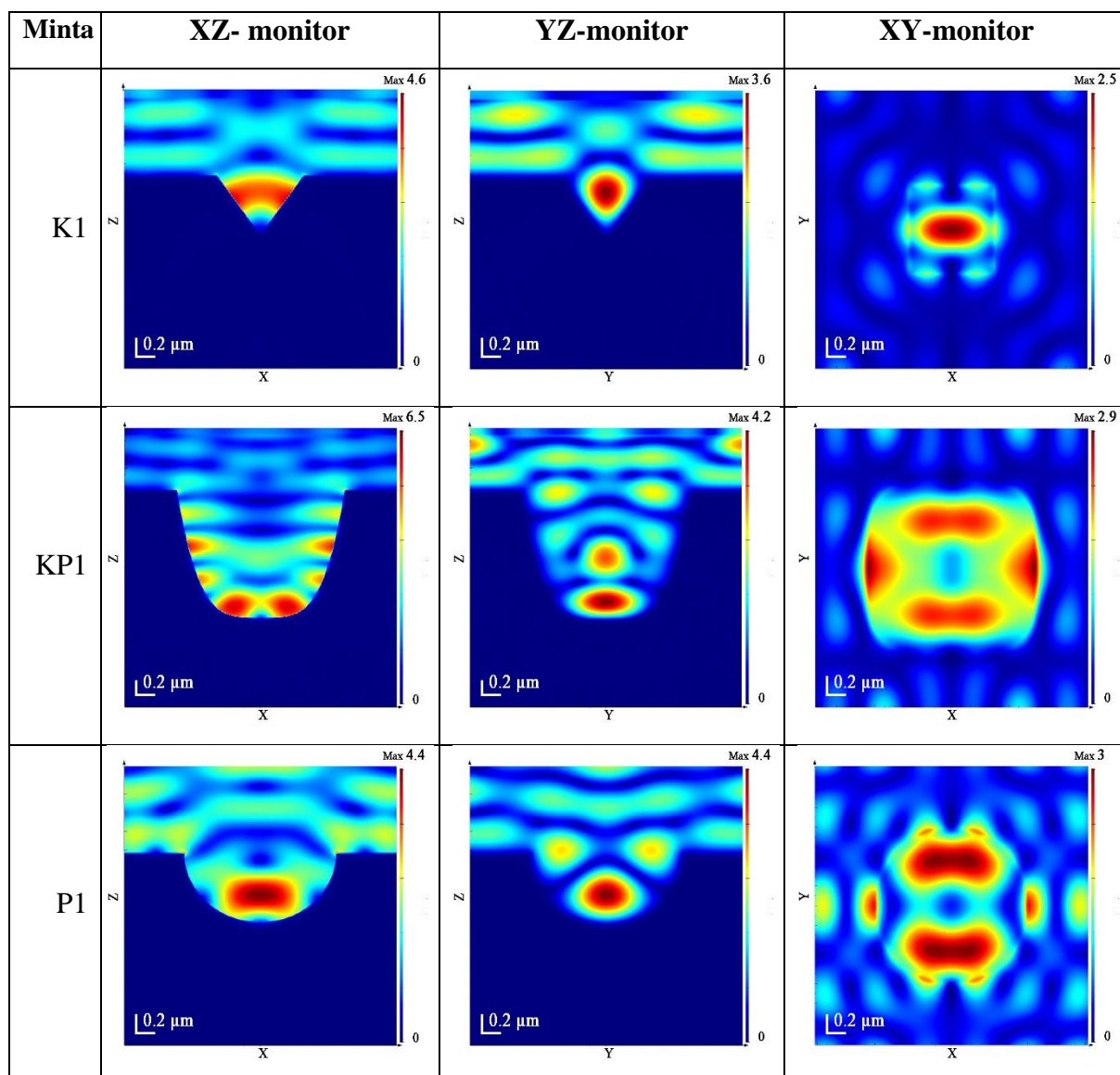
Ugyanez a tendencia nem jelentkezik az $1 \mu\text{m}$ mintáknál, de ott a K1-nél eleve nem volt megfelelő minőségű a marás, a P1 mérete pedig jóval nagyobb a K1-nél.

Az üregek alkotta minták SERS-erősítési mechanizmusának alaposabb megértése érdekében a SEM-képekről és fehérfényű interferometriás adatokból kapott méretekkel reprodukáltam a hordozók felületét, és azokon FDTD-szimulációval meghatároztam a térerősség eloszlását.

A 33. ábrán láthatóak az így kapott térerősség-eloszlások. Az ábrázolt monitorsíkok az üregek X- és Y-irányú szimmetriasíkjaiban (az ábrákon rendre XZ- és YZ-monitorok), valamint a hordozó felülete fölött 25 nm távolságban (az ábrákon XY-monitor) helyezkedtek el. Megjegyzendő, hogy mindegyik ábrához relatív intenzitásskála tartozik, amelyen a sötétvörös színhez az adott eloszlási térkép legnagyobb, a sötétkék színhez pedig a legkisebb értéke tartozik.

A 33. ábra az $1 \mu\text{m}$ alappal készített minták méretei alapján felépített geometriák intenzitáseloszlását mutatja. Az anizotrop marással kapott, inverz piramis alakú szerkezet esetében az intenzitás maximuma az üreg X-irányú szimmetriasíkja mentén, azaz a beeső nyaláb polarizációjával párhuzamosan elnyújtva oszlik el.

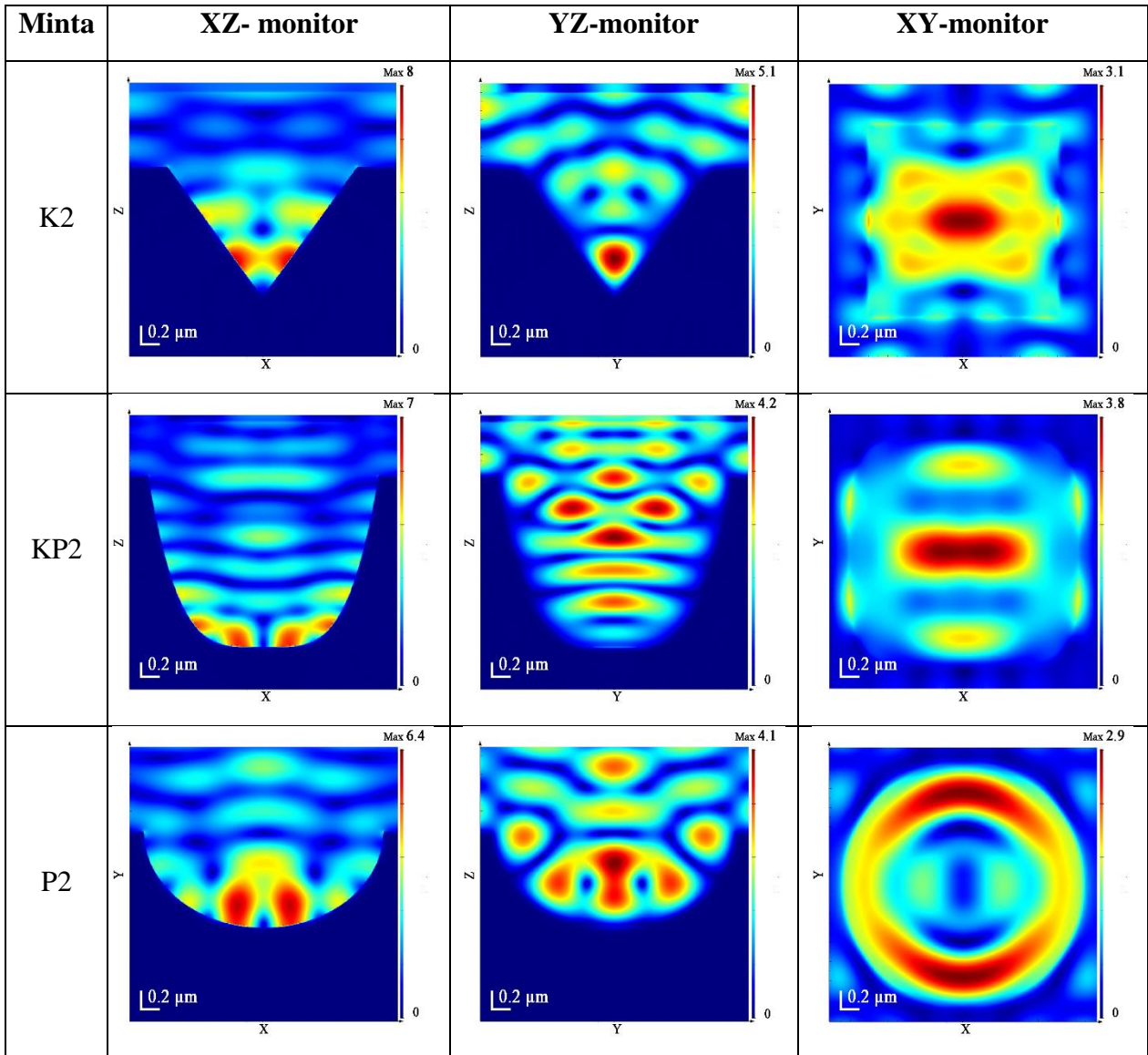
A legnagyobb értéke az üreg középső részére koncentrálódik. Az intenzitáseloszlás az inverz ellipszoid alakú P1 minta esetében is elnyújtott a polarizációs tengely mentén, és a maximuma szintén az üreg közepére lokalizálódik.



33. ábra: Az elektromágneses tér intenzitáseloszlása a K1, KP1 és P1 minták méretei alapján készült modellgeometriák polikromatikus elektromágneses síkhullámmal való kölcsönhatása során.

A KP1 minta jóval összetettebb intenzitáseloszlási képet mutat. A legmagasabb intenzitás az üreg alsó részén összpontosul, de hotspotok figyelhetők meg az oldalakon is, melyek közül az X-irányban átellenesek az intenzívebbek.

A $2 \times 2 \mu\text{m}$ mintákon kapott intenzitáseloszlásokat a 34. ábra mutatja. Az intenzitás-eloszlási képek – többek között a nagyobb geometriai méretek miatt – jóval összetettebbek.

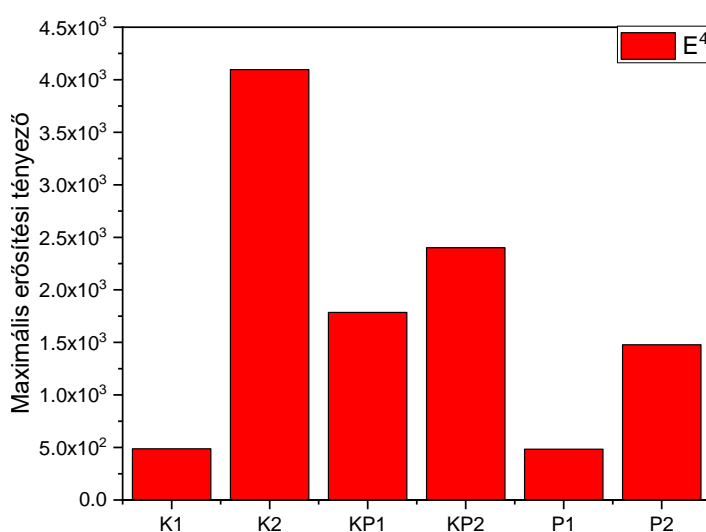


34. ábra: Az elektromágneses tér intenzitáseloszlása a K2, KP2 és P2 minták méretei alapján készült modellgeometriák polikromatikus elektromágneses síkhullámmal való kölcsönhatása során.

A K2 mintánál a maximum itt is a polarizációval párhuzamos irányban nyúlik el, és maximuma az üreg alsó részére összpontosul. Az üreg mélység szerinti felső kétharmadában jóval kisebb intenzitások figyelhetők meg. Különösen érdekesek a P2 minta eredményei, ahol az XY-monitornál gyűrű alakú eloszlás figyelhető meg. Emellett itt is az üreg alsó részében figyelhetők meg maximumok. A KP2 mintánál a hotspotok eloszlása összetett, igazán nagy értékek az XY-monitor síkjában, az üreg középső részén figyelhetők meg.

A különböző modelleken kapott maximális számított erősítési tényezőket a 35. ábra mutatja. Látható, hogy a legnagyobb érték a K2 mintához tartozik, ezt követi a KP2, majd a KP1 minta. Legkisebb értékekkel a K1 és P1 minták rendelkeznek.

A K2 és KP2 mintákra kapott legmagasabb értékek jó összhangban vannak a kísérletileg mért adatokkal (lásd: 32. és 35. ábra), akárcsak a K1 mintára kapott minimális értékek. Hasonló módon, a 2 μm mintáknál is teljesül a $K2 > KP2 > P2$ összefüggés, míg az 1 \times 1 μm mintákra nem.

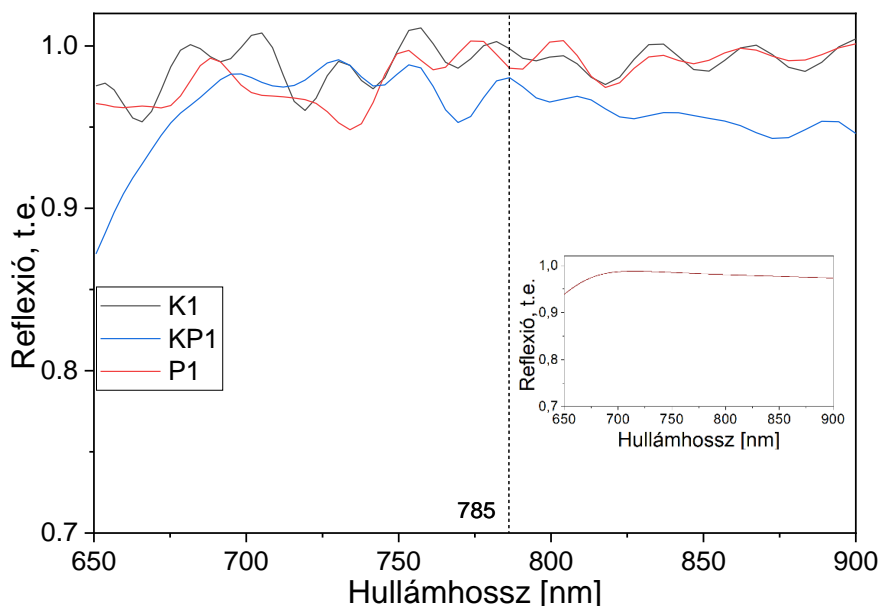


35. ábra: Az FDTD- szimulációkból az egyes modellekre kapott maximális erősítési faktorok.

A modellezéssel kapott és a mért eredmények összevetése szempontjából nem mindegy, hogy kisebb térerősség oszlik meg egy nagyobb, vagy nagyobb térerősség koncentrálódik egy kisebb térfogatban, mivel a normál Raman- és a SERS-intenzitás szempontjából is fontos a gerjesztett molekulák száma. Ugyanakkor, bár az inverz üregekben kiülepedett anyag mennyiségét nem vizsgáltam direkt módon, a mérésekhez használt oldat koncentrációja kicsi volt, és a mérések során az optikai mikroszkóp alatt nem tapasztaltam az üregek feltöltődését. Ennek figyelembevételével viszont elmondható, hogy csak az üregek alját és oldalfalának egy részét borította a mérendő anyag. A modellezés alapján ide lokalizálódnak a legintenzívebb hotspotok is, ami erősíti a térerősség maximumának és a SERS-erősítésnek a korrelációját. Emellett a szakirodalomban is elfogadott a SERS-erősítésért felelős hotspotokat a maximális térerősség alapján meghatározni, és az elektromos térerősség alapján számított $|E^4|$ erősítési tényezővel összevetni a kísérletileg mért SERS-erősítést [127 - 129].

A téreloszlás elemzése és az erősítési faktor számítása mellett a szimuláció lehetővé tette a reflexiós spektrum meghatározását is. A SERS-hordozók plazmonikus jellemzői reflexiós

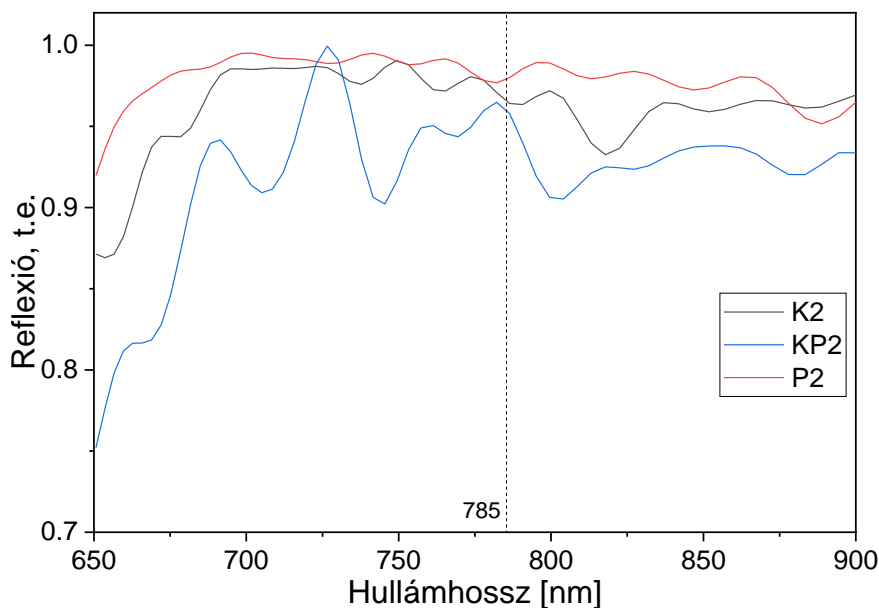
spektrumokra gyakorolt hatásának tanulmányozásához sík aranyfelület reflexióját is modelleztem, majd azt használtam referenciaként a SERS-hordozók reflexiójának meghatározásához. A 36. és 37. ábrák az 1×1 és 2×2 μm mintákra kapott adatokat mutatják. Az ábrákat nézve a legszembetűnőbb dolog a reflexiós görbék fluktuálása a hullámhosszal. A sík aranyfelület reflexiós görbéje ebben a hullámhossz-tartományban lassan, de folytonosan csökkenve változik (lásd a betétet a 36. ábrán), és abban semmilyen fluktuáció nem figyelhető meg. A reflexió változásainak oka a struktúrák plazmonjellemzőivel hozható összefüggésbe.



36. ábra: A K1, KP1 és P1 minták modellezett reflexiós spektruma. A betét a sík aranyfelület reflexióját mutatja.

A reflexiós görbék összehasonlítása azt mutatja, hogy egyrészt a felületek több kisebb plazmonrezonancia-hullámhosszal rendelkeznek (plazmonrezonancia esetén megnő az abszorpció, a reflexió értelemszerűen csökken).

Látható az is, hogy az 1×1 μm mintáknál a reflexió változása kisebb mértékű, mint a 2×2 μm mintákban. A hat minta közül a legnagyobb reflexiócsökkenést a KP2 minta mutatja, ezt követi a K2. Bár a sorrend más (a KP2 jobb, mint a K2, mivel összességében ennek az üregnek a legnagyobb a térfogata), ez jól összecseng a mért és számított SERS-erősítésekkel. A reflexiós minimumok 15-20 nm-es tartományokra terjednek ki, ami azt jelzi, hogy a felületek SERS-erősítése erősen hullámhosszfüggő lesz.



37. ábra: A K2, KP2 és P2 minták modellezett reflexiós spektruma.

Emellett a különböző minták reflexiós minimumai nem azonos hullámhosszaknál jelentkeznek, így könnyen előfordulhat, hogy bizonyos hullámszámtartományba eső Raman-csúcsokat egy általánosan rosszabb plazmonikus jellemzőkkel bíró minta fog jobban erősíteni.

Összességében elmondható, hogy a fotolitográfiával, izotrop és anizotrop marással, valamint ezek kombinálásával szilíciumban előállított periodikus inverz struktúrák közül az éles éllel rendelkező $2 \times 2 \mu\text{m}$ szerkezet mutatta a legjobb SERS-erősítést, amitől nem maradt el jelentősen a lekerített élű üregekkel rendelkező minta. Az FDTD-modellezéssel kapott téreloszlások elemzése alapján elmondható, hogy a SERS szempontjából legjobban teljesítő mintákban a térerősség maximuma az üreg alsó részére koncentrált. A modellezés azt is megmutatta, hogy a hordozók SERS-erősítése hullámszámfüggő.

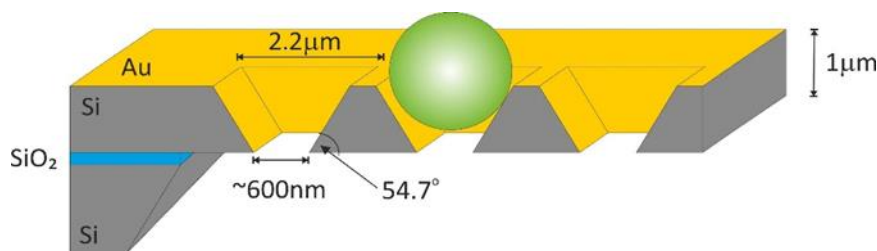
5.2. Mikroszkopikus objektumok csapdázására és SERS-vizsgálatára alkalmas perforált hordozók előállítása és jellemzése

Az előző fejezetben vizsgált minták csak korlátozottan alkalmasak mikroobjektumok csapdázására és SERS-vizsgálatára. Különösen az előbbi működik alacsony hatékonysággal, mivel az alulról zárt üregekbe kis hatékonysággal juttathatók be a vizsgálni kívánt objektumok, azok rögzítése pedig még nehezebb feladat. Erre megoldást jelenthet egy átfolyós SERS-hordozó, melynél a méretek jó megválasztásával elérhető, hogy a csapdázni kívánt objektumok bejussanak az üregekbe, kijutni viszont már ne tudjanak onnan. A hordozó két oldalán

alkalmazott nyomáskülönbséggel a minta például egy mikrofluidikai rendszerrel „átszívható” a hordozón, de annak a perforáció méreténél nagyobb komponensei fennakadnak az üregekben, és azokon elvégezhető a SERS-mérés. Munkám során két ilyen hordozót is terveztem és jellemeztem, amelyeket polimer mikrogömbök és vörösvértetek csapdázására és SERS-spektrumainak rögzítésére használtam. Az alábbiakban az ezekkel kapcsolatos eredményeket mutatom be.

5.2.1. SERS-hordozó mikrogömbök csapdázására és jellemzésére

Az általunk megtervezett átfolyásos SERS-hordozó sematikus képét a 38. ábra mutatja. Az előállítási módszer ebben az esetben is litográfia, a hordozó viszont nem szilíciumlapka, hanem egy szilícium-szigetelő (SOI) szendvicsszerkezet. Az üregek kialakítása az előző fejezetben is használt anizotrop marási eljárással történik, itt is precízen kell kontrollálni a marás időtartamát. Amikor a reakció a felületről átér a szigetelőig, az üreg mélysége már nem tud tovább növekedni. Oldalirányban viszont folytatódik a marás (nemcsak az üreg alján, de annak teljes vastagságában), és a szigetelő egyre nagyobb felületéről tűnik el a szilícium. A kémiai reakció időtartamával befolyásolható, hogy a szigetelő felületének mekkora területe váljon szabaddá. A következő lépésben, egy másik marószer alkalmazásával szelektíven eltávolítható a szigetelőréteg, és megmarad a vékony, perforált szilíciumréteg vagy szilíciummembrán. Az előállítás utolsó lépése a SERS-aktivitáshoz szükséges aranyréteg leválasztása az így kapott struktúrára.



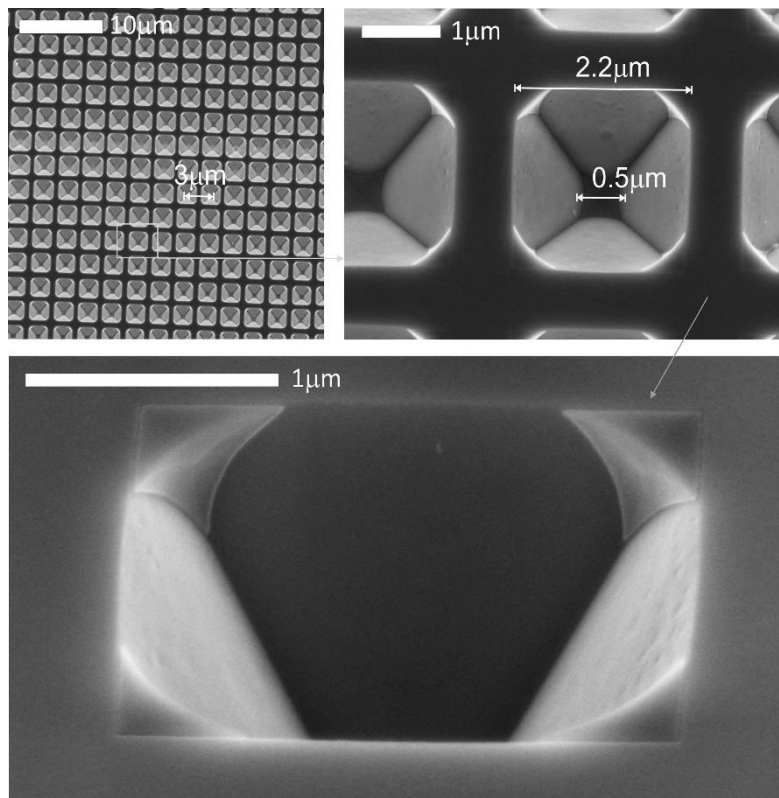
38. ábra: Az átfolyásos SERS-hordozó vázlatos geometriája egy csapdázott mikrogömbbel.

Egy ilyen perforált hordozó csapdázási képességeit a geometriai méretek határozzák meg. Az anizotrop marás jellegzetessége, hogy az üreg oldala $54,7^\circ$ -os szöget zár be a lapka felületével. Ezen változtatni nehezen lehet, mint ahogy a SOI-struktúra szilíciumrétegének 1 μm vastagságán sem. A kettő együttesen meghatározza, milyen lesz a nyílások méretének aránya a SOI felszínén és az alján. Ezt a (43) képlet adja meg:

$$A_B = A_S - 2 \cdot d \cdot \text{tg}(90^\circ - \alpha) \quad (43)$$

ahol A_S és A_B a nyílás mérete a felület tetején és alján, d a SOI-réteg vastagsága, α pedig a felület és az üreg oldala által bezárt szög ($54,7^\circ$). $1\ \mu\text{m}$ vastagság esetén, maszkként egy $2 \times 2\ \mu\text{m}$ alapéllal rendelkező négyzetet használva az alsó, négyzet alakú nyílás alapjának méretére $0,6\ \mu\text{m}$ (38. ábra:).

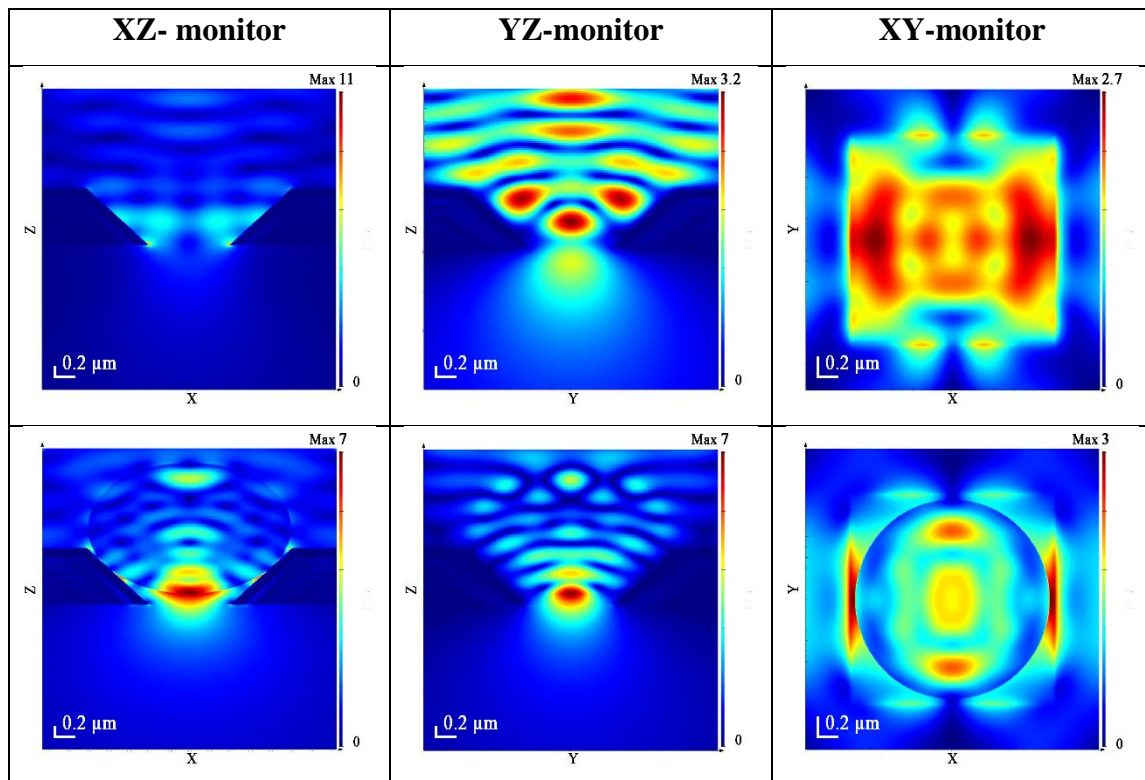
A 39. ábra a fenti méretekkel készült és arannyal már bevont SERS-hordozó SEM-képeit mutatja. Jól megfigyelhető a periodikus, rendezett struktúra. Az alámárás miatt a felületen a négyzet alakú nyílás $2,2 \times 2,2\ \mu\text{m}$ (ami a $150\ \text{nm}$ -es aranybevonat nélkül $2,5 \times 2,5\ \mu\text{m}$ méretű szilíciumszerkezetnek felel meg). A felületen, a sarkokban az aranyréteg miatt lekerekítések figyelhetők meg. Az anizotrop marásnak köszönhetően az üregek sík oldalfelületeit éles élek határolják. Az alsó nyílás mérete $0,5 \times 0,5\ \mu\text{m}$, kisebb, mint a számítás alapján elvárt $0,8 \times 0,8\ \mu\text{m}$, aminek oka feltételezhetően az aranyréteg nagyobb vastagsága az üreg alján. A cellatávolság (a felület periodicitása) $3\ \mu\text{m}$.



39. ábra: A periodikus perforált SERS-hordozóról készült különböző nagyítású SEM-képek az üregek méreteivel.

Az így előállított minta méretadatait felhasználva ennél a struktúránál is modelleztem az elektromos téreloszlást a polikromatikus síkhullámmal való kölcsönhatás során, valamint az elméleti erősítési faktort. A geometriai méreteket leszámítva a számolási paraméterek azonosak voltak az előző fejezetben bemutatott modelleknél használtakkal. A 40. ábra a térerősség

eloszlását mutatja az XZ-, YZ- és XY monitorok síkjában. Megjegyzendő, hogy mindegyik ábrához relatív intenzitásskála tartozik, amelyen a sötétvörös színhez az adott eloszlási térkép legnagyobb, a sötétkék színhez pedig a legkisebb értéke tartozik. Az ábrán látható, hogy az üres SERS-hordozónál a hotspotok az üreg belsejébe koncentrálnak. A beeső fény polarizációjával párhuzamos XZ-monitorsíkban általában alig figyelhető meg intenzitás, a kilépő nyílásnál levő éleken viszont jelentős térerősség lokalizálódik. Az YZ-síkban három hotspot is megfigyelhető: egy az üreg közepén, és további kettő a felső részén, az oldalfalakhoz közel. Az XY-monitorsíkban a legnagyobb intenzitást mutató részek az X-irányú két átellenes oldalfalnál figyelhetők meg. Az üres perforált hordozónál a legnagyobb térerősségérték 11,0 (az XZ-síkban az alsó nyílás élein koncentrállódva), ami másfélszer nagyobb, mint a zárt üregekre az előző fejezetben kapott legjobb érték.



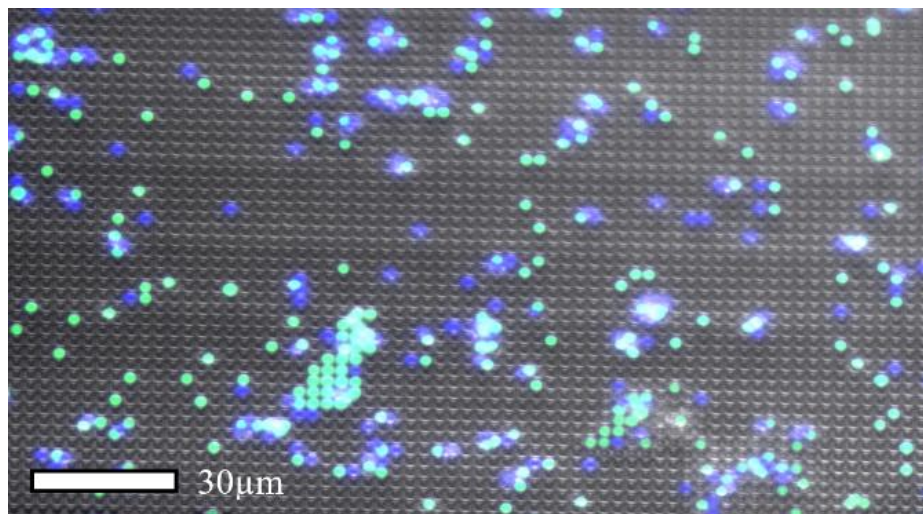
40. ábra: Üres (felső sor) és $2\ \mu\text{m}$ átmérőjű csapdázott polisztirol gömböt tartalmazó (alsó sor) aranybevonatos perforált SERS-hordozó téreloszlása az XZ-, YZ- és XY-monitorsíkokban.

A téreloszlás jelentős átrendezése figyelhető meg, amikor az üregbe egy $2\ \mu\text{m}$ átmérőjű mikrogömb kerül (40. ábra, alsó sor). A hotspotok az XZ- és az YZ-síkokban egyaránt közvetlenül a mikrogömb felületére, a perforált hordozó alsó nyílásának közepére koncentrálnak. Megfigyelhető az is, hogy a maximális értékkel rendelkező tartomány a mikrogömb belsejébe került. További hotspotok figyelhetők meg az XY-síkban, ahol ezek a

polarizációs irány a merőleges oldalfalakon, a mikrogömb és a SERS-felület érintkezési pontjának környékén lokalizálódnak. A térintenzitás maximális értéke 7,0 és a perforált szerkezet alsó nyílásánál található.

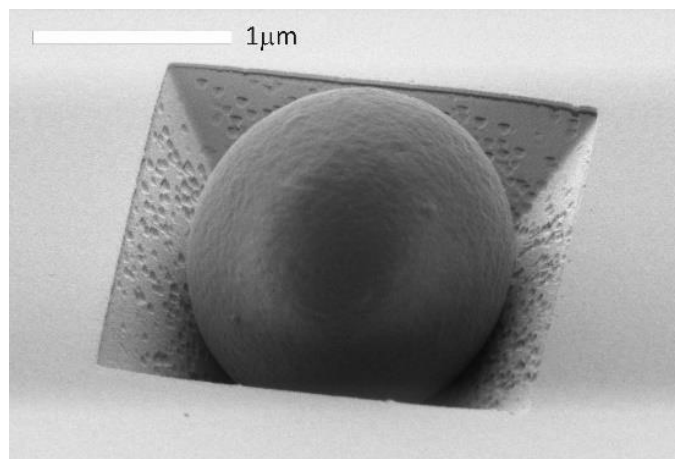
A kísérleti adatok bemutatása előtt érdemes megemlíteni, hogy a modellezés alapján a mikrogömböt tartalmazó perforált hordozó kifejezetten ígéretesnek tűnik az utóbbi időben intenzíven kutatott fotonikus nanosugarak („photonic nanojets”) előállítására [130]. A fotonikus nanosugarak előállítására képes, szigetelő anyagokból készült struktúrák az első, a gyakorlatban is működő nem fémes plazmonikus szerkezetek közé tartoznak.

A hordozó csapdázási képességét 2 μm -es polimer mikrogömbökkel teszteltük. Ehhez kétféle, fotolumineszcens tulajdonságokkal rendelkező polimer mikrogömböt használtunk. A szuszpenziót a minta felületére cseppentettük, és megvártuk, amíg a folyadék átfolyik az üregeken, majd desztillált vízzel leöblítettük. A 41. ábra a felület fluoreszcencia-mikroszkópos felvételét mutatja. A fluoreszcens emisszióknak köszönhetően jól megfigyelhetők a felületen rögzült mikrogömbök. Az SA és ST minták eltérő (zöld és kék) emissziós hullámhossznak köszönhetően a kétféle mikrogömb jól megkülönböztethető.



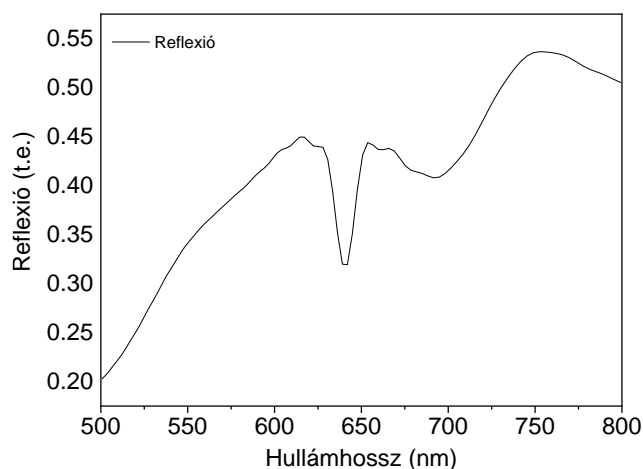
41. ábra: A perforált SERS-hordozón csapdázott 2 μm körüli átmérőjű SA (zöld) és ST (kék) fluoreszcens mikrogömbök fluoreszcencia-mikroszkópos képe.

Egy csapdázott mikrogömb SEM-képét a 42. ábra mutatja. Mivel az üreg felső nyílásának mérete 2,2 μm , a 2 μm átmérőjű mikroobjektum mélyen ül az inverz piramisban. Annak felületével a négy oldal szimmetriasíkjaiban, a mélységet tekintve valahol az üreg alsó harmadában érintkezik.



42. ábra: A $\sim 2 \mu\text{m}$ átmérőjű SA mikrogömb SEM képe.

Az üres szerkezet modellezett reflexiós spektrumát a 43. ábra mutatja. A reflexió 500 és 750 nm között összességében nő a hullámhosszal, de több lokális minimuma is megfigyelhető. A visszaverődés élesen csökken a 630 és 650 nm közötti tartományban, itt a minimum 642 nm-nél található. Egy másik, szélesebb tartomány található 660 és 750 nm között, ahol a lokális minimumok 675 és 690 nm-nél figyelhetők meg.

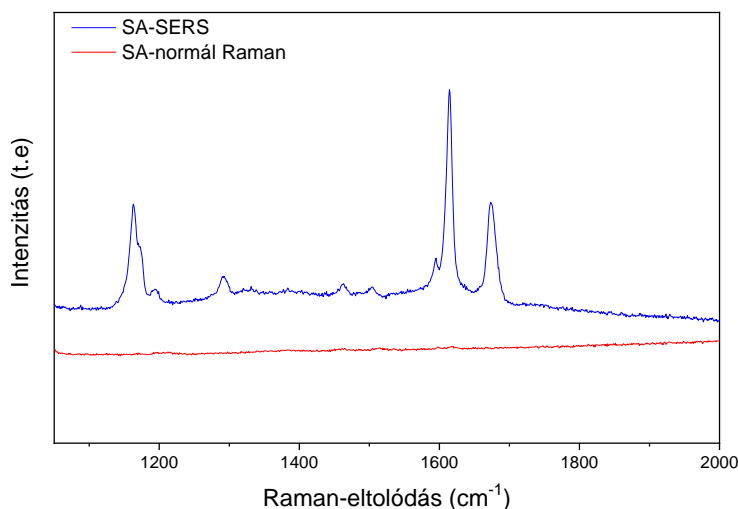


43. ábra: A perforált inverz piramisok FDTD szimulációval meghatározott reflexiós spektruma.

A hordozó SERS-erősítését a csapdázott polimerekkel teszteltem. A 44. ábra az SA minta mért normál Raman-, valamint a perforált hordozón mért SERS-spektrumát hasonlítja össze. A normál és felületerősített Raman-spektrumok között - utóbbi javára - jelentős intenzitásnövekedés figyelhető meg. A benzofenon jellegzetes sávjai mindkét spektrumban megjelennek. A 1603 cm^{-1} sávra számított SE-érték 40 körüli. Várható volt, hogy az érték nem lesz túl magas, mivel a SERS-spektrumban is benne van a teljes mikrogömb normál Raman-

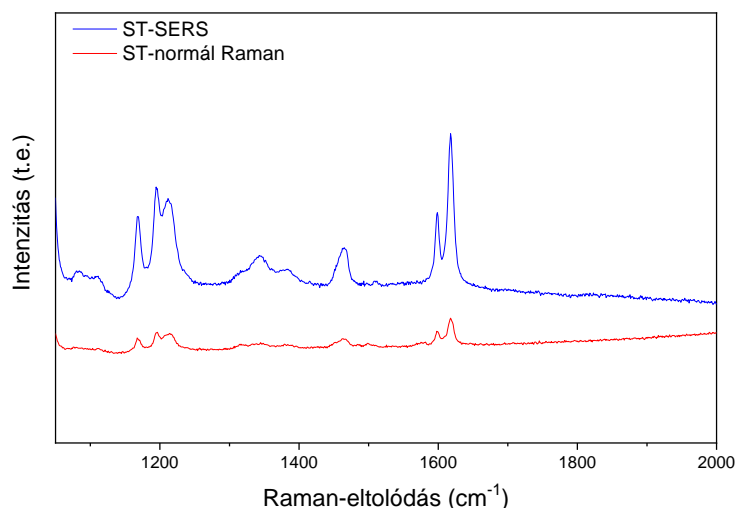
jároléka, felületerősítés viszont csak a mikroobjektumnak az üreggel közvetlenül érintkező felszíni régióiból származik. A Raman-erősítés jól mutatja a minta SERS-aktivitását.

Az üres hordozón mért referenciaspektrumban nem láthatók keskeny Raman-csúcsok. Csak kis intenzitású, széles sávok figyelhetők meg 1400-2000 cm^{-1} között, amelyek feltételezhetően valamilyen, a felületen adszorbeálódott szennyeződés fluoreszcenciájához rendelhetők. A polimer mikrogömb normál Raman-spektrumában egyetlen sáv azonosítható be 1600 cm^{-1} körül. A SERS-spektrumban már jóval több sáv figyelhető meg.



44. ábra: Az SA mintán mért normál Raman- és SERS-spektrumok, valamint az üres hordozón mért referenciaspektrum.

Az ST mintán mért spektrumokat a 45. ábra mutatja.



45. ábra: Az ST mintán mért normál Raman- és SERS-spektrumok, valamint az üres hordozón mért referenciaspektrum.

A normál Raman-spektrum informatív, abban számos sáv figyelhető meg. A SERS-spektrum itt is jóval intenzívebb, a sávok túlnyomó többsége jó egyezést mutat a normál Raman-spektrummal. Az erősítési tényező 28 körüli.

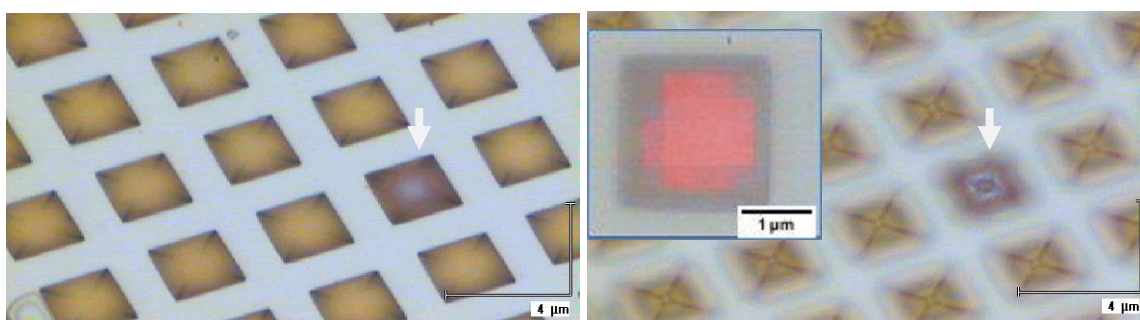
Az SA és ST minták normál és felületerősített Raman-spektrumában megfigyelhető Raman-sávok pozícióit a 4. táblázat foglalja össze. Bár az SA minta normál Raman-spektrumában egyetlen sávot sikerült azonosítani, az ST mintában már számos csúcsot sikerült azonosítani. Ezek mindegyike jó egyezést mutatott a polisztirol Raman-sávjaival [131, 132]. Ezek a sávok a SERS-spektrumokban is megjelennek.

4. táblázat: Az SA és ST polimer mikrogömb minták normál Raman- és SERS-spektrumaiban megfigyelhető Raman-sávok pozíciói.

Raman-csúcs pozíció, cm⁻¹				
<i>SA minta</i>		<i>ST minta</i>		<i>Polisztirol</i>
SERS-	Normál Raman	SERS-	Normál Raman	Normál Raman
		1110		
1163		1168	1168	1156
1194		1194	1195	1196
		1212	1212	
1292				
1333		1343	1343	1326
		1383	1383	
1463		1465	1465	1448
1505				
1595		1599	1599	1600
1614	1614	1618	1618	
1674				

A táblázatban ugyanakkor az is látható, a polisztirolén kívül további sávok is megjelennek az SA minta SERS-spektrumában 1292, 1505 és 1674 cm^{-1} -nél. Ezek a fluoreszcens molekulákhoz és a minta felületén található karboxilcsoportokhoz rendelhetők. Megjelenésük – különösen a felületi karboxilcsoport esetében – egyértelműen a SERS-erősítésnek köszönhető. A polisztiroltól eltérő sávok az ST minta SERS-spektrumában is beazonosíthatók 1084 és 1110 cm^{-1} -nél.

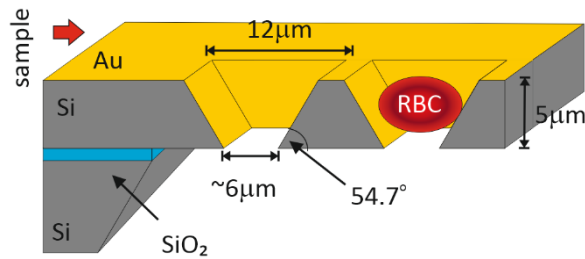
Egy csapdázott SA mikrogömbön annak 1600 cm^{-1} -nél található Raman-csúcsának hullámszámértékén térképes Raman-méréseket is végeztem. A 46. ábra a csapdáról készített optikai mikroszkópos képeket, valamint a Raman-intenzitástérképet mutatja. Bár maga a mikrogömb a kis mérete és az alkalmazott objektív kis mélységélessége miatt nem látható a foton, a jelenléte az üregnek a szomszédosokétól eltérő megjelenése miatt így is észlelhető. A Raman-intenzitástérkép jól illeszkedik az üreghez, de a mikronos laterális felbontás miatt a 2 μm gömb esetében csak néhány mérési pontból tartalmaz adatokat.



46. ábra: Csapdázott SA mikrogömb optikai mikroszkópos képe két fókuszmélységnél. A jobb oldali képen a betét a Raman-intenzitástérképet mutatja a cella optikai mikroszkópos képére vetítve.

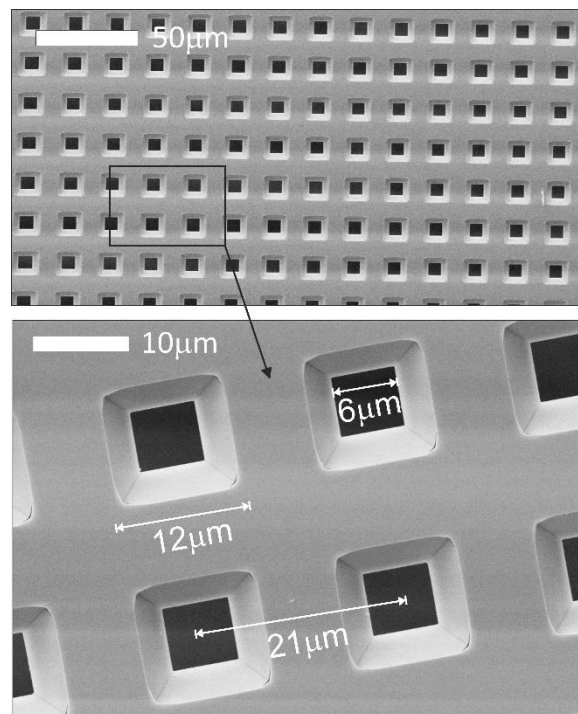
5.2.2. Vörösvérsejtek csapdázása és SERS-vizsgálata

A $2,2 \times 2,2 \mu\text{m}$ méretű átfolyásos SERS-hordozón szerzett tapasztalatokat felhasználva vörösvértestek (RBC) csapdázására alkalmas hordozót is terveztünk. Az RBC-k mérete 6-8 μm körüli, ezért az átfolyásos struktúra méreteit ennek megfelelően kellett megválasztani. A felső nyílás méretét 12 mikronra, az alsót 6 mikronra állítottuk be. Hordozóként 5 mikron vastagságú SOI-t használtunk. A struktúra vázlatos geometriáját a 47. ábra mutatja.



47. ábra: Átfolyásos SERS-hordozó vázlatos geometriája csapdázott vörösvérsejttel.

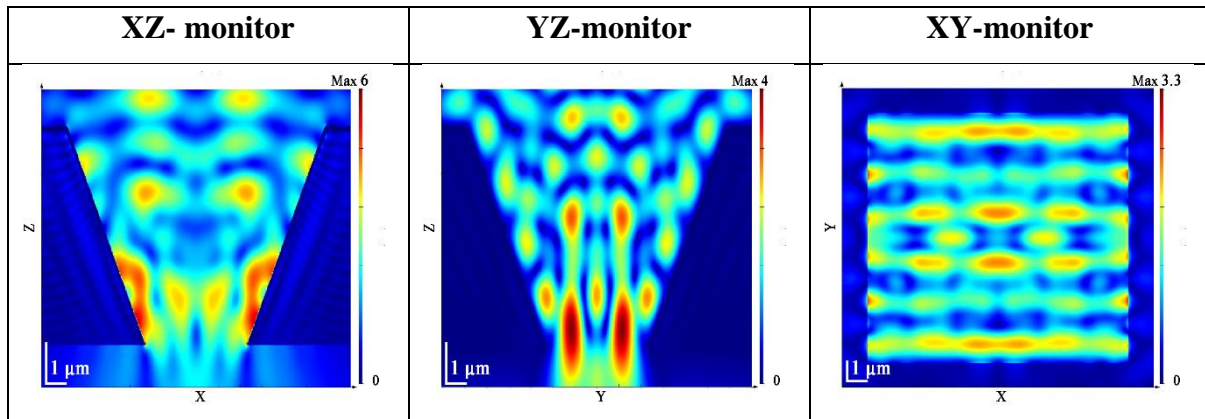
A fotolitográfia és anizotrop marás után kapott hordozó SEM-képeit a 48. ábra mutatja. Ebben a mérettartományban már nagyon jó minőségű felületeket lehet előállítani, az üregek alakja és mérete is egységes. A SERS-aktivitás érdekében erre a hordozóra is 150 nm-es aranyréteg került.



48. ábra: A vörösvérsejtek csapdázására tervezett átfolyásos SERS-hordozó SEM-képei a főbb méretekkel.

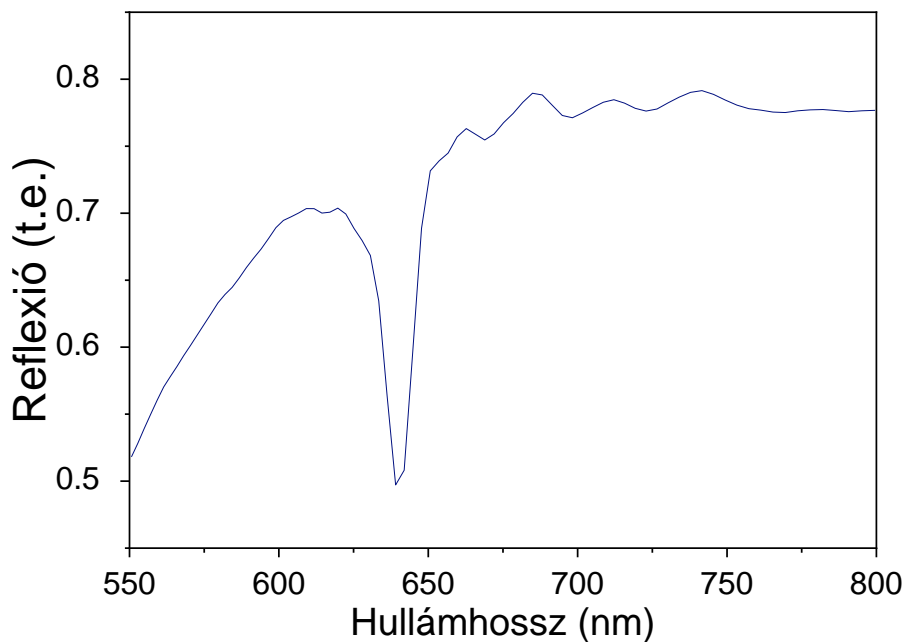
A hotspotok elhelyezkedésének meghatározására ezen a szerkezeten is végeztem FDTD-szimulációt. Amint a 49. ábrán látható, a hotspotok a polarizáció irányára merőleges oldalakon lokalizálódnak, a legintenzívebb, de kis kiterjedésű területek az alsó nyílás élein vannak (felső sor). Nagyobb kiterjedésű térerősség-növekedés figyelhető meg kicsivel az alsó nyílás síkja fölött. A térerősség maximális értéke 6 (meg kell jegyezni, hogy mindegyik ábrához relatív intenzitásskála tartozik, amelyen a sötétvörös színhez az adott eloszlási térkép

legnagyobb, a sötétkék színhez pedig a legkisebb értéke tartozik). A 49. ábra alsó sorában az intenzitás alapján kapott maximális erősítési faktor eloszlása látható.



49. ábra: A vörösvérsejtek csapdázására tervezett átfolyásos SERS-hordozó téreloszlása az XZ-, YZ- és XY-monitorsíkokban.

Az FTDT-szimulációval kapott reflexiós spektrum alakja nagyon hasonló az előző részben ismertetett átfolyásos hordozóéhoz. Itt is egy nagyon keskeny (12 nm-es szélességű), ugyanakkor intenzív reflexiócsökkenés figyelhető meg 640 nm-nél.

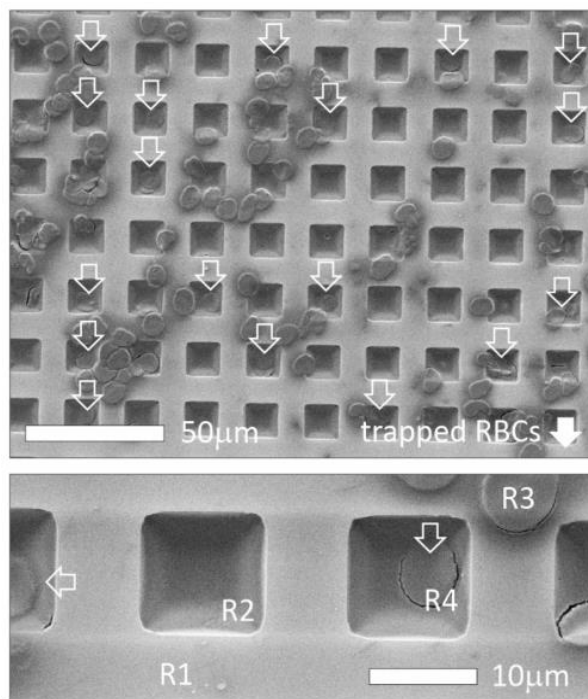


50. ábra: A SERS-hordozó modellezett reflexiós spektruma.

Vörösvérsejteket és vérplazmát is tartalmazó vérmintát cseppentéses módszerrel helyeztem el a hordozón. Az RBC minta elhelyezése során azt tapasztaltam, hogy a hordozó méretei éppen alkalmasak a vérsejtek megtartására, ugyanakkor már kis erőhatás, például az üregeken át egy öblítés során kialakuló folyadékáram is képes átjuttatni az RBC-eket a hordozón. Emiatt a hordozó méreteit a későbbiekben csökkenteni kell.

Amint a SEM-felvételen látható, több üregbe is sikerült RBC-eket csapdázni. Ugyanakkor további sejtek tapadtak ki a hordozó üregeken kívüli részein is, mivel nem történt öblítés a szuszpenzió rácsöppentése után. Megjegyzendő, hogy az 51. ábrán látható SEM-felvételek elkészítéséhez az átfolyós hordozót egy tiszta szilíciumlapkára helyeztem. Mivel az gátolta az átfolyást, az RBC-k nem tudtak kimosódni az üregekből. A hordozó üregeibe vérplazma is beszáradt, így a vörösvértestek mellett a hordozón a vérplazma SERS-spektrumát is rögzíteni tudtam.

A vérplazma és egy RBC a hordozó üregeken kívüli részén (rendre az R1 és R3 pontokban, 51. ábra) felvett normál Raman-, valamint üregekben (rendre az R2 és R4 pontokban, 51. ábra) rögzített SERS-spektrumokat az 52. ábra hasonlítja össze.



51. ábra: A SERS-hordozón csapdázott RBC-k SEM-képei. A fehér nyilak a csapdázott vörösvérsejteket jelzik, az R1, R2, R3 és R4 jelölések pedig a SERS-mérések helyét mutatják.

Mindkét minta normál Raman-spektrumában több Raman-csúcs is megfigyelhető, melyek között egyezések is előfordulnak.

A hemoglobin a RBC-k szárított tömegének több mint 95%-át teszi ki, amely nagyon erős Raman szórást mutat, így mind a vörösvértest, mind a teljes vér Raman spektrumát a hemoglobin sávok dominálják, melyeket az alábbi 5. táblázatban foglalok össze a következő irodalmi források [133 - 136] alapján.

5. táblázat: A hemoglobinra vonatkozó sávok helyzete és a megfelelő koordináták / rezgések hozzárendelések.

Raman-csúcs pozíció, cm^{-1}	Rezgés
419	δ (Fe–O–O)
567	ν (Fe–O ₂)
673	δ (pirrol deformációs)
754	ν (pirrol lélegző)
789	ν (pirrol lélegző)
827	γ (C _m H)
974	γ (C _a H=)
993	ν (C _b C ₁)AS
1002	Fenil-alanin
1082	δ (=C _b H ₂) ₄
1127	ν (C _b -methyl)
1156	ν (pirrol félgűrű)
1174	ν (pirrol félgűrű)
1207	δ (C _m H)
1222	δ (C _m H) or Eu
1356	ν (pirrol félgűrű)
1371	ν (pirrol félgűrű)
1448	δ (CH ₂ /CH ₃)
1526	ν (pirrol lélegző)
1547	ν (C _b C _b)
1566	ν (C _b C _b)
1582	ν (C _a C _m)
1620	ν (C _a =C _b)
1639	ν (C _a C _m)
1653	Amid I

A hemoglobin csúcspozícióján kívül több más biomarkert is megfigyelhetünk, melyeknek karakterisztikus rezgéseit az 6. táblázat foglalja össze az irodalmi hivatkozásokra támaszkodva [133 - 138].

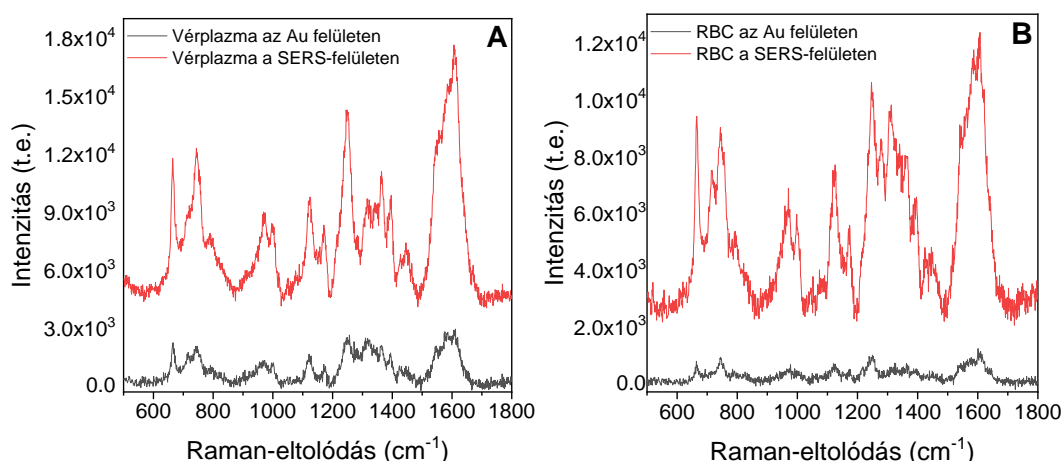
6. táblázat: A vérben fellelhető egyéb markerekre vonatkozó Raman sávok helyzete és a megfelelő markerek neve, rezgésének típusa.

Raman-csúcs pozícióa, cm^{-1}	Rezgés
640	A tirozin proteinek C-S nyújtása és C-C csavarása
675	Amid I
700	ν (C - S) transzlációs (aminosav metionin)
714-716	C-N (membrán foszfolipidek feje) / adenin CN_2 (CH_3) ₃ (lipidek)
752	Gaunin
761	Triptofán, δ (gyűrű)
770	Foszfát
778	Foszfatidilinozitol
788	Foszfodiészter sávok a DNS-ben
798	A CH síkból kilépő deformációja
828	tirozin / fehérje
885	Diszacharid (cellobióz), (C-O-C)
901	Monoszacharidok (b-glükóz)
917	Prolin, hidroxiprolin
1138	ν (C - C) -lipidek, zsírsavak
1145	ν (C - C) -lipidek, zsírsavak
1173	Citozin, guanin
1185	Antiszimmetrikus foszfát rezgések
1268	δ (= C-H) (foszfolipidek)
1285	Tipikus foszfolipidek
1307	CH_3 / CH_2 csavarási, vagy hajlítási mód kollagének és lipidek
1319	Guanin
1440	CH_2 deformáció
1609	Citozin (NH_2)
1663	DNS

Az irodalmi összefoglaló elemzésben interpretálják a megfelelő csúcsok hozzárendeléséhez szükséges adatokat [139, 140]. Megállapítható, hogy a két spektrumon egyértelmű különbségek

figyelhetőek meg az 570 cm^{-1} (FeO), 670 cm^{-1} és 750 cm^{-1} (pirrol), 820 cm^{-1} és 1550 cm^{-1} (tirozin és fenilalanin) és az 1227 cm^{-1} (hemoglobin CH csoport) csúcaiban.

Az RBC-n mért spektrumban a vérplazma Raman-sávjai is megjelennek. Ennek két oka lehet: vagy magára a hordozóra vagy az RBC-re (vagy mindkettőre) beszáradt vérplazma, aminek járuléka megjelenik a mért spektrumban. A SERS-spektrum mindkét mintánál intenzívebb és több Raman-sávot is tartalmaz. A nagyobb intenzitás jól mutatja a felületerősítés megjelenését. Bár a vérplazma esetében előfordulhatna, hogy az üreg alján több minta van és ez okozza a nagyobb intenzitást, az RBC-nél ez nem áll fenn. Ráadásul a SERS-méréseket az üreg arannyal borított ferde oldalfalán, és nem a közepén végeztem, ahova nem ülepedhetett ki nagyobb mennyiségű vérplazma (mivel lefolyik az üreg aljára). Ezen megfontolásokat figyelembe véve az intenzitásnövekedés a SERS-mechanizmus megjelenésének egyik, vagy közvetlen bizonyítéka.



52. ábra: A vérplazmán (bal oldali ábra, R1, R2 mérési pontok az 51. ábrán) és az RBC-ken (jobb oldali ábra, R3, R4 mérési pontok az 51. ábrán) sík arany és strukturált SERS-felületeken mért Raman-spektrumok.

A vérplazma és az RBC-k SERS-spektrumában látható sávok részletes elemzésére nem szeretnék kitérni a dolgozatban. Megjegyzendő, hogy az itt bemutatott hordozóból csak egy minta készült. Mivel ezzel nem tudtuk hatékonyan csapdázni a vörösvérsejteket, jelenleg folyik egy kisebb méretű üreggel rendelkező SERS-struktúra előállítása. Amennyiben azzal sikerül jól rögzíteni az RBC-eket, megkezdjük a spektrumok jellegzetességeinek részletes feldolgozását is.

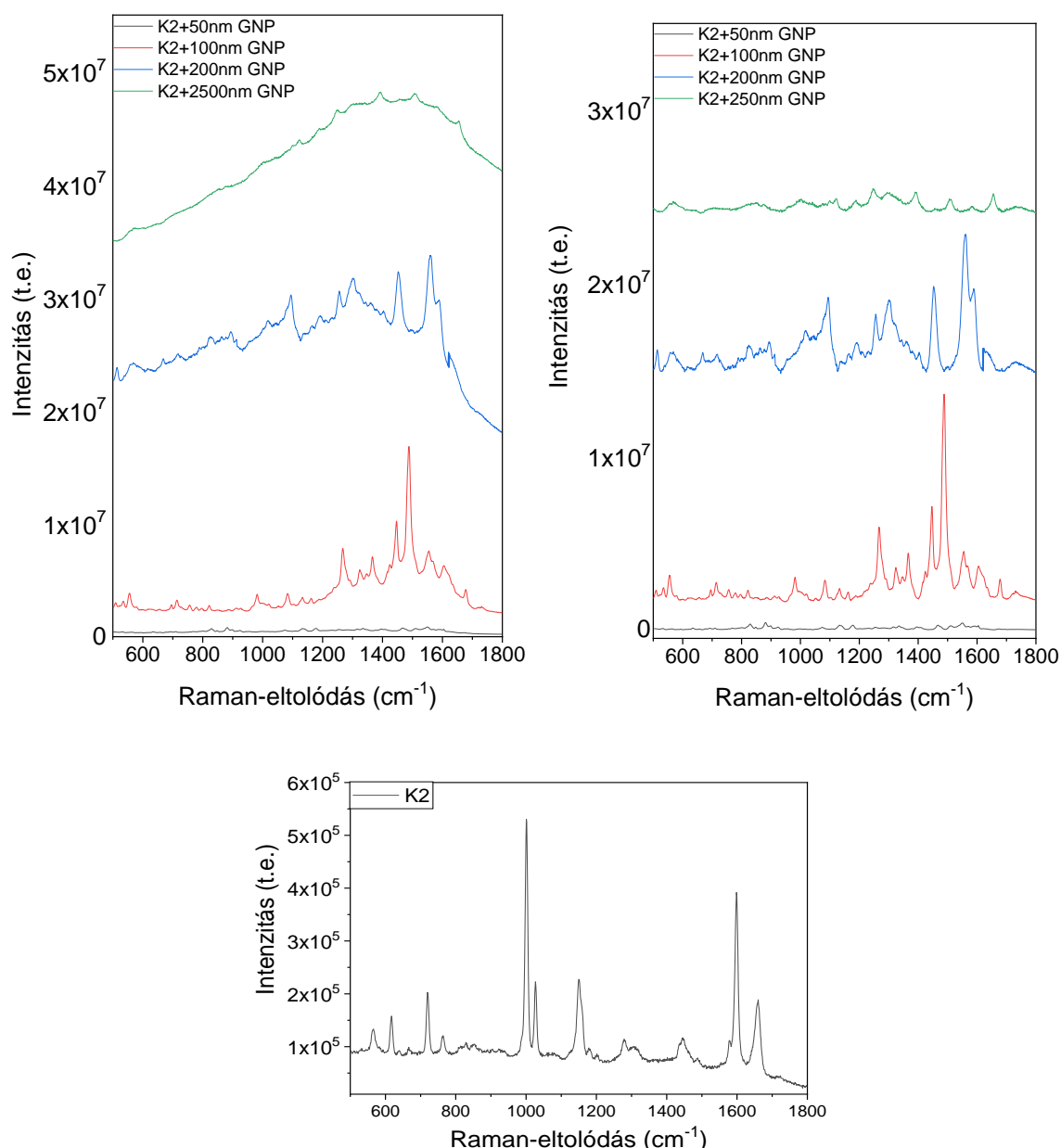
Összefoglalásként elmondható, hogy fotolitográfias technika alkalmazásával sikerült szilícium-szigetelő hordozón mikroszkopikus objektumok csapdázására és felületi funkciók

csoportjainak SERS-mérésére alkalmas perforált hordozókat készíteni, melyek működőképességét polimer mikrogömbökön demonstráltam. Az előállított szerkezetek méretei alapján szerkesztett modellgeometrián végzett FDTD-számításokkal meghatároztam az elektromos téreloszlást és a hotspotok helyzetét. Nagyobb üregméretű átfolyósos hordozókon vörösvérsejtek és vérplazma SERS-spektrumát rögzítettem. Az ilyen plazmonikus struktúrák ígéretes jövőbeni alkalmazása lehet az orvosdiagnosztikában vagy a fotonikus nanosugarak előállításában.

5.3. Felületerősítés arany nanogömböt tartalmazó inverz piramis SERS-hordozókon

Az eredmények fejezet első részében bemutatott, különböző morfológiájú üregek alkotta SERS-hordozókon aranykolloiddal kevert benzofenon oldat SERS-spektrumát vizsgáltam, amikor is az egyik üregnél a Raman-intenzitás több nagyságrendnyi megnövekedését tapasztaltam. A szomszédos üregeknél ez nem jelentkezett. További kísérletek azt mutatták, hogy a jelentős intenzitásnövekedés arany nanogömböket tartalmazó celláknál jelentkezik. Ezt követően szisztematikus Raman-méréseket és szimulációkat végeztem a jelenség feltérképezésére. Ezek eredményeit foglalja össze az alábbi fejezet.

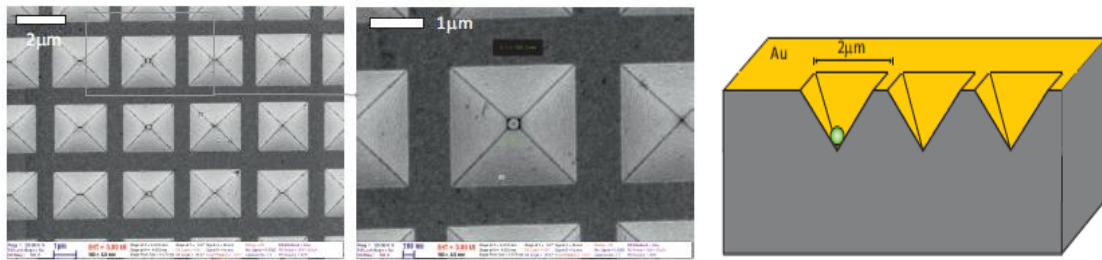
Az 53. ábra ugyanazon benzofenon oldat négy, hasonló hordozón mért SERS-spektruma látható. A SERS-hordozók alapja a 6.1. fejezetben bemutatott K2 struktúra, melyekbe 50, 100, 150 és 250 nm-es arany nanogömbök kerültek. A bal oldali ábra az ezeken mért, alapvonal-korrektció nélküli intenzitásokat hasonlítja össze, de külön ábrázoltam az üres K2 hordozón mért SERS-spektrumot is. Az ábrán fekete színnel jelzett, a többihez képest kis intenzitású spektrum egy 50 nm-es nanogömböt tartalmazó inverz piramison került rögzítésre, és intenzitása 10^5 nagyságrendű. A 100 nm-es gömböt tartalmazó inverz piramis esetében az intenzitás egy nagyságrenddel nő, a 200 nm-es gömbnél pedig további egy nagyságrenddel, 10^7 -re emelkedik, a 250 nm-es pedig még ennél is nagyobb. A nanogömbök inverz piramisba helyezése és átmérőjének növelése több nagyságrenddel képes megnövelni a felületerősített jel intenzitását. Azaz az üres üreghez képest jóval hatékonyabb felületerősítési geometriát sikerült előállítani.



53. ábra: A benzofenon módosítás nélküli (bal) és alapvonal-korrigált (jobb) SERS-spektrumai különböző méretű arany nanogömböket tartalmazó inverz piramis alkotta SERS-hordozókon. (Lent) gömbök nélküli struktúra BP spektruma.

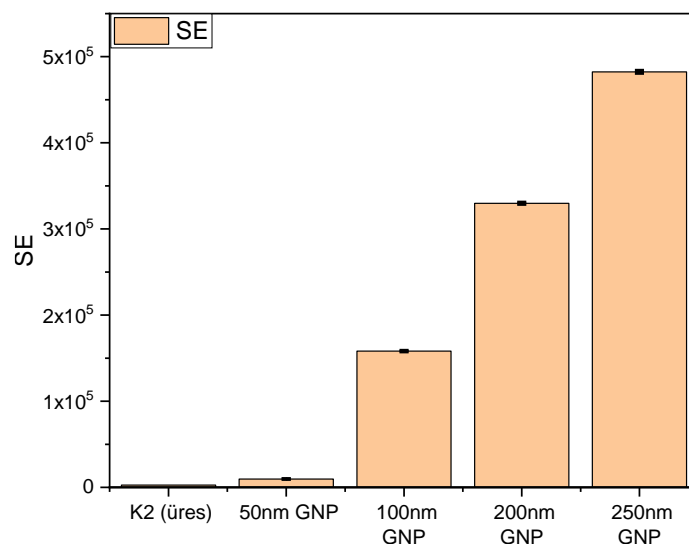
Az 54. ábra egy 200 nm-es aranygömböt tartalmazó inverz piramis SEM-képét mutatja. Amint az várható, a nanogömb az üreg aljában ül. Geometriailag ez egy négyoldalú gúla helyezett gömbnek felel meg, ami öt pontban érintkezhet a gúla felületével: az alapzat közepén (a mi esetünkben ez nem áll fenn), valamint a négy palást egy-egy pontjában. Feltételezhető az érintkezési pont környezetében, az inverz piramis sík és a nanogömb ívelt felülete között kialakuló, az érintkezési ponttól távolodva egyre szélesebb üregben alakul ki a mért óriási

felületerősítés. A nanogömb mérete az ívelt felület görbületének változásán keresztül hatással van az erősítés mértékére.



54. ábra: Inverz piramisok alkotta SERS-hordozók üregeibe csapdázódott 200 nm-es arany nanoszemcsék SEM-képei (balra és középen), valamint a hordozó vázlatos geometriája (jobbra).

A kísérletileg meghatározott SE-értékek az 55. ábrán láthatóak. A teljes erősítés a nanogömb méretével szintén növekvő tendenciát mutat.



55. ábra: A mérésekből meghatározott SE-értékek az egy arany nanogömböt tartalmazó mintáknál.

Az 53. ábra alaposabb elemzése arra is rámutat, hogy az intenzitásnövekedés a spektrum minden részére kiterjed: a Raman-sávokra és a háttérre is. Sőt, a Raman-sávok háttérhez viszonyított intenzitása a kezdeti növekedés után folyamatosan csökken az arany nanogömb átmérőjével. Ez jól látható a jobb oldali ábrán, ami a bal oldali spektrumokat mutatja alapvonalkorrekció után. A keskeny sávok a 100 nm-es minta esetében a legintenzívebbek, nagyobb szemcseméretéknél pedig csökkennek. Ismert, hogy a felületerősítés a Raman-szórás mellett például a fotolumineszcenciajel erősítésére is alkalmas [141], abban az esetben, ha a

minta nem adszorbeálódott a felületre. Itt azonban a fémfelülethez közeledve a felületerősítés hatékonyságának csökkenése tapasztalható, olyannyira, hogy közvetlenül a plazmonikus felületen már nincs is erősítés (mindez kis intenzitású háttérrel eredményez a SERS számára, ami itt a legintenzívebb). Az 53. ábrán látható spektrumok azt mutatják, hogy az arany nanogömbös struktúra a Raman-szórás mellett a fluoreszcencia-jelet is erősíti, és 100 nm-es szemcseméret felett utóbbi járuléka egyre jelentősebb. A nanogömb átmérőjének növekedésével a gömb ívelt felülete a távolsággal egyre kisebb szögben „távolodik” az inverz piramis felületétől, így nagyobb tartományokra terjednek ki a néhány vagy néhány tíz nanométeres hézagok, amelyekben a fluoreszcenciajel erősítésére is alkalmasak a feltételek. Feltételezhető, hogy ez okozza a fluoreszcenciajel növekedését az arany nanoszemcse átmérőjével összefüggésben.

Az 53. ábráról levonható harmadik következtetés, hogy az egyes spektrumokban megfigyelhető keskeny csúcsok száma, pozíciója és relatív intenzitása nem konzisztens. Adott hordozónál a spektrum alakja nem fluktuál (tehát a jelenség nem SERS blinking [142]), viszont különbség van az egyes hordozókon mért spektrumok között, és hosszabb időtartományban az adott hordozón mért spektrumok között is. A SERS-méréseket friss benzofenon oldattal újra megismételtem, és hasonló eredményt kaptam.

A jelenségnek három oka lehet: a benzofenon oldatban vagy eleve az aranyfelületen nagyon kis koncentrációjú szennyezők vannak, de a tapasztalt erősítés ezek Raman-jelét is detektálhatóvá teszi; hasonló szennyezők az arany nanogömb felületéről jutottak a hordozóra; a nanogömb felülete és az inverz piramis oldala közötti nanoméretű hézagokban annyira intenzív térgradiensek alakulnak ki, hogy azok hatással vannak a molekulák szerkezetére és polarizáltságára, ami a Raman-csúcsokban is megjelenik.

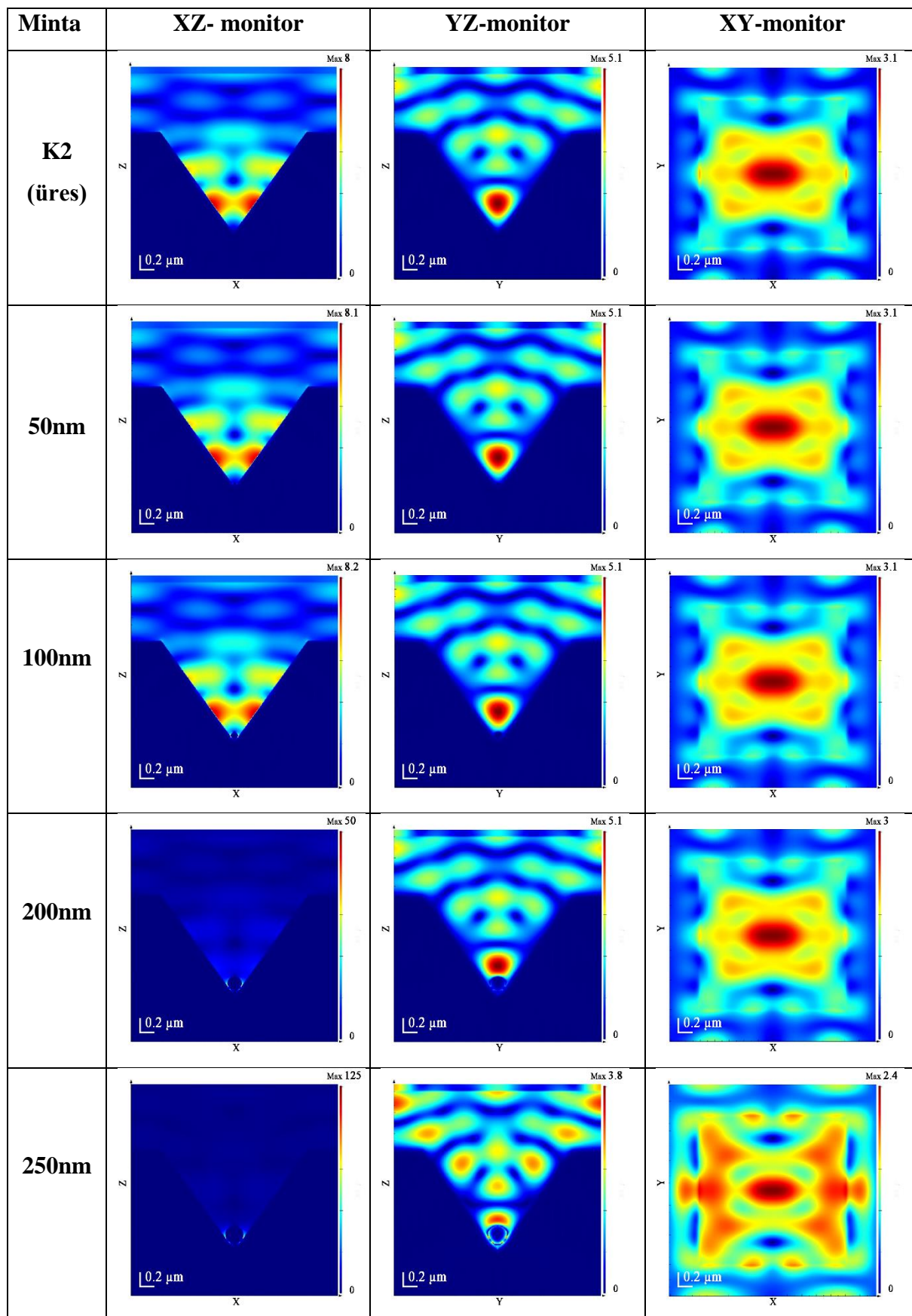
A Raman-sávok pozíciójának és az intenzitásának megváltozása, új sávok megjelenése nem szokatlan a felületerősített Raman-szórás témakörében. Például a SERS során előforduló blinking-jelenség következtében a mintán rövid integrálási idővel mért Raman-spektrumban a csúcsok fluktuációja figyelhető meg, és a megjelenő sávok sokszor teljes mértékben különböznek a mért minta Raman-csúcsaitól, és utóbbiak egyáltalán nem észlelhetők a spektrumban. A blinking-jelenségnek többféle oka lehet: a molekulák metastabil és nem emittáló állapotba gerjesztése, [143, 144] a molekulák diffúziója a hotspotoknál [145], fotoindukált elektrontranszfer az adszorbeálódott molekula és a SERS-felület között [146], a molekulák orientációjának megváltozása és kémiai reakciók fellépése [147], töltéstranszfer állapotokat érintő fotoionizáció [148] és a SERS felület morfológiájának megváltozása [149]. Mivel a modellezés az inverz gúla fala és a gömb érintkezési pontjának környezetében az üres üregéhez képest jóval nagyobb térerősség-maximumokat mutatott, feltételezhető, hogy a

blinkinget okozó fenti jelenségek közül több is fellép a gúla és a nanogömb közötti térrészben. Emiatt a Raman-sávok pozíciója és intenzitása is eltérhet a normál Raman-spektrumban megfigyelttől. Bár magát a blinking jelenséget mérések során nem tapasztaltam, a kötött geometria és a molekulák relatíve nagy koncentrációja okozhatja a Raman-jel időbeni változásának csökkenését.

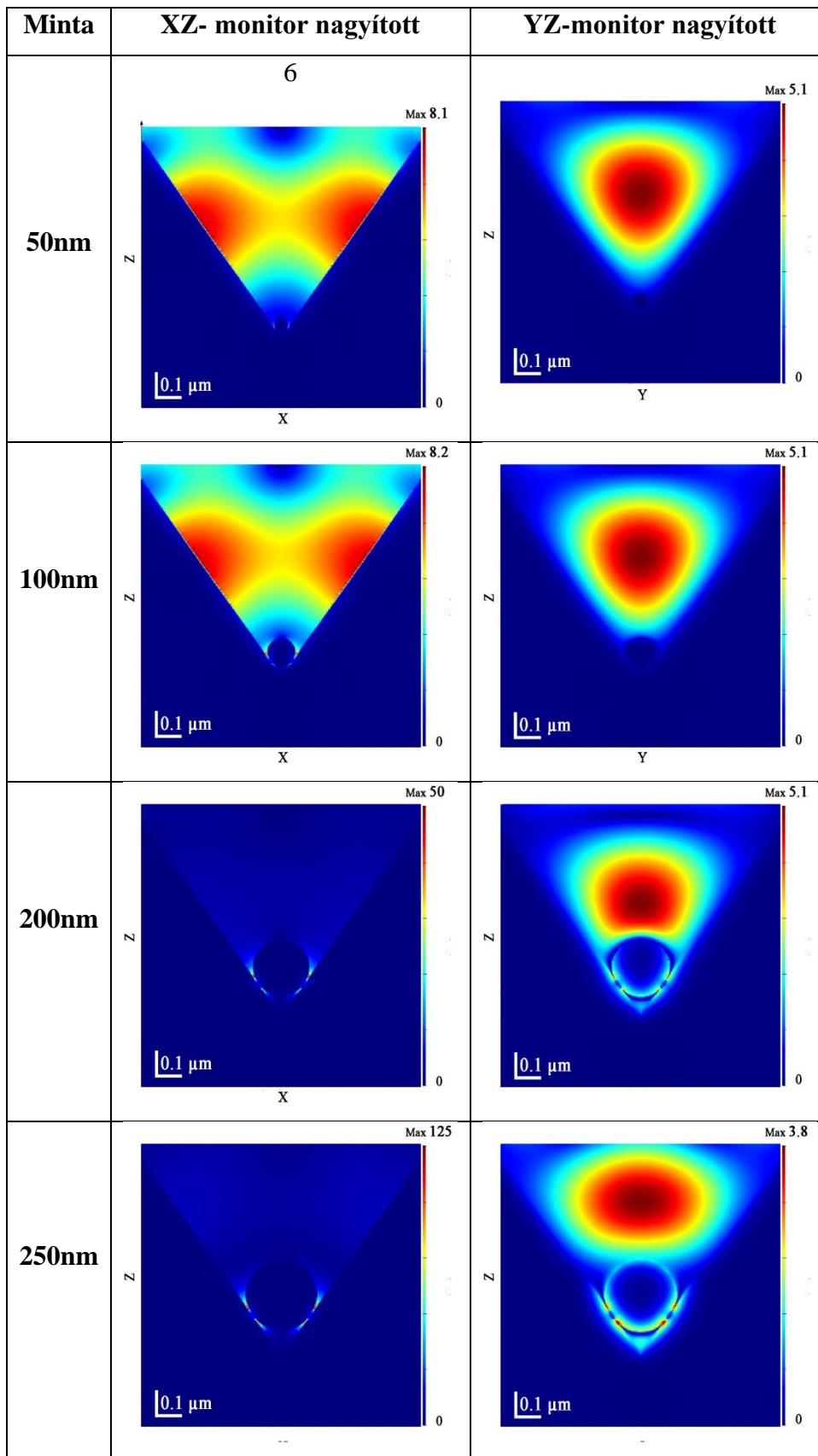
Bár egyértelműen nem azonosítható be, mi a felelős a Raman-csúcsok elmozdulásáért, az első ok szinte biztosan kizárható. Az inverz piramisok azonos körülmények között készültek, a mérésekhez ugyanazt az oldatot használtam, így a szennyezőknek is azonosaknak kellene lenniük, ami a felületerősítés változásával csak a sávok intenzitásának változását eredményezné, megjelenésüket vagy eltűnésüket nem. A második okot nem lehet kizárni, esetleg a valószínűsége csökkenthető, ha feltételezzük, hogy ugyanaz a gyártó ugyanazt az eljárást és kiinduló anyagokat használja a különböző méretű arany nanogömbök előállításához. Ebben az esetben a nanogömb-sík felület plazmonikus struktúrában kialakuló térerősségek és gradiensek miatt jelennek meg új Raman-sávok a spektrumokban.

A térerősség eloszlásának meghatározására FDTD-modellezést végeztem a különböző nanogömb-inverz piramis struktúrákon melyek alapján a SE elméleti értékét is meghatároztam. Megnéztem azt is, mennyire befolyásolja a plazmonikus jellemzőket, ha egynél több rétegni aranygömb van az üregben. Megjegyzendő, hogy mindegyik ábrához relatív intenzitásskála tartozik, amelyen a sötétvörös színhez az adott eloszlási térkép legnagyobb, a sötétkék színhez pedig a legkisebb értéke tartozik.

Az 56. ábra a modellezéssel kapott térerősség-eloszlásokat mutatja a három monitorsíkban, az 57. ábrán pedig ugyanezt felnagyítva az üreg alsó harmadában. Az eredmények összehasonlítása azt mutatja, hogy a térerősség eloszlása mindegyik mintánál azonos az üreg felső részében, ahol nincs nanogömb. Ennek megfelelően például az XY-monitorsíkban alig figyelhetők meg eltérések. Bár az 50 és 100 nm-es mintáknál ez nem annyira szembetűnő, jelentős változások figyelhetők meg a hotspotok eloszlásában az üregek alsó részén. A térerősség fokozatosan egyre inkább a gömbök környezetére koncentrálódik.



56. ábra: A térerősség eloszlása üres, valamint egy sor 50, 100, 200 és 250 nm-es aranygömböt tartalmazó inverz piramisban.

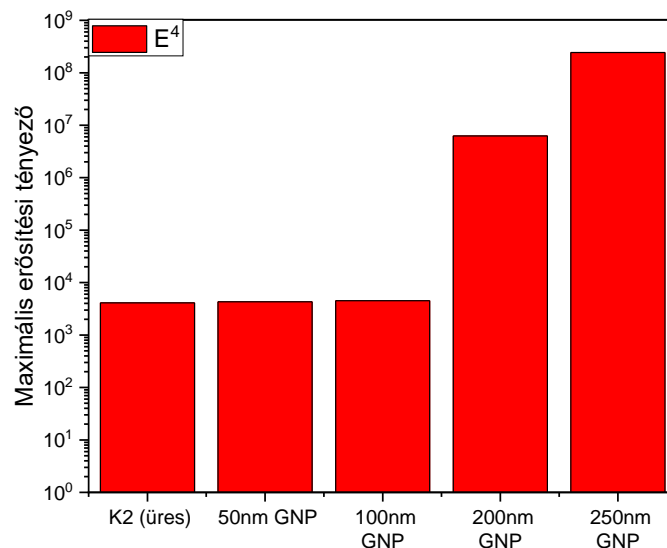


57. ábra: A térerősség eloszlása egy sor 50, 100, 200 és 250 nm-es aranygömböt tartalmazó inverz piramis alsó harmadában.

A 250 nm-es mintánál például annyira nagy a nanogömb körüli térerősség, hogy az ábrázolás sajátosságai miatt szinte a teljes üreg sötétkék színű az XZ-monitorsíkban.

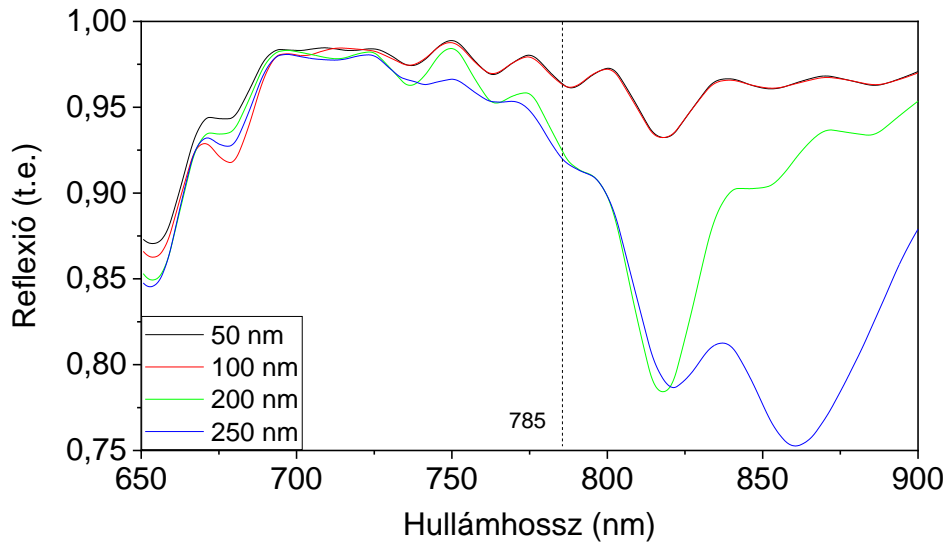
Az egyes mintákhoz tartozó elméleti erősítési tényezők értékeit az 58. ábra mutatja.

Összességében a legmagasabb, 125-ös térerősségértéket a 250 nm-es aranygömböt tartalmazó minta mutatja, ami jóval nagyobb, mint az üres inverz piramis – K2 minta a 6.1. fejezetben – 8 körüli értéke. Látható, hogy jó egyezés van a modellezett és a mért felületerősítési értékek között, a számított maximális érték az egyes gömbök esetében, nagyon kis térben lokalizálódik, ezért elmarad a mért erősítési értéktől. Az 50 nm-es mintánál a mérésből számított érték kisebb, mint a szimulációval kapott, aminek oka lehet a normál Raman-szórás járulék korrekciós hatása. (lásd 6.1. fejezetben a SERS-erősítés mérési adatokból való meghatározásának nehézségeit).



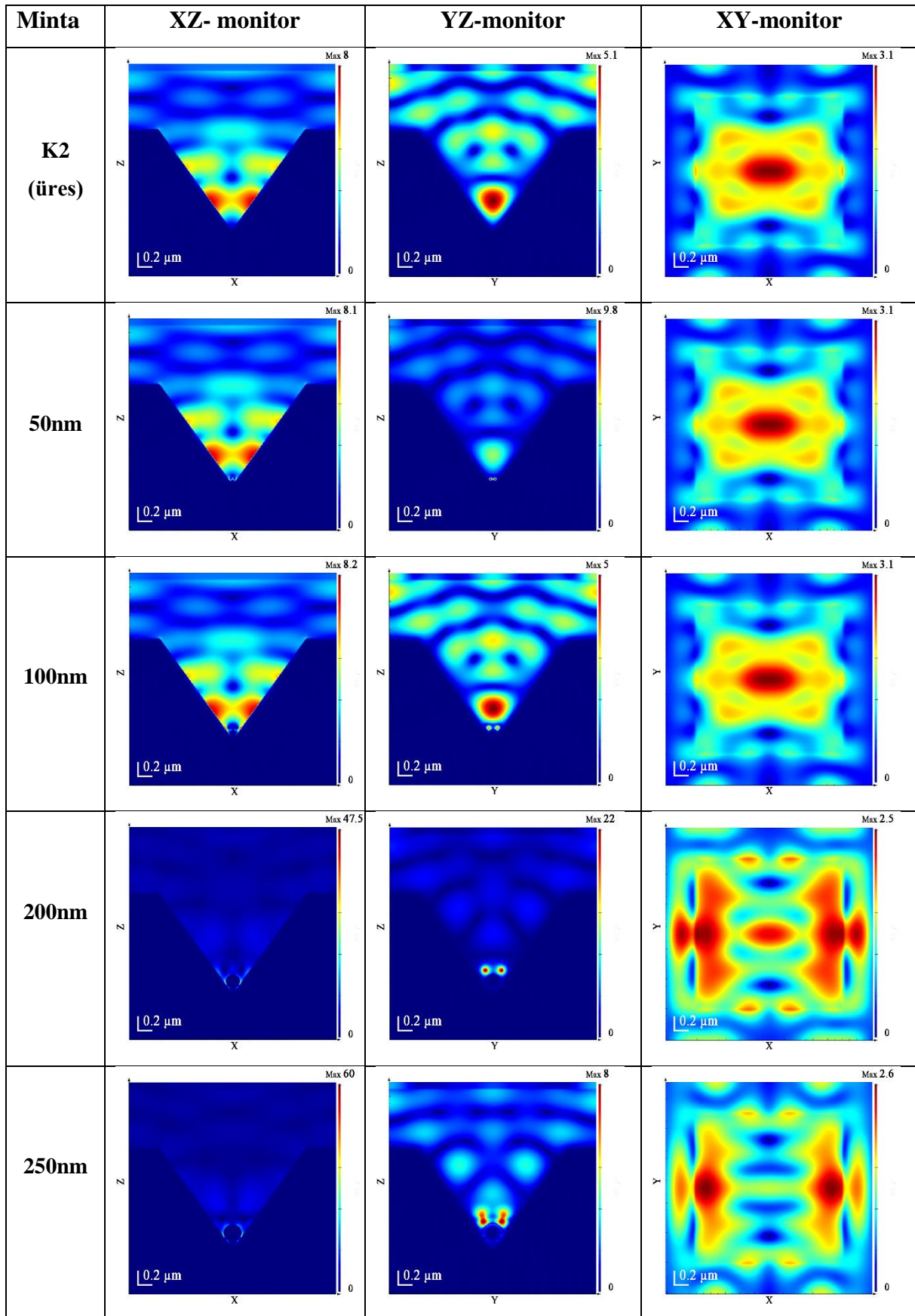
58. ábra: A modellezéssel kapott maximális erősítési tényezők az egy arany nanogömböt tartalmazó mintáknál.

A térerősség növekedése együtt jár a reflexió csökkenésével. Az 59. ábrán látható, hogy a reflexió – főként 800 nm fölött – csökken a nanogömb átmérőjével, azaz a plazmonrezonancia a nagyobb gömböt tartalmazó mintákban erősebb. Míg az 50 és 100 nm-es mintákhoz tartozó görbék nagyon hasonlóan változnak – és ezekben is megfigyelhetők a 6.1. fejezetben bemutatott fluktuációk – a 200 nm-es mintánál a reflexiócsökkenés mértéke erősebb, a csökkenések szélesebb hullámhossz-tartományokra terjednek ki. A 250 nm-es mintánál a reflexióváltozás mértéke a 200 nm-es mintához tartozó érték többszöröse, és 800-900 nm közötti teljes tartományra kiterjed. A 800 nm feletti hullámhossztartomány kifejezetten jónak mondható az általam is alkalmazott 785 nm-es gerjesztési hullámhosszal való alkalmazásra.

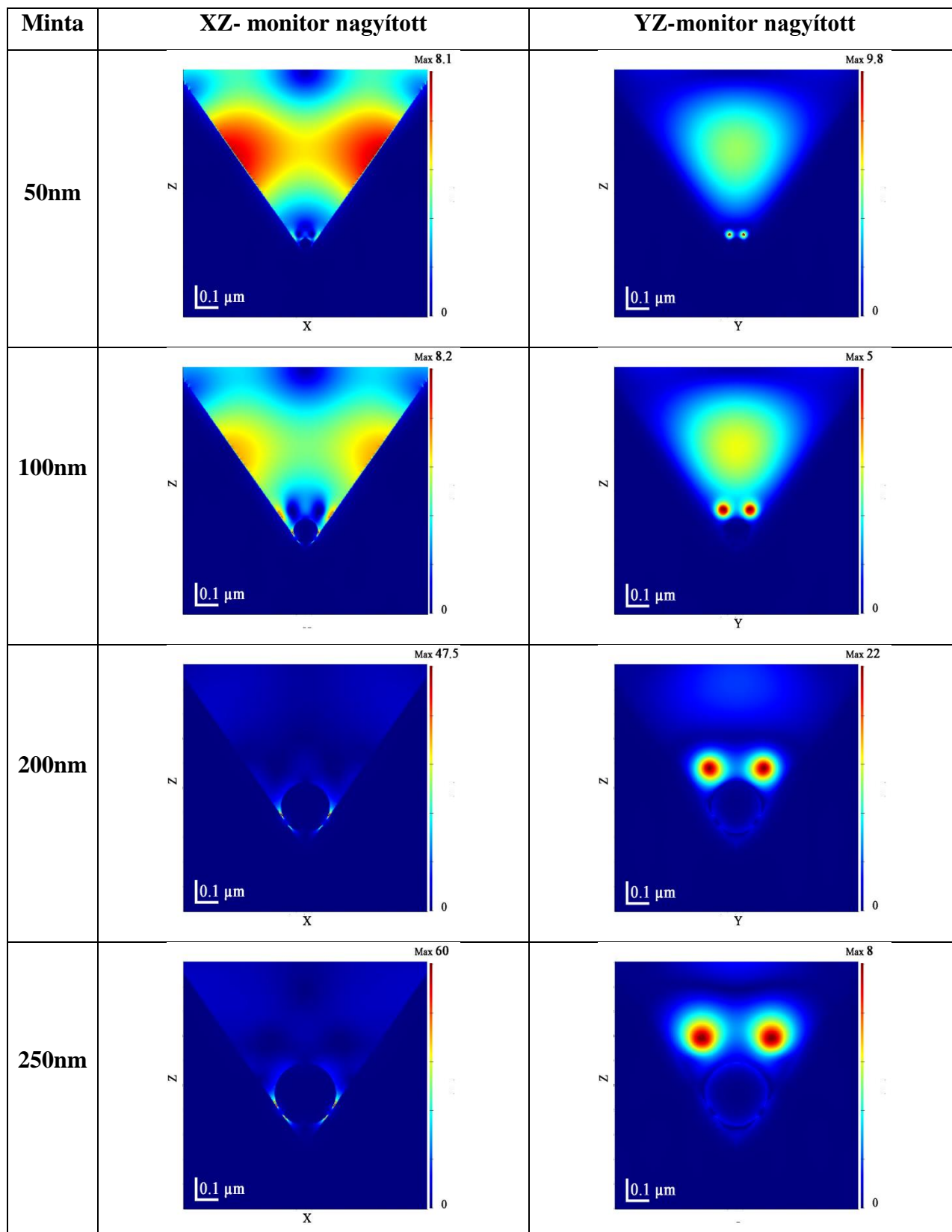


59. ábra: A modellezéssel kapott hullámhosszfüggő reflexió az egy arany nanogömböt tartalmazó mintáknál.

FDTD-modellezéssel megvizsgáltam azt is, hogyan változik a térerősség eloszlása, valamint az elméleti erősítési tényező az egymás fölött két réteg arany nanogömböt tartalmazó szerkezeteknél. A négyoldalú gúla belsejébe helyezett gömbből kiindulva könnyen belátható, hogy amennyiben a nanogömböt a gúla csúcsához toljuk, alatta, a második sorba négy gömböt lehet elhelyezni. Az ilyen struktúrákon kapott téreloszlásokat a 60. ábra mutatja, a 61. ábrán pedig ugyanezt felnagyítva az üreg alsó harmadában. A gömböktől távol, azaz az XY-monitorsíokban a téreloszlás az egygömbös szerkezetekhez hasonlóan nem igazán változik. A nanogömbök számának növekedésével viszont jóval nagyobb mértékű a térerősség ezek környezetében való lokalizációja: az XZ-monitorsíokban a 200 és 250 nm-es, az YZ-ben viszont mindegyik minta esetében az üregek alján látható a maximum, és az üreg többi részén – a lineáris intenzitáskálával való ábrázolás sajátossága miatt – alig figyelhető meg intenzitás.

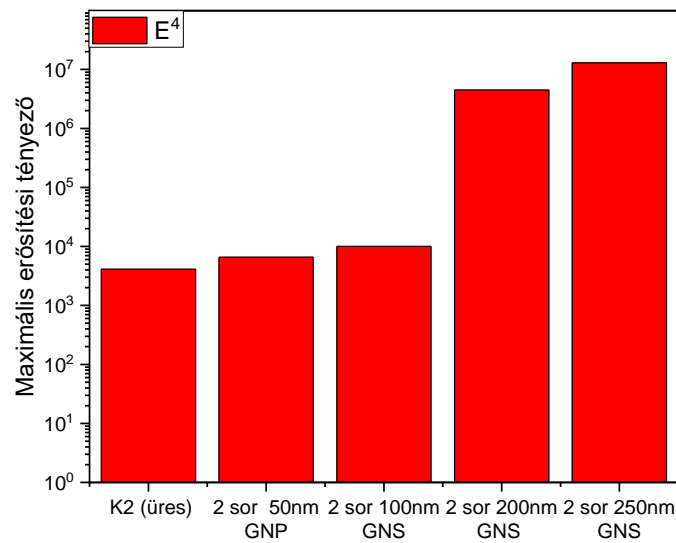


60. ábra: A térerősség eloszlása üres és két réteg 50, 100, 200 és 250 nm-es aranygömböt tartalmazó inverz piramisokban.



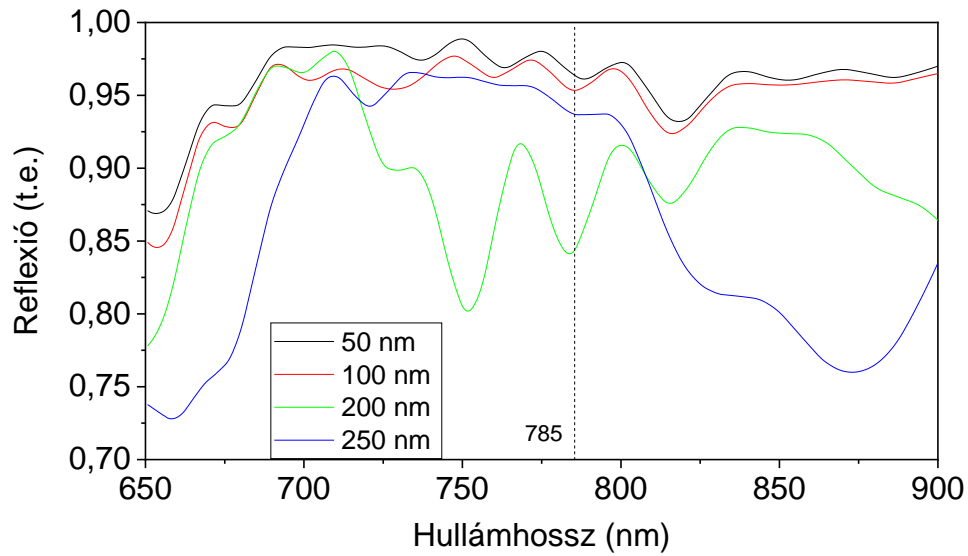
61. ábra: A térerősség eloszlása két réteg 50, 100, 200 és 250 nm-es aranygömböt tartalmazó inverz piramisok alsó harmadában

A maximális térerősségek értékei és változása a nanogömb méretével hasonló az egy gömböt tartalmazó inverz piramisoknál kapott adatokhoz (58. és 62. ábra).



62. ábra: A modellezéssel kapott maximális térerősségek a két sor arany nanogömböt tartalmazó mintáknál.

A reflexiós spektrumok változása is hasonló az egy nanogömböt tartalmazó mintákon tapasztaltakhoz. Az 50 és 100 nm-es minták görbéi hasonlóan változnak, ezeknél hangsúlyosabb a 200 nm-es minta reflexiócsökkenése (63. ábra). Ebben egy keskeny és nagyon intenzív plazmonrezonancia-csúcs jelenik meg 765 nm körül. A 250 nm-es minta pedig itt is 800-900 nm körül mutat erőteljes csökkenést, aminek hullámhossz-tartománya kisebb, mint az egysoros mintáé.



63. ábra: A modellezéssel kapott hullámhosszfüggő reflexió a két arany nanogömböt tartalmazó mintáknál.

A kapott eredmények azt mutatják, hogy a kétféle SERS-hordozótípus, azaz az arany nanogömb és a periodikus morfológiájú felület kombinálása jelentősen megnövelheti a felületerősítés hatékonyságát. A gyakorlati alkalmazás szempontjából megoldandó probléma a nanogömbök megfelelő rögzítése az üregek belsejében. Az egyszerű gravitációs megoldásnál a gömbök könnyen kimoshatók a felületről. A rögzítés azért is fontos, mert az arany nanogömbök perforált hordozókkal való kombinálása lenne igazán hatékony az óriási térerősítés folyadékon és gázmintákon való alkalmazására.

6. ÖSSZEFOGLALÓ

A felületerősített Raman-szórás intenzíven kutatott tudományterület, melyen a fókusz egyre inkább a gyakorlati alkalmazások és az új SERS-hordozók kifejlesztése felé tolódik. Napjainkban egy SERS-hordozónak az elérhető legnagyobb erősítési tényező biztosítása mellett sokszor más funkciót is biztosítani kell, például a mérni kívánt objektumok csapdázását. Doktori munkám keretében ilyen, felületerősített Raman-szórásra alkalmas többfunkciós hordozókkal foglalkoztam. Az általunk tervezett, létrehozott és vizsgált struktúrák inverz jellegük miatt meghatározott mérettartományban képesek mikroobjektumok csapdázására, míg a perforált minták akár azok folyadékokból való kiszűrésére is.

A fotolitográfia és az izotrop/anizotrop marás nyújtotta mintakészítési lehetőségeket felhasználva készített SERS-hordozókon kísérleti SERS-méréseket és modellszámításokat is végeztem. Az üregek alkotta minták SERS-erősítési mechanizmusának alaposabb megértése érdekében a SEM-képekről és fehérfényű interferometriás adatokból kapott méretekkel reprodukáltam a hordozók felületét, és azokon FDTD-szimulációval meghatároztam a térerősség eloszlását.

A zárt üregek alkotta SERS-hordozóba nehezen jut be a mérendő minta. Az átfolyásos SERS-hordozóknál viszont a méretek jó megválasztásával elérhető, hogy az objektumok bejussanak az üregekbe, és ott csapdázódjanak. Munkám során két ilyen hordozót is vizsgáltam, amelyeket polimer mikrogömbök és vörösvértetek csapdázására és SERS-spektrumainak rögzítésére használtam. Ezeknél is modelleztem az elektromos téreloszlást a polikromatikus síkhullámmal való kölcsönhatás során.

Kutatásaim során kimutattam, hogy arany nanogömbök inverz piramisba helyezése és átmérőjének növelése több nagyságrenddel képes megnövelni a felületerősített jel intenzitását, azaz így az üres üreghez képest jóval hatékonyabb felületerősítési geometria hozható létre. A legnagyobb erősítéseket 200 nm feletti átmérővel rendelkező nanogömbökkel mértem. Az intenzitásnövekedés a spektrum minden részére kiterjed: a Raman-sávokra és a fluoreszcencia-háttérre is. Modellszámításaim alapján a jelenség mögött a térerősség kicsatolása áll.

Doktori munkám keretében kapott eredményeim megmutatták az üregek mátrixa alkotta SERS-hordozók előnyös tulajdonságait, a hatékonyságot jelentősen megnövelni képes továbbfejlesztési irányok. További kutatómunkám során szeretném kiaknázni az átfolyásos és az arany nanogömböt tartalmazó SERS-hordozókban rejlő ígéretes gyakorlati alkalmazási lehetőségeket.

Tudományos eredményeimet az alábbi tézispontokban foglalom össze:

- 1.1. *Szilícium hordozón fotolitográfiával kialakított, különböző méretű négyoldalú gúla, lekerekített élű négyoldalú gúla és félgömb alakú üregek periodikus mintázata alkotta, aranyréteggel bevont hordozók összehasonlító Raman-spektroszkópiai vizsgálatával kimutattam, hogy a $2 \times 2 \mu\text{m}$ alapélű négyoldalú gúla alkotta minta rendelkezik a legnagyobb felületerősítési tényezővel. [I,II]*
- 1.2. *Időtartománybeli véges differenciák módszerével végzett modellszámításokkal meghatároztam az elektromos térerősség lokális eloszlását, és azt találtam, hogy annak maximuma a négyoldalú gúlánál az üreg alsó részére koncentrálódik. Az éleket tartalmazó szerkezettől (négyoldalú gúla) az állandó görbületű felület (félgömb) felé haladva az elektromos térerősség forrópontjainak intenzitása csökken a $2 \times 2 \mu\text{m}$ alapéllel rendelkező mintáknál. [I,II]*
- 2.1. *Optikai mikroszkópiás és pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálatokkal, valamint Raman-spektroszkópiai mérésekkel igazoltam, hogy a szilícium hordozón fotolitográfiával kialakított, $2 \times 2 \mu\text{m}$ alapéllel rendelkező csonka inverz négyoldalú gúla alakú üregek periodikus mátrixa alkotta, aranyréteggel bevont átfolyásos hordozó alkalmas a $2 \mu\text{m}$ -nél és nagyobb részecskék csapdázására és az azok felületén található funkciós csoportok felületerősített Raman-szórással való vizsgálatára. [III,IV]*
- 2.2. *Időtartománybeli véges differenciák módszerével végzett modellszámításokkal kimutattam, hogy a $2 \times 2 \mu\text{m}$ alapéllel rendelkező, aranyréteggel bevont csonka inverz négyoldalú gúla alakú üregben csapdázott $2 \mu\text{m}$ -es polimer mikrogömbnél a térerősség a polimergömb környezetébe koncentrálódik. [III,IV]*
3. *A felületerősített Raman-szórás és fluoreszcencia együttes intenzitásának több nagyságrenddel való megnövekedését figyeltem meg $2 \times 2 \mu\text{m}$ alapéllel rendelkező négyoldalú gúla alakú aranybevonatos üregbe helyezett 50-250 nm átmérőjű arany nanogömb alkotta komplex struktúráknál. Azt találtam, hogy a felületerősített Raman- és a fluoreszcenciajel intenzitása növekszik az arany nanogömb méretével. A fenti struktúrákon időtartománybeli véges differenciák módszerével végzett modellezéssel kimutattam, hogy a 200 nm-nél és nagyobb arany nanogömbök esetében a térerősség maximuma az arany nanogömb környezetére lokalizálódik, és a legnagyobb felületerősítés a gömb ívelt és az inverz gúla sík felülete közötti szűk térrészekben alakul ki. [V,VI]*

7. SUMMARY

The new scientific results achieved in my research work are summarized in the following thesis:

- 1.1. *By comparing Raman spectroscopic signals recorded on periodic arrays of cavities of a quadrilateral pyramid, rounded quadrilateral pyramid, and hemispherical shape of different sizes created in silicon wafers, I showed that the quadrilateral pyramidal pattern with two-micrometer base size has the largest SERS enhancement factor. [I,II]*
- 1.2. *By performing finite-difference time-domain model calculations, I determined the local distribution of the electric field and the maximum enhancement factor of the investigated structures. I found the field enhancement to be the largest in quadrilateral pyramids, where the maximum is localized at the bottom part of the cavity. Also, the intensity of the hotspots of the electric field decreases when the shape is going from structures with definite edges (quadrilateral pyramids) to surfaces of constant curvature (hemispheres). [I,II]*
- 2.1. *By using optical microscopy, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy, I demonstrated that a flow-through periodic array of inverse, truncated quadrilateral pyramidal cavities, formed by photolithography on a silicon substrate with a two-micrometer base and covered with a layer of gold, is suitable for entrapment of two micrometer-sized particles, and for surface enhancement Raman amplification of characteristic Raman bands of functional groups residing on the particle surface. [III,IV]*
- 2.2. *By performing finite-difference time-domain model calculations I showed that the maximum of electric field enhancement is concentrated at the bottom surface of the two-micrometer sized polymer microsphere entrapped in a gold-coated truncated quadrilateral pyramidal cavity. [III,IV]*
3. *Several orders of magnitude increase of the Raman scattering and fluorescence intensity was observed in structures formed by entrapping 50-250 nanometer-sized gold nanospheres at the bottom of a gold-plated quadrilateral pyramidal cavity with two-micrometer base. I found that the overall amplification of the intensity of Raman scattering and fluorescence increases with the size of the gold nanosphere. By performing finite-difference time-domain model calculations on these structures, I showed that in structures with 200 nm sized and larger gold nanospheres the maximum*

of electric field enhancement is localized in the surrounding of gold nanospheres, and the high plasmonic enhancement is concentrated in closed gaps between the curved and planar surfaces of the nanosphere and the inverse pyramid, respectively. [V,VI]

8. TÉZISPONTOKHOZ KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK

- I. **István Rigó**, Miklós Veres, László Himics, Tamás Váczi, Péter Fürjes; Preparation and Characterization of SERS Substrates of Different Morphology; In Petkov P., Tsiulyanu D., Popov C., Kulisch W. (eds) *Advanced Nanotechnologies for Detection and Defence against CBRN Agents*, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, Springer, Dordrecht, pp. 63-68 (2019).
- II. **István Rigó**, Miklós Veres, László Himics, Sára Tóth, Aladár Czitrovszky, Attila Nagy, Péter Fürjes; Comparative Analysis of SERS Substrates of Different Morphology; *PROCEDIA ENGINEERING* 168, 371-374 (2016).
- III. **István Rigó**, István Rigó, Miklós Veres, Péter Fürjes; SERS Active Periodic 3D Structure for Trapping and High Sensitive Molecular Analysis of Particles or Cells; *PROCEEDINGS* 1(4), 560 (2017).
- IV. **István Rigó**, Miklós Veres, Tamás Váczi, Eszter Holczer, Orsolya Hakkel, András Deák, Péter Fürjes; Preparation and Characterization of Perforated SERS Active Array for Particle Trapping and Sensitive Molecular Analysis; *Biosensors* 9 (3), 93 (2019).
- V. **István Rigó**, Miklós Veres, Orsolya Hakkel, Péter Fürjes; Hierarchically Combined Periodic SERS Active 3D Micro- and Nanostructures for High Sensitive Molecular Analysis; *PROCEEDINGS* 2(13), 1069 (2018).
- VI. **István Rigó**, Miklós Veres, Zsuzsanna Pápa, László Himics., Rebeka Öcsi, Orsolya Hakkel, Péter Fürjes; Plasmonic enhancement in gold coated inverse pyramid substrates with entrapped gold nanoparticles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 253, 107128 (2020).

9. A DOLGOZAT TÉMAKÖRÉHEZ NEM KAPCSOLÓDÓ EGYÉB KÖZLEMÉNYEK

- 1) L. Himics, S. Tóth, M. Veres, A. Czitrovsky, A. Nagy, D. Oszetzky, A. Kerekes, S. Kugler, I. Rigó, A. Tóth, and M. Koós, “Creation of blue light emitting color centers in nanosized diamond for different applications,” *Nato Science For Peace And Security Series A: Chemistry And Biology*, vol. 39, pp. 93–101 (2015).
- 2) S. Kugler, A. Kerekes, A. Nagy, I. Rigó, M. Veres, and A. Czitrovsky, “New optical method for MMAD determination of the metered dose inhalators,” in *European Aerosol Conference*, (2015).
- 3) I. Rigó, A. Czitrovsky, L. Himics, A. Kerekes, S. Kugler, M. Koós, A. Nagy, D. Oszetzky, S. Tóth, T. Verebélyi, and M. Veres, “Determination amount of impactor settled pharmacies with optical microscope methods,” in *European Aerosol Conference*, (2015).
- 4) A. Kerekes, S. Kugler, A. Nagy, D. Oszetzky, M. Veres, I. Rigó, and A. Czitrovsky, “Az APSD változásának mérése inhalációs készítmények esetében magas páratartalmú környezetben különböző tartózkodási időtartamok mellett,” *A XII. Magyar Aeroszol Konferencia előadás-kivonatai*, Szeged, pp. 34-35, (2015).
- 5) I. Rigó, A. Czitrovsky, L. Himics, A. Kerekes, S. Kugler, M. Koós, A. Nagy, D. Oszetzky, S. Tóth, T. Verebélyi, and M. Veres, “Impaktorban kiülepedett gyógyszer-mennyiségek meghatározása optikai mikroszkópiás módszerekkel,” *A XII. Magyar Aeroszol Konferencia előadás-kivonatai*, Szeged, p. 38-39, (2015).
- 6) S. Kugler, A. Kerekes, A. Nagy, I. Rigó, M. Veres, and A. Czitrovsky, “Kimért dóziszú inhalátorok méreteloszlásának meghatározása az új generációs kaszkád impaktorttal,” in *A XII. Magyar Aeroszol Konferencia előadás-kivonatai*, Szeged, pp. 82–83, (2015).
- 7) S. Tóth, L. Himics, M. Koós, P. Schlosser, T. Verebélyi, I. Rigó, M. Veres, A. Kerekes, A. Nagy, D. Oszetzky, S. Kugler, and A. Czitrovsky, “Különböző aeroszol gyógyszerek fotolumineszcencia módszerrel történő vizsgálata” in *A XII. Magyar Aeroszol Konferencia előadás-kivonatai*, Szeged, pp. 93–94, (2015).
- 8) M. Veres, I. Rigó, L. Himics, T. Verebélyi, S. Tóth, M. Koós, A. Nagy, A. Kerekes, D. Oszetzky, S. Kugler, and A. Czitrovsky, “Measurements of aerosol drug deposition using optical methods,” in *The 23th International Conference on Advanced Laser Technologies, ALT’15*, (2015).
- 9) A. Kerekes, A. Nagy, M. Veres, I. Rigó, Á. Farkas, and A. Czitrovsky, “In vitro and in silico (IVIS) flow characterization in an idealized human airway geometry using laser Doppler anemometry and computational fluid dynamics techniques,” *MEASUREMENT*, vol. 90, pp. 144–150, (2016).
- 10) I. Rigó, L. Himics, A. Nagy, A. Czitrovsky, S. Tóth, P. Fürjes, G. Singh, and M. Veres, “Gold-plated silicon nanostructures for surface-enhanced Raman scattering (SERS),” in *17th International Conference “Laser Optics”*, (2016).

- 11) A. Czitrovsky, A. Nagy, M. Veres, A. Kerekes, and I. Rigó, “Complex measurement of aerosol drug deposition using laser methods,” in *17th International Conference Laser Optics*, (2016).
- 12) M. Veres, I. Rigó, L. Himics, S. Tóth, A. Nagy, A. Czitrovsky, C. Popov, and V. Ralchenko, “Study of Nitrogen Incorporation into Nanodiamond Films by Multi-wavelength Raman Spectroscopy,” in *24th Annual International Conference on Advanced Laser Technologies*, (2016).
- 13) I. Rigó, M. Veres, A. Czitrovsky, P. Takács, D. Beke, L. Himics, S. Tóth, and P. Fürjes, “Surface-enhanced Raman scattering of SiC and diamond nanostructures,” in *24th Annual International Conference on Advanced Laser Technologies*, (2016).
- 14) A. Nagy, A. Czitrovsky, M. Veres, A. Kerekes, and I. Rigó, “Characterisation of pharmaceutical inhalers and study of pulmonary drug delivery using lasers and optical methods,” in *24th Annual International Conference on Advanced Laser Technologies*, (2016).
- 15) L. Himics, M. Veres, S. Tóth, I. Rigó, and M. Koós, “Experimental Study of Spectral Parameters of Silicon-Vacancy Centers in MWCVD Nanodiamond Films Important for Sensing Applications,” in *Advanced Nanotechnologies for Detection and Defence against CBRN Agents*, pp. 215–220, (2018).
- 16) M. Veres, L. Himics, I. Rigó, A. Nagy, S. Toth, S. Kugler, P. Baranyai, A. Czitrovsky, and T. Vaczi, “In vivo study of cell division with stimulated Raman scattering,” in *Proceedings - International Conference Laser Optics*, pp. 548, (2018).
- 17) A. Nagy, M. Veres, I. Rigó, I. Vass, I. Kreisz, and A. Czitrovsky, “Characterisation of biological smoke generated by short pulse lasers,” in *Proceedings - International Conference Laser Optics*, p. 604, (2018).
- 18) L. Himics, M. Veres, C. Popov, N. Felgen, T. Vaczi, I. Rigó, S. Tóth, and M. Koós, “Enhancement of the light emission of color center containing nanodiamond structures,” in *Proceedings - International Conference Laser Optics*, pp. 392–392, (2018).
- 19) M. Veres, L. Himics, I. Rigó, T. S. Borossáné, R. Holomb, M. M.Hadi, and T. Váczi, “Indukált Raman-szórás femto-szekundumos lézerrel,” in *Kvantumelektronika*, (2018).
- 20) A. Czitrovsky, A. Nagy, M. Veres, S. Kugler, I. Kreisz, I. Vass, and I. Rigó, “Measurements of surgical smoke using optical methods,” in *26th International Conference on Advanced Laser Technologies. Book of Abstracts*, pp. 138–138, (2018).
- 21) Nagy, A. Czitrovsky, M. Veres, S. Kugler, I. Kreisz, I. Vass, and I. Rigó, “Characterization of the aerosol plume released during laser tissue interactions,” in *26th International Conference on Advanced Laser Technologies. Book of Abstracts*, pp. 139–139, (2018).
- 22) L. Himics, M. Veres, M. Koós, S. Tóth, I. Rigó, P. Baranyai, T. Váczi, A. Czitrovsky, A. Nagy, R. Holomb, D. Oszetzky, N. Felgen, and C. Popov, “Multi-Wavelengths Fluorescence and Raman Spectroscopic Study of The SiV Center Containing Diamond Nanostructures,” in *26th International Conference on Advanced Laser Technologies. Book of Abstracts*, p. 150, (2018).
- 23) R. Holomb, M. Veres, O. Kondrat, I. Rigó, L. Himics, A. Czitrovsky, A. Csik, V. Takats, and V. Mitsa, “Synthesis, reversible laser modification and structural

- characterization of As-S based functional media for ultrafast photonics,” in *26th International Conference on Advanced Laser Technologies. Book of Abstracts*, p. 151, (2018).
- 24) M. Veres, L. Himics, I. Rigó, S. Tóth, P. Baranyai, A. Czitrovszky, and T. Váczi, “In Vivo Study of Intracellular Processes in Animal Embryo with Stimulated Raman Imaging,” in *26th International Conference on Advanced Laser Technologies. Book of Abstracts*, p. 137, (2018).
- 25) L. Himics, M. Veres, S. Tóth, I. Rigó, and M. Koós, “Origin of the asymmetric zero-phonon line shape of the silicon-vacancy center in nanocrystalline diamond films,” *Journal of Luminescence*, vol. 215, (2019).
- 26) S. Kugler, A. Nagy, A. Kerekes, M. Veres, I. Rigó, and A. Czitrovszky, “Determination of emitted particle characteristics and upper airway deposition of Symbicort® Turbuhaler dry powder inhaler,” *Journal Of Drug Delivery Science And Technology*, vol. 54, (2019).
- 27) O. Hakkel, I. Rigó, M. Veres, and P. Fürjes, “Microfluidically Integrated SERS Active Cell Trap Array for Sensitive Analysis of Red Blood Cells,” in *20th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems and Eurosensors XXXIII (Transducers 2019 And Eurosensors XXXIII)*, pp. 964–967, (2019).

10. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] J. R. Ferraro, K. Nakamoto and C. W. Brown, *Chapter 1--Basic Theory BT-Introductory Raman Spectroscopy*, San Diego: Academic Press, (2003).
- [2] Г. С. Ландсберг and Л. И. Мандельштам, "Новое явление при рассеянии света (предварительное сообщение)," *Журнал Русского физ.-хим. об-ва*, vol. 60, pp. 335-338, (1928).
- [3] C. V. Raman, "A change of wave-length in light scattering," *Nature*, vol. 121, p. 619, (1928).
- [4] C. V. Raman and K. S. Krishnan, "A new type of secondary radiation," *Nature*, vol. 121, p. 501, (1928).
- [5] R. Singh and F. Riess, "The 1930 Nobel Prize for Physics: a close decision?," *Notes and Records of the Royal Society of London*, vol. 55, pp. 267-283, (2001).
- [6] R. A. Nyquist and R. O. Kagel, *Handbook of infrared and raman spectra of inorganic compounds and organic salts: infrared spectra of inorganic compounds*, vol. 4, Academic press, (2012).
- [7] S. A. Holmstrom, T. H. Stievater, D. A. Kozak, M. W. Pruessner, N. Tyndall, W. S. Rabinovich, R. A. McGill and J. B. Khurgin, "Trace gas Raman spectroscopy using functionalized waveguides," *Optica*, vol. 3, pp. 891-896, (2016).
- [8] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*, Wiley, (2013).
- [9] K. Kamarás and A. Pekker, "Identification and separation of metallic and semiconducting carbon nanotubes," *Oxford Handbook of Nanoscience and Technology: Volume 2: Materials: Structures, Properties and Characterization Techniques*, vol. 2, p. 141, (2010).
- [10] M. Votteler, D. A. Carvajal Berrio, M. Pudlas, H. Walles, U. A. Stock and K. Schenke-Layland, "Raman spectroscopy for the non-contact and non-destructive monitoring of collagen damage within tissues," *Journal of biophotonics*, vol. 5, pp. 47-56, (2012).
- [11] E. J. Di Liscia, F. Alvarez, E. Burgos, E. B. Halac, H. Huck and M. Reinoso, "Stress analysis on single-crystal diamonds by Raman spectroscopy 3D mapping," *Materials Sciences and Applications*, (2013).

- [12] A. S. Paipetis, "Stress induced changes in the raman spectrum of carbon nanostructures and their composites," in *Carbon nanotube enhanced aerospace composite materials*, Springer, pp. 185-217, (2013).
- [13] M. Lapp, C. M. Penney and L. M. Goldman, "Vibrational Raman scattering temperature measurements," *Optics communications*, vol. 9, pp. 195-200, (1973).
- [14] R. Menzel, *Photonics: linear and nonlinear interactions of laser light and matter*, Springer Science & Business Media, (2013).
- [15] I. R. Lewis and H. Edwards, *Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line*, CRC Press, (2001).
- [16] J. Cazes, *Analytical instrumentation handbook*, CRC Press, (2004).
- [17] „Raman Scattering and Fluorescence,” [Online]. Available: http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/Fluorescence_01.pdf. [Hozzáférés dátuma: 04 08 2019].
- [18] J.-G. Skinner and W. G. Nilsen, "Absolute Raman scattering cross-section measurement of the 992 cm⁻¹ line of benzene," *Journal of the Optical Society of America*, vol. 58, pp. 113-119, (1968).
- [19] W. R. Fenner, H. A. Hyatt, J. M. Kellam and S. P. S. Porto, "Raman cross section of some simple gases," *Journal of the Optical Society of America*, vol. 63, pp. 73-77, (1973).
- [20] M. Prochazka, *surface-enhanced raman spectroscopy: Bioanalytical, Biomolecular and Medical Applications*, Springer, (2017).
- [21] R. Liu, J.-f. Liu, X.-x. Zhou and G.-b. Jiang, "Applications of Raman-based techniques to on-site and in-vivo analysis," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 30, pp. 1462-1476, (2011).
- [22] A. G. Ryder, "Surface enhanced Raman scattering for narcotic detection and applications to chemical biology," *Current opinion in chemical biology*, vol. 9, pp. 489-493, (2005).
- [23] C. Yuen, W. Zheng and Z. Huang, "Surface-enhanced raman scattering: principles, nanostructures, fabrications, and biomedical applications," *Journal of Innovative Optical Health Sciences*, vol. 1, pp. 267-284, (2008).

- [24] M. E. Abdelsalam, P. N. Bartlett, J. J. Baumberg, S. Cintra, T. A. Kelf and A. E. Russell, "Electrochemical SERS at a structured gold surface," *Electrochemistry Communications*, vol. 7, pp. 740-744, (2005).
- [25] S. Wei, M. Zheng, Q. Xiang, H. Hu and H. Duan, "Optimization of the particle density to maximize the SERS enhancement factor of periodic plasmonic nanostructure array," *Optics express*, vol. 24, pp. 20613-20620, (2016).
- [26] A. Pallaoro, G. B. Braun and M. Moskovits, "Biotags based on surface-enhanced Raman can be as bright as fluorescence tags," *Nano letters*, vol. 15, pp. 6745-6750, (2015).
- [27] A. Y. Panarin, V. S. Chirvony, K. I. Kholostov, P.-Y. Turpin and S. N. Terekhov, "Formation of SERS-active silver structures on the surface of mesoporous silicon," *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 76, pp. 280-287, (2009).
- [28] D. Graham, M. Moskovits and Z.-Q. Tian, "SERS--facts, figures and the future," *Chemical Society Reviews*, vol. 46, pp. 3864-3865, (2017).
- [29] P. Larkin, *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*, Elsevier, (2017).
- [30] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*, Elsevier, (2008).
- [31] D. L. Andrews and A. A. Demidov, *An introduction to laser spectroscopy*, Springer Science & Business Media, (2012).
- [32] E. Le Ru and P. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects*, Elsevier, (2008).
- [33] E. C. Le Ru, M. Meyer, E. Blackie and P. G. Etchegoin, "Advanced aspects of electromagnetic SERS enhancement factors at a hot spot," *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, vol. 39, pp. 1127-1134, (2008).
- [34] R. Pilot, R. Signorini, C. Durante, L. Orian, M. Bhamidipati and L. Fabris, "A review on surface-enhanced Raman scattering," *Biosensors*, vol. 9, p. 57, (2019).
- [35] K. Yee, "Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media," *IEEE Transactions on antennas and propagation*, vol. 14, pp. 302-307, (1966).

- [36] Z. Zeng, Y. Liu and J. Wei, "Recent advances in surface-enhanced raman spectroscopy (SERS): Finite-difference time-domain (FDTD) method for SERS and sensing applications," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 75, pp. 162-173, (2016).
- [37] „Spectroscopy/Molecular energy levels,” [Online]. Available: https://en.wikiversity.org/wiki/Spectroscopy/Molecular_energy_levels. [Hozzáférés dátuma: 04 08 2019].
- [38] Y. B. Band and Y. Avishai, *Quantum mechanics with applications to nanotechnology and information science*, Academic Press, (2013).
- [39] E. B. Wilson, J. C. Decius and P. C. Cross, *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*, Courier Corporation, (1980).
- [40] T. Vácsi, *Raman-spektroszkópia*, Miskolci Egyetem, (2011).
- [41] D. C. Harris and M. D. Bertolucci, *Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*, Courier Corporation, (1989).
- [42] C. Kittel, *Bevezetés a szilárdtest-fizikába*, Műszaki kiadó., (1981).
- [43] „Dispersion relations and phonons,” [Online]. Available: <http://users.aber.ac.uk/ruw/teach/334/dispred.php>. [Hozzáférés dátuma: 23 06 2019].
- [44] H. Azhari, "Propagation of acoustic waves in solid materials," pp. 75-92, (2010).
- [45] „latticevibrations:phononscattering,” [Online]. Available: https://www.cambridge.org/mx/files/8813/6689/8934/2064_ch06.pdf. [Hozzáférés dátuma: 04 08 2019].
- [46] S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. G. Requicha, B. E. Koel and H. A. Atwater, "Plasmonics—A route to nanoscale optical devices," *Advanced Materials*, vol. 15, pp. 562-562, (2003).
- [47] J.-H. Hooijschuur, M. F. C. Verkaaik, G. R. Davies and F. Ariese, "Will Raman meet bacteria on Mars? An overview of the optimal Raman spectroscopic techniques for carotenoid biomarkers detection on mineral backgrounds," *Netherlands Journal of Geosciences*, vol. 95, pp. 141-151, (2016).
- [48] J. Sólyom, *Fundamentals of the Physics of Solids: Volume 1: Structure and Dynamics*, vol. 1, Springer Science & Business Media, (2007).
- [49] W. Heitler, "The Quantum Theory of Radiation, 2-nd ed," *Oxford*, vol. 13, p. 170, (1944).

- [50] „RAMAN SHIFT CALCULATOR,” [Online]. Available: <http://photonetc.com/raman-shift-calculator>. [Hozzáférés dátuma: 04 08 2019].
- [51] D. W. Hahn, "Raman scattering theory," *Department of Mechanical and Aerospace Engineering, University of Florida*, (2007).
- [52] G. Turrell and J. Corset, *Raman microscopy: developments and applications*, Academic Press, (1996).
- [53] N. Colthup, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Elsevier, (2012).
- [54] D. A. Long, "The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules. 2002," *West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd*, (2002).
- [55] M. Kotlarchyk, "Scattering theory," *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition)*, pp. 2495-2503, (1999).
- [56] H. Kuzmany, "Phonon Structures and Raman Effect of Carbon Nanotubes and Graphene," in *Carbon Nanotubes and Graphene*, Elsevier, (2014), pp. 99-149.
- [57] P. Misra, *Physics of condensed matter*, Academic Press, (2011).
- [58] C. Manuel, Ed., *Light scattering in solids I.*, Springer, Berlin, (1983).
- [59] M. Fleischmann, P. J. Hendra and A. J. McQuillan, "Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode," *Chemical physics letters*, vol. 26, pp. 163-166, (1974).
- [60] D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, "Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode," *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 84, pp. 1-20, (1977).
- [61] M. G. Albrecht and J. A. Creighton, "Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode," *Journal of the american chemical society*, vol. 99, pp. 5215-5217, (1977).
- [62] M. Moskovits, "Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed on metals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 69, pp. 4159-4161, (1978).
- [63] M. Moskovits, "Surface-enhanced spectroscopy," *Reviews of modern physics*, vol. 57, p. 783, 1985.
- [64] S.-Y. Ding, E.-M. You, Z.-Q. Tian and M. Moskovits, "Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy," *Chemical Society Reviews*, vol. 46, pp. 4042-4076, (2017).

- [65] S. M. Morton and L. Jensen, "Understanding the molecule- surface chemical coupling in SERS," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 4090-4098, (2009).
- [66] J.-F. Li, Y.-F. Huang, S. Duan, R. Pang, D.-Y. Wu, B. Ren, X. Xu and Z.-Q. Tian, "SERS and DFT study of water on metal cathodes of silver, gold and platinum nanoparticles," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, pp. 2493-2502, (2010).
- [67] S. Nie and S. R. Emory, "Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering," *Science*, vol. 275, pp. 1102-1106, (1997).
- [68] J. R. Lombardi and R. L. Birke, "A unified view of surface-enhanced Raman scattering," *Accounts of chemical research*, vol. 42, pp. 734-742, (2009).
- [69] A. Otto, "Charge transfer in first layer enhanced Raman scattering and surface resistance," *Quarterly Physics Review*, vol. 3, pp. 1-14, (2017).
- [70] A. Otto, "The 'chemical'(electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering," *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, vol. 36, pp. 497-509, (2005).
- [71] L. Jensen, C. M. Aikens and G. C. Schatz, "Electronic structure methods for studying surface-enhanced Raman scattering," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, pp. 1061-1073, (2008).
- [72] R. L. Birke, V. Znamenskiy and J. R. Lombardi, "A charge-transfer surface enhanced Raman scattering model from time-dependent density functional theory calculations on a Ag 10-pyridine complex," *The Journal of chemical physics*, vol. 132, p. 214707, (2010).
- [73] A. A. Kowalska, A. Kaminska, W. Adamkiewicz, E. Witkowska and M. Tkacz, "Novel highly sensitive Cu-based SERS platforms for biosensing applications," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 46, pp. 428-433, (2015).
- [74] A. Shiohara, Y. Wang and L. M. Liz-Marzán, "Recent approaches toward creation of hot spots for SERS detection," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 21, pp. 2-25, (2014).
- [75] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Marago and M. A. Iati, "Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, p. 203002, (2017).
- [76] E. C. Le Ru and P. G. Etchegoin, "Quantifying SERS enhancements," *MRS bulletin*, vol. 38, pp. 631-640, (2013).

- [77] V. P. Polubotko, "The Theory of SERS on Dielectrics and Semiconductors," *arXiv preprint arXiv:1609.09403*, (2016).
- [78] M. A. Ordal, L. L. Long, R. J. Bell, S. E. Bell, R. R. Bell, R. W. Alexander and C. A. Ward, "Optical properties of the metals al, co, cu, au, fe, pb, ni, pd, pt, ag, ti, and w in the infrared and far infrared," *Applied optics*, vol. 22, pp. 1099-1119, (1983).
- [79] J. Sólyom, *Fundamentals of the Physics of Solids: Volume II: Electronic Properties*, vol. 2, Springer Science & Business Media, (2008).
- [80] J. M. Seminario, *Design and applications of nanomaterials for sensors*, Springer, 2014.
- [81] E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids*, vol. 3, Academic press, (1998).
- [82] K. A. Willets and R. P. Van Duyne, "Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 58, pp. 267-297, (2007).
- [83] A. P. Vinogradov, A. V. Dorofeenko, A. A. Pukhov and A. A. Lisyansky, "Exciting surface plasmon polaritons in the Kretschmann configuration by a light beam," *Physical Review B*, vol. 97, pp. 235-407, (2018).
- [84] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, John Wiley & Sons, (1999).
- [85] P. K. Jain and M. A. El-Sayed, "Plasmonic coupling in noble metal nanostructures," *Chemical Physics Letters*, vol. 487, pp. 153-164, (2010).
- [86] T. Chen, M. Pourmand, A. Feizpour, B. Cushman and B. M. Reinhard, "Tailoring plasmon coupling in self-assembled one-dimensional Au nanoparticle chains through simultaneous control of size and gap separation," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 4, pp. 2147-2152, (2013).
- [87] S. L. Kleinman, R. R. Frontiera, A.-I. Henry, J. A. Dieringer and R. P. Van Duyne, "Creating, characterizing, and controlling chemistry with SERS hot spots," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, pp. 21-36, (2013).
- [88] S. M. Stranahan and K. A. Willets, "Super-resolution optical imaging of single-molecule SERS hot spots," *Nano letters*, vol. 10, pp. 3777-3784, (2010).
- [89] G. Braun, I. Pavel, A. R. Morrill, D. S. Seferos, G. C. Bazan, N. O. Reich and M. Moskovits, "Chemically patterned microspheres for controlled nanoparticle assembly in the construction of SERS hot spots," *Journal of the american chemical society*, vol. 129, pp. 7760-7761, (2007).

- [90] P. Andrew and W. L. Barnes, "Förster energy transfer in an optical microcavity," *Science*, vol. 290, pp. 785-788, (2000).
- [91] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, Cambridge University Press, (2006).
- [92] R. Pilot, "SERS detection of food contaminants by means of portable Raman instruments," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 49, pp. 954-981, (2018).
- [93] P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah and R. P. Van Duyne, "Surface-enhanced Raman spectroscopy," *Annual Review of Analytical Chemistry*, vol. 1, pp. 601-626, (2008).
- [94] „Surface Enhanced Raman Scattering,” [Online]. Available: https://apps.lumerical.com/sp_sers.html. [Hozzáférés dátuma: 10 09 2019].
- [95] S. D. Gedney, "Introduction to the finite-difference time-domain (FDTD) method for electromagnetics," *Synthesis Lectures on Computational Electromagnetics*, vol. 6, pp. 1-250, (2011).
- [96] I. Laakso, „Introduction to the FDTD method,” [Online]. Available: https://mycourses.aalto.fi/pluginfile.php/153434/mod_resource/content/1/Introduction%20to%20FDTD.pdf. [Hozzáférés dátuma: 10 09 2019].
- [97] A. Folch, *Introduction to bioMEMS*, CRC Press, (2016).
- [98] P. Fürjes, A. Kovacs, C. Dúcsó, M. Ádám, B. Müller and U. Mescheder, "Porous silicon-based humidity sensor with interdigital electrodes and internal heaters," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 95, pp. 140-144, (2003).
- [99] A. Pongrácz, Z. Fekete, G. Márton, Z. Bérces, I. Ulbert and P. Fürjes, "Deep-brain silicon multielectrodes for simultaneous in vivo neural recording and drug delivery," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 189, pp. 97-105, (2013).
- [100] E. Holczer and P. Fürjes, "Effects of embedded surfactants on the surface properties of PDMS; applicability for autonomous microfluidic systems," *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 21, p. 81, (2017).
- [101] E. Holczer, O. Hakkel and P. Fürjes, "Fabrication of Hybrid Microfluidic System on Transparent Substrates for Electrochemical Applications," in *Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings*, (2017).
- [102] E. Horváth, Fókuszált ionsugaras nanomegmunkálás, MTA Műszaki Fizikai És Anyagtudományi Kutatóintézet, (2009).

- [103] J. X. J. Zhang and K. Hoshino, *Molecular Sensors and Nanodevices: Principles, Designs and Applications in Biomedical Engineering*, Academic Press, (2018).
- [104] „Fabricating MEMS and Nanotechnology,” [Online]. Available: <https://www.memsnet.org/about/fabrication.html>. [Hozzáférés dátuma: 04 08 2019].
- [105] K. E. Bean, "Anisotropic etching of silicon," *IEEE Transactions on electron devices*, vol. 25, pp. 1185-1193, (1978).
- [106] A. J. Nijdam, "Anisotropic wet-chemical etching of silicon pits, peaks, principles, pyramids and particles," *University of Twente*, (2001).
- [107] M. A. Hopcroft, W. D. Nix and T. W. Kenny, "What is the Young's Modulus of Silicon?," *Journal of microelectromechanical systems*, vol. 19, pp. 229-238, (2010).
- [108] K. Sato, M. Shikida, T. Yamashiro, K. Asaumi, Y. Iriye and M. Yamamoto, "Anisotropic etching rates of single-crystal silicon for TMAH water solution as a function of crystallographic orientation," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 73, pp. 131-137, (1999).
- [109] S. Dutta, M. Imran, P. Kumar, R. Pal, P. Datta and R. Chatterjee, "Comparison of etch characteristics of KOH, TMAH and EDP for bulk micromachining of silicon (110)," *Microsystem technologies*, vol. 17, p. 1621, (2011).
- [110] N. P. Mahalik, *Micromanufacturing and nanotechnology*, Springer, (2006).
- [111] H. H. Gatzen, V. Saile and J. Leuthold, *Micro and nano fabrication*, Springer, (2016).
- [112] „Wet-chemical etching of silicon and SiO₂,” [Online]. Available: https://www.microchemicals.eu/technical_information/silicon_etching.pdf. [Hozzáférés dátuma: 22 08 2019].
- [113] J. Frühauf, E. Gärtner and S. Krönert, *Shape and functional elements of the bulk silicon microtechnique*, Springer, (2005).
- [114] G. D'Arrigo, A. Severino, G. Milazzo, C. Bongiorno, N. Piluso, G. Abbondanza, M. Mauceri, G. Condorelli and F. La Via, "3C-SiC heteroepitaxial growth on inverted silicon pyramids (ISP)," in *Materials Science Forum*, (2010).
- [115] J. Albero, L. Nieradko, C. Gorecki, H. Ottevaere, V. Gomez, H. Thienpont, J. Pietarinen, B. Päivänranta and N. Passilly, "Fabrication of spherical microlenses by a combination of isotropic wet etching of silicon and molding techniques," *Optics express*, vol. 17, pp. 6283-6292, (2009).

- [116] Y. Wang, L. Yang, Y. Liu, Z. Mei, W. Chen, J. Li, H. Liang, A. Kuznetsov and D. Xiaolong, "Maskless inverted pyramid texturization of silicon," *Scientific reports*, vol. 5, (2015).
- [117] "3D Optical Profiler Manuals," [Online]. Available: <https://www.zygo.com/?sup=/resource/manuals.cgi?type=profilers>. [Hozzáférés dátuma: 22 08 2019].
- [118] H. Ozdemir, "Comparison of linear, cubic spline and akima interpolation methods," [Online]. Available: <http://www.jive.nl/jivewiki/lib/exe/fetch.php?media=expres:fabric:interpolation.pdf> [Hozzáférés dátuma: 22 08 2019].
- [119] E. Roth and P. Fredericks, "Simple technique for measuring Fourier transform surface-enhanced Raman spectra of organic compounds," in *9th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy*, (1994).
- [120] Y. Fleger, Y. Mastai, M. Rosenbluh and D. H. Dressler, "Surface enhanced Raman spectroscopy of aromatic compounds on silver nanoclusters," *Surface Science*, vol. 603, pp. 788-793, (2009).
- [121] E. Droghetti, F. P. Nicoletti, L. Guandalini, G. Bartolucci and G. Smulevich, "SERS detection of benzophenones on viologen functionalized Ag nanoparticles," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 44, pp. 1428-1434, (2013).
- [122] L. Babkov, J. Baran, N. A. Davydova, V. I. Mel'nik and K. E. Uspenskiy, "Raman spectra of metastable phase of benzophenone," *Journal of molecular structure*, vol. 792, pp. 73-77, (2006).
- [123] G. Varsányi, *Vibrational spectra of benzene derivatives*, Elsevier, (2012).
- [124] J. Blažević and L. Colombo, "The vibrational spectrum of the benzophenone molecule," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 11, pp. 143-149, (1981).
- [125] R. C. Weast, M. J. Astle, W. H. Beyer and others, *CRC handbook of chemistry and physics*, vol. 69, CRC press Boca Raton, FL, (1988).
- [126] R. Eli and B. Gersh, *Kinetic Theory of Nucleation*, CRC Press Illustrations, (2016).
- [127] W.-D. Li, F. Ding, J. Hu and S. Y. Chou, "Three-dimensional cavity nanoantenna coupled plasmonic nanodots for ultrahigh and uniform surface-enhanced Raman scattering over large area," *Optics express*, vol. 19, pp. 3925-3936, (2011).

- [128] K. Kim, H. B. Lee and K. S. Shin, "Surface-enhanced Raman scattering characteristics of nanogaps formed by a flat Ag substrate and spherical Pt nanoparticles," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 100, pp. 10-14, (2013).
- [129] I. Yoon, T. Kang, W. Choi, J. Kim, Y. Yoo, S.-W. Joo, Q.-H. Park, H. Ihee and B. Kim, "Single nanowire on a film as an efficient SERS-active platform," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 758-762, (2008).
- [130] R. Yury, M. David and D. John F., "Photonic nanojets in coupled microcavities," *The European Conference on Lasers and Electro-Optics*, (2009).
- [131] T. Jakub, Š. Václav and E. Petra, "The Preparation of Composite Material of Graphene Oxide–Polystyrene," *3rd International Conference on Environment, Chemistry and Biology*, (2014).
- [132] J. R. Anema, A. G. Brolo, A. Felten and C. Bittencourt, "Surface-enhanced Raman scattering from polystyrene on gold clusters," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 41, pp. 745-751, (2010).
- [133] B. R. Wood and D. McNaughton, "Raman excitation wavelength investigation of single red blood cells in vivo," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 33, pp. 517-523, (2002).
- [134] S. Hu, K. M. Smith and T. G. Spiro, "Assignment of protoheme resonance Raman spectrum by heme labeling in myoglobin," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, pp. 12638-12646, (1996).
- [135] M. Abe, T. Kitagawa and Y. Kyogoku, "Resonance Raman spectra of octaethylporphyrinato-Ni (II) and meso-deuterated and ¹⁵N substituted derivatives. II. A normal coordinate analysis," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 69, pp. 4526-4534, (1978).
- [136] B. R. Wood, P. Caspers, G. J. Puppels, S. Pandiancherri and D. McNaughton, "Resonance Raman spectroscopy of red blood cells using near-infrared laser excitation," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 387, pp. 1691-1703, (2007).
- [137] J. W. Chan, D. S. Taylor, T. Zwerdling, S. M. Lane, K. Ihara and T. Huser, "Micro-Raman spectroscopy detects individual neoplastic and normal hematopoietic cells," *Biophysical journal*, vol. 90, pp. 648-656, (2006).
- [138] N. Stone, C. Kendall, J. Smith, P. Crow and H. Barr, "Raman spectroscopy for identification of epithelial cancers," *Faraday discussions*, vol. 126, pp. 141-157, (2004).

- [139] A. M. K. Enejder, T.-W. Koo, J. Oh, M. Hunter, S. Sasic, M. S. Feld and G. L. Horowitz, "Blood analysis by Raman spectroscopy," *Optics letters*, vol. 27, pp. 2004-2006, (2002).
- [140] A. A. Lykina, D. N. Artemyev, I. A. Bratchenko, Y. A. Khristoforova, O. O. Myakinin, T. P. Kuzmina, I. L. Davydkin and V. P. Zakharov, "Raman spectra analysis of human blood protein fractions using the projection on latent structures method," in *CEUR Workshop Proceedings*, (2017).
- [141] P. G. Etchegoin and E. C. Le Ru, "Basic electromagnetic theory of SERS," *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, pp. 1-37, (2011).
- [142] Y. Kitahama, Y. Nishiyama and Y. Ozaki, "Blinking Surface-Enhanced Raman Scattering and Fluorescence From a Single Silver Nanoaggregate Simultaneously Analyzed by Bi-Color Intensity Ratios and a Truncated Power Law," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, pp. 22106-22113, (2018).
- [143] R. M. Dickson, A. B. Cubitt, R. Y. Tsien and W. E. Moerner, "On/off blinking and switching behaviour of single molecules of green fluorescent protein," *Nature*, vol. 388, p. 355, (1997).
- [144] J. Yu, D. Hu and P. F. Barbara, "Unmasking electronic energy transfer of conjugated polymers by suppression of O₂ quenching," *Science*, vol. 289, pp. 1327-1330, (2000).
- [145] A. Sujith, T. Itoh, H. Abe, A. A. Anas, K. Yoshida, V. Biju and M. Ishikawa, "Surface enhanced Raman scattering analyses of individual silver nanoaggregates on living single yeast cell wall," *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 103901, (2008).
- [146] S. R. Emory, R. A. Jensen, T. Wenda, M. Han and S. Nie, "Re-examining the origins of spectral blinking in single-molecule and single-nanoparticle SERS," *Faraday discussions*, vol. 132, pp. 249-259, (2006).
- [147] Z. Wang and L. J. Rothberg, "Origins of blinking in single-molecule Raman spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 3387-3391, (2005).
- [148] A. Weiss and G. Haran, "Time-dependent single-molecule Raman scattering as a probe of surface dynamics," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 12348-12354, (2001).
- [149] M. Moskovits, L.-L. Tay, J. Yang and T. Haslett, "SERS and the single molecule," in *Optical properties of nanostructured random media*, Springer, pp. 215-227, (2002).

11. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS / ACKNOWLEDGEMENT

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Veres Miklósnak a folyamatos támogatásáért, hasznos tanácsaiért és útmutatásaiért, a kutatási infrastruktúra megteremtéséért, valamint, hogy nem csak témavezetőként támogatt, hanem erkölcsi szempontból is mindig mellettem állt.

Köszönettel és hálával tartozom Fürjes Péternek és Hakkel Orsolyának a minták előállításában, SEM képeinél nyújtott segítségükért, innovatív ötleteikért, valamint, hogy mindig bizalommal fordulhattam hozzájuk. Nélkülük ez a munka nem jöhetett volna létre.

Köszönöm Kamarás Katalinnak és Bonyár Attilának a rengeteg időt és energiát, amit a dolgozat áttanulmányozására fordítottak, valamint a jó meglátásokat és a megfogalmazott kritikákat.

Köszönet illeti a kutatócsoportunk további tagjait, Váczi Tamást, Himics Lászlót, Holomb Románt, Baranyi Pétert kutatásaimhoz nyújtott segítségükért. Köszönet Pápa Zsuzsannának a szimulációs feladatok során nyújtott konzultációkért.

Köszönetet szeretnék mondani a dolgozat megírásakor SZFI igazgató, Czitrovsky Aladárnak, a kutatómunkámhoz szükséges megfelelő légkör biztosításáért.

Szeretnék köszönetet mondani édesanyámnak, valamint édesapámnak - aki nem élhette meg a dolgozat elkészültét - testvéreimnek és feleségem szüleinek és mindazoknak, akik valamilyen módon hozzájárultak a dolgozatom elkészítéséhez.

Végezetül, de nem utolsó sorban pedig köszönöm a feleségemnek, Petra Renátának a mérhetetlen türelmet, támogatást és szeretetet, az otthon biztonságát – nehéz kifejezni, mi mindent köszönhetek neki –, a Maslow-piramis értelmében az alapot adta, amire az eredmények épülhettek. Kislányomnak, Hannának, pedig, hogy erőt adott és hagyta megírnom a dolgozatot.

A doktori munka a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással, a VEKOP-2.3.2-16, valamint a 2018-1.2.1-NKP pályázati program finanszírozásában valósult meg a VEKOP-2.3.2-16-2016-00011 és 2018-1.2.1-NKP-2018-00012 számú projektek keretein belül.

The Thesis have been supported by the National Research Development and Innovation Fund, in the financing of the VEKOP-2.3.2-16 and the 2018-1.2.1-NKP research program, in frames of VEKOP-2.3.2-16-2016 -00011 and 2018-1.2.1-NKP-2018-00012 projects.