

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**Fém nanorészecskék előállítása, vizsgálata és
felületerősített Raman-szórásuk tanulmányozása**

Pál Petra

Témavezető: Dr. Csarnovics István



DEBRECENI EGYETEM

Fizikai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2023

Bevezetés

A Raman-spektroszkópia az anyagok kötésszerkezeti vizsgálatának az egyik módszere, amely lehetővé teszi a szilárd, folyékony vagy gáz halmazállapotú anyagok rendkívül érzékeny szerkezeti azonosítását, egyedi rezgési jellemzőik alapján. Emellett a Raman-mikroszkópia a roncsolásmentes analitikai vizsgálatok hatékony eszköze is. A Raman-effektus a látható fény rugalmatlan szórása anyagi rezgéseken: a fény és az anyag kölcsönhatása energiaátadással jár, és az elektromágneses tér dinamikus anyagi tulajdonságokkal, a közeg periodikus, rezgő mozgásával lép kölcsönhatásba. A Raman-mérésekhez legtöbb esetben monokromatikus fényforrást, lézereket alkalmazunk.

A felületerősített Raman-szórás (SERS) évtizedek óta használják a folyamat érzékenységeinek növelésére, ugyanis a Raman-szórás hatáskeresztmetszete igen kicsi, körülbelül minden tízmilliomodik gerjesztő foton vesz részt rugalmatlan szórásban. Ez egy széles körben használt mérési technika, amely lehetővé teszi az alacsony koncentrációjú minták elemzését, vagy akár egyetlen molekula kimutatását is. A SERS-hatás akkor léphet fel, ha az analit egy nanoméretű, plazmonikus tulajdonságokkal rendelkező fémfelület közvetlen közelében helyezkedik el, ekkor a gerjesztő fényforrás a nanostruktúrák felületi plazmonjait gerjeszti, amelyek a szórt fényvel kölcsönhatásba lépve erősítik azt, ezzel megnövelve a Raman-jelek

intenzitását. Optimális paraméterekkel rendelkező fémfelületek használatával a Raman-jelek intenzitása több nagyságrenddel növelhető.

A SERS-mérésekhez a legtöbb esetben ezüstből, aranyból vagy rézből készült plazmonikus fém hordozókat használnak, amelyeket különféle módszerekkel hoznak létre. A gyártási technológiák lehetővé teszik a nanorészecskék méretének, alakjának és elrendezésének a változtatását, ez által optikai tulajdonságainak hangolását, amely paraméterek nagyban befolyásolják a Raman-jel intenzitásának növelését. Optimális paraméterekkel rendelkező hordozók előállításához meg kell értenünk, hogy a nanorészecskék anyaga, mérete, alakja, a nanostruktúrák elrendezése, illetve a gerjesztés hullámhossza hogyan befolyásolja a SERS hatékonyságát. Mindezek ismeretében érhető el a maximális SERS-erősítés, csökkenthető a molekulák minimális kimutatási határa. A SERS-folyamatban a nanorészecskék paramétereinek mellett fontos szerepe van a vizsgálandó oldat adszorpciós tulajdonságainak is.

Célkitűzés

Napjainkban a SERS-kutatások középpontjában a SERS-hordozók szerkezeti tulajdonságainak vizsgálata, valamint az optimális erősítési tulajdonságokkal rendelkező hordozók előállítására és fejlesztése áll. Ennek megfelelően a következő célok motiváltak a kutatómunkám során:

- Termikusan előállított arany és ezüst nanorészecskék optikai és geometriai paramétereinek vizsgálata, továbbá a fém nanorészecskék SERS-erősítési folyamatára gyakorolt hatásának tanulmányozása.
- A fém nanorészecskék előállítási paramétereinek optimalizálása, a SERS-erősítés maximalizálása érdekében.
- Különböző analit, célmolekulák hatásának vizsgálata az SERS-erősítés folyamatára.
- Más technológiával előállított plazmonikai nanostruktúrák SERS-erősítésének vizsgálata.
- Aminosav-fémion kölcsönhatásának vizsgálata Raman-mikroszkópiával.

Módszerek

1. Arany és ezüst nanorészecskéket tartalmazó SERS-hordozók előállítása

A SERS-hordozóként használt arany és ezüst nanorészecskéket tartalmazó mintákat termikus vákuumpárolgatással és hőkezeléssel állítottuk elő. A hordozók minden esetben mikroszkóp tárgylemezek voltak. A szabályozott vastagságú vékony fémrétegeket termikus vákuumpárolgatással állítottam elő. Az elkészül vékonyrétegek vastagságát Ambios XP-1 profilométerrel mértük. A létrehozott aranyrétegek vastagsága 9 és 12 nm, míg az ezüstrétegé 15 és 25 nm volt. A hőkezelés különböző hőmérsékleteken (350 °C, 450 °C és 550 °C) különböző ideig (15, 30, 60 és 120 perc) zajlott, ami különböző geometriai paraméterekkel rendelkező nanorészecske alapú SERS-hordozót eredményezett (változott például a részecskeátmérő, a részecskék közötti távolság).

A nanorészecskék előállításának optimalizálása során is ugyanígy történt az előállítás, viszont a hőkezelés hőmérséklete (450 °C, 550 °C) és a hőkezelés ideje (2, 5, 10, 15, 20, 30, 45, és 60 perc) eltérő volt az előbbiektől.

Az ívkisülés által létrehozott fém nanorészecskéket tartalmazó hordozókat Dr. Kohut Attila és kutatócsoportja (Szegei Tudományegyetem, Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék) állították elő. A nanorészecskék előállításához szikrakisülési generátort (SDG)

használtunk. Arany, ezüst és arany-ezüst ötvözet elektródákat használtunk a különböző nanorészecske-összetétel elérése céljából. A nanorészecskéket mikroszkóp tárgylemezekre helyeztük fel egy alacsony nyomású inerciális impaktor segítségével. Az SDG-ben különböző elektródaanyagokból előállított aeroszolok eltérő nanorészecske-koncentrációkat eredményeztek.

2. Arany és ezüst SERS hordozók morfológiai vizsgálata

Az elkészült hordozók áteresztőképességét SHIMADZU UV-3600 spektrofotométerrel vizsgáltam. Az aktív felületek optikai áteresztőképességét minden esetben levegőn mértem az analit adszorpciója előtt és után. Továbbá a frissen elkészített fém nanorészecskéket pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) is vizsgáltuk. A SEM képeket Hitachi S4300-CFE és JEOL JIM-4700 FIB műszerrel rögzítettük. A felvételeket a National Instruments Vision Assistant szoftvercsomag segítségével dolgoztam fel, amely segítségével a nanorészecskék átlagos méretét, a mérési bizonytalanságot és a méreteloszlást, a Matlab nevű programmal pedig a részecskék közötti átlagos távolságot határoztam meg.

Az **ívkisülés** módszerével készített hordozók morfológiai paramétereit a SEM mellett atomerőmikroszkóppal (AFM) is vizsgáltuk, továbbá a lerakódott nanostruktúrák összetételének elemzését energiadiszperzív röntgenspektrometriával (EDX) határoztuk meg. Az

AFM-méréseket AIST-NT Smart SPM AFM mikroszkóppal végeztem. Az EDX méréseket pedig JEOL JIM-4700 FIB műszerrel rögzítettük.

3. Raman-vizsgálatok

Az aktív felületeken végzett SERS mérésekhez Renishaw inVia, Renishaw 1000B és Horiba LabRam Raman-spektrométert használtam. Munkám során 473/488, 532 és 633 nm hullámhosszúságú lézereket alkalmaztam, és a gerjesztő forrásokat, minden esetben 50× objektívvel fókuszáltam a hordozók felületére. A mérési idő, az ismétlés száma, a lézerintenzitások és az alkalmazott analit oldatok a különböző kutatási szakaszokban eltérőek voltak. A referencia Raman-spektrumhoz az analit oldatot tiszta mikroszkóp tárgylemezre helyeztem, majd ugyanolyan mérési körülmények között mértem, mint a SERS-kísérleteknél.

Eredmények

1. A kutatómunkám első részében arany és ezüst fém nanorészecskék előállításával, és az előállított nanorészecskék paramétereinek elemzésével foglalkoztam felületerősített Raman-szórás (SERS) vizsgálatának céljából.

[T1.1] Az eredmények alapján a következő összefüggéseket találtam: az arany nanorészecskék esetében 532 nm, míg az ezüst nanorészecskék esetében 488 nm hullámhosszúságú gerjesztő lézer mellett értem el a legmagasabb átlagos SERS-erősítést. Kimutattam, hogy az erősítési tényező mértéke a fém nanorészecskék méretének növelésével lineárisan nő (Ag: 30-60 nm Au: 40-70 nm mérettartományban), illetve a részecskék közötti távolság esetében negatív exponenciális korrelációt mutat mindkét típusú fém nanorészecske esetén. A következő paraméterekkel rendelkező hordozók esetében figyeltem meg a legnagyobb mértékű SERS-erősítést:

- **Arany nanorészecskéket tartalmazó SERS-hordozó** - kezdeti rétegvastagság: 9 nm, hőkezelési hőmérséklet: 500°C, hőkezelési idő: 15 perc. Az ilyen körülmények között előállított SERS-hordozó a következő paraméterekkel rendelkezik: plazmonhullámhossz: 528 nm, részecskeátmérő: 58 ± 7 nm, részecskék közötti átlagos távolság: 30 ± 5 nm. Ilyen paraméterekkel rendelkező hordozó használata mellett az erősítési tényező értéke $\sim 6,5$.

- **Ezüst nanorészecskéket tartalmazó SERS-hordozó** - kezdeti rétegvastagság: 25 nm, hőkezelési hőmérséklet: 350°C, hőkezelési idő: 60 perc. Az ilyen körülmények között előállított SERS-hordozó a következő paraméterekkel rendelkezik: plazmonhullámhossz: 438 nm, részecskeátmérő: 61±8 nm, részecskék közötti átlagos távolság: 22±4 nm. Ilyen paraméterekkel rendelkező hordozó használata mellett az erősítési tényező értéke ~ 27.

A tézisponthoz tartozó publikációk: [1], [7], [8], [9], és [11].

[T1.2.] Az előállítási paramétereket optimalizálása során, a SERS-erősítés szempontjából a legjobbnak bizonyultak: **vékonyabb kiindulási réteg** esetén (9 nm) alacsonyabb hőkezelési hőmérsékleten (450 °C) hosszabb hőkezelési időt (60 perc), vagy magasabb hőmérsékleten (550 °C) rövidebb hőkezelési időt (15-20 perc) célszerű alkalmazni; **vastagabb kiindulási vékonyréteggel** (12 nm) a hőkezelést rövidebb ideig (15-20 perc) célszerű alacsonyabb hőmérsékleten (450 °C) végezni.

A tézisponthoz tartozó publikációk: [5], [12].

2. Az arany nanorészecskéket tartalmazó hordozók SERS-erősítését két különböző analittal (riboflavin és rodamin 6G) és két gerjesztési hullámhosszal (532 és 633 nm) vizsgáltam meg.

[T2.] A kísérleti eredmények alapján 532 nm-es lézergyjlesztés mellett kaptam magasabb erősítési tényezőt a rodamin 6G esetében, míg a

riboflavinnál a 633 nm-es forrás eredményezett nagyobb mértékű erősítést. Az analit és az alkalmazott gerjesztés közötti kapcsolat összefüggésbe hozható a vizsgált molekulák eltérő szerkezetével, ami kihat az adszorpciós tendenciájukra az arany nanorészecskék felületén.

A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: [2], [6], [7], [8,] [9], és [10].

[T3.] Az ívkisüléssel előállított arany, ezüst és arany-ezüst nanorészecskék tanulmányozása során kimutattam, hogy az előállított nanostruktúrákkal növelhető a vizsgált rodamin 6G molekula Ramanjele. A minták erősítési tényezője kb. 10^3 - 10^5 nagyságrendbe esett, amely érték függ a nanostruktúra összetételétől és a mérés során használt gerjesztési hullámhossztól. Megállapítottam, hogy a minta összetételében az ezüsttartalom növelésével csökken az optimális lézer hullámhossza. Ez a tendencia megegyezik a mintákhoz tartozó plazmonelnyelési csúcs eltolódásával, amely kékeltolódást mutat az ezüsttartalom növekedésével, miközben a maximális erősítéshez az optimális gerjesztés a minták plazmonelnyelési csúcsát követi. A SERS-hordozók erősítési térképei alapján elmondható, hogy a nanoszerkezetek erősítése laterálisan homogén.

A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: [3], [13].

4. Hisztidin-nikkel (II) komplex kialakulását vizsgáltam Raman-mikroszkóp segítségével.

[T4.] A kísérletileg mért Raman-spektrumokon detektált csúcsok változásaiból, és az elméleti számításokkal való összevetése alapján megállapítottam, hogy a fématomok a N_{δ} --Ni-- O_c/N_t koordinációs kötésen keresztül vesznek részt a fémkomplex kialakulásában. Továbbá kimutattam, hogy a közeg pH-értékének növelése kedvez a fémkomplex kialakulásának, illetve a fémion koncentrációja nem befolyásolja a komplex kialakulását.

A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: [4].

Eredmények hasznosítása

Láthattuk, hogy a SERS-hordozók hogyan erősítik a Raman-jeleket és javítják a mérés érzékenységét. Ezért ezek a hordozók akár biológiai és orvosi alkalmazásokban felhasználhatóak, mint bioszenzorok, ahol a vizsgálni kívánt minták mennyisége csekély. Munkám során megmutattam, hogy a Raman-spektroszkópia hatékony módszer az aminosavak/fehérjék fémionokkal alkotott komplexeinek kialakulásának vizsgálatára, amely például az orvostudomány területén, a neurodegeneratív betegségek kutatásában fontos eszköz lehet. Ez akár egy konkrét felhasználása lehet a SERS-hordozóknak, ha kis mennyiségű aminosav/fehérje fémkomplex áll a rendelkezésünkre.

Az értekezés témájában megjelent közlemények

Referált folyóiratban megjelent közlemények:

- [1] Pál, P., Bonyár, A., Veres, M., Himics, L., Balázs, L., Juhász, L., Csarnovics, I. (2020). A generalized exponential relationship between the surface-enhanced Raman scattering (SERS) efficiency of gold/silver nanoisland arrangements and their non-dimensional interparticle distance/particle diameter ratio. *Sensors and Actuators A: Physical*, 112225.

IF: 3,407 Q1 Független hivatkozások száma: 24

- [2] Pál, P., Bonyár, A., Veres, M., Juhász, L., Szalóki, M., Csarnovics, I. (2021). An Investigation of Surface-Enhanced Raman Scattering of Different Analytes Adsorbed on Gold Nanoislands. *Appl. Sci.*, 11(21), 9838.

IF: 2,838 Q2 Független hivatkozások száma: 6

- [3] Pál, P., Horváth, V., Juhász, L., Kóródi, Z., Kohut, A., Csarnovics, I. (2023). Fabrication of Nanoparticle Agglomerate Films by Spark Ablation and Their Application in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Chemosensors*, 11(3), 180.

IF: 4,229 Q2 Független hivatkozások száma: -

- [4] Pál, P., Veres, M., Holomb, R., Szalóki, M., Szöllősi, A. G. (2022). Identification of histidine-Ni (II) metal complex by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 54(3), 278-287.

IF: 2,727 Q2 Független hivatkozások száma: -

Konferenciaközlemények a disszertáció tárgyköréből:

- [5] Pál, P., Bonyár, A., Veres, M., Juhász, L., Csarnovics, I. (2021). Optimization of the production parameters of substrates for SERS applications. 44th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE).
- [6] Pál, P., Csarnovics, I., Veres, M., Bonyár, A. (2020). Effect of different analyte solutions on the SERS process examined on gold nanoisland samples. IEEE 26th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME).

Konferencia előadások a disszertáció tárgyköréből:

- [7] Pál, P., Bonyár, A., Veres, M., Juhász, L., Csarnovics, I. (2021). Investigation of surface-enhanced Raman scattering on gold nanoislands substrates with different geometrical parameters and the effect of different analytes on the SERS process. 14th International Conference on Solid State Chemistry 14-17 June, 2021
- [8] Pál, P., Bonyár, A., Veres, M., Juhász, L., Szalóki, M., Csarnovics, I. (2021). Felület-erősített Raman szórás vizsgálata aranynanorészecskéken. Fizikus Doktoranduszok Konferenciája 2021. szeptember 16-18.
- [9] Pál, P., Bonyár, A., Veres, M., Juhász, L., Szalóki, M., Csarnovics, I. (2022). Ag és Au nanorészecskék alkalmazása felület erősített Raman-szóráshoz. Magyar Fizikus Vándorgyűlés. Veszprém, Pannon egyetem 2022. augusztus 21-24.

Poszterelőadások a disszertáció tárgyköréből:

- [10] Pál, P., Bonyár, A., Veres, M., Csarnovics, I. (2020). Effect of different analyte solutions on the SERS process examined on gold nanoisland samples. 26th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packing, 21-24 October, 2020.
- [11] Pál, P., Bonyár, A., Veres, M., Himics, L., Juhász, L., Balázs, L., Csarnovics, I. (2020). Effect of the (geometrical) parameters of gold nanoisland arrangements on their SERS properties. 18th International Conference on Thin Films & 18th Joint Vacuum Conference, 22-26 November, 2020.
- [12] Pál, P., Bonyár, A., Veres, M., Juhász, L., Csarnovics, I. (2021). Ag és Optimization of the production parameters of the SERS substrates. 44th International Spring Seminar on Electronics Technology 6-7 May, 2021.
- [13] Pál, P., Kohut, A., Kórodi, Z., Csarnovics, I (2023). Fabrication of porous surface structures with varying elemental composition by spark ablation and their application in surface enhanced Raman spectroscopy 46th International Spring Seminar on Electronics Technology 10-14 May, 2023.

További kutatásaim eredményeként született társszerzős közlemények:

- [1] Czibulya, Zs., Csík, A., Tóth, F., Pál, P., Csarnovics, I., Zelkó, R., Hegedűs, Cs. (2021). The Effect of the PVA/Chitosan/Citric Acid Ratio on the Hydrophilicity of Electrospun Nanofiber Meshes. *Polymers*, 13(20), 3557.

IF: 4,967 Q1 Független hivatkozások száma: 9

- [2] Vékony, V., Matta, Cs., Pál, P., Szabó, I. A. (2022). Structural and magnetic characterisation of a biocompatible magnetic nanoparticle assembly. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 545, 168772.

IF: 3,097 Q2 Független hivatkozások száma: 3

- [3] Gebavi, H., Pál, P., Csarnovics, I., Gašparić, V., Ivanda, M. (2022). Engineering SERS Properties of Silicon Nanotrees at the Nanoscale. *Chemosensors*, 10(12), 534.

IF: 4,229 Q2 Független hivatkozások száma: -



Nyilvántartási szám: DEENK/177/2023.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Pál Petra
Doktori Iskola: Fizikai Tudományok Doktori Iskola
MTMT azonosító: 10071892

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (4)

- Pál, P.**, Horváth, V., Juhász, L., Kóródi, Z., Kohut, A., Csarnovics, I.: Fabrication of Nanoparticle Agglomerate Films by Spark Ablation and Their Application in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy.
Chemosensors. 11 (3), 1-16, 2023. EISSN: 2227-9040.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/chemosensors11030180>
IF: 4.229 (2021)
- Pál, P.**, Veres, M., Holomb, R., Szalóki, M., Szöllösi, A. G., Csarnovics, I.: Identification of histidine-Ni (II) metal complex by Raman spectroscopy.
J. Raman Spectrosc. 54 (1), 1-10, 2022. ISSN: 0377-0486.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.6490>
IF: 2.727 (2021)
- Pál, P.**, Bonyár, A., Veres, M., Juhász, L., Szalóki, M., Csarnovics, I.: An Investigation of Surface-Enhanced Raman Scattering of Different Analytes Adsorbed on Gold Nanoislands.
Appl. Sci.-Basel. 11 (21), 1-12, 2021. ISSN: 2076-3417.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/app11219838>
IF: 2.838
- Pál, P.**, Bonyár, A., Veres, M., Himics, L., Balázs, L., Juhász, L., Csarnovics, I.: A generalized exponential relationship between the surface-enhanced Raman scattering (SERS) efficiency of gold/silver nanoisland arrangements and their non-dimensional interparticle distance/particle diameter ratio.
Sens. Actuator A-Phys. 314, 1-20, 2020. ISSN: 0924-4247.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2020.112225>
IF: 3.407

Idegen nyelvű konferencia közlemények (2)

- Pál, P.**, Bonyár, A., Veres, M., Juhász, L., Csarnovics, I.: Optimization of the production parameters of substrates for SERS applications.
In: 44th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE), IEEE, Piscataway, 1-5, 2021. ISBN: 9781665414777





6. **Pál, P.**, Csarnovics, I., Veres, M., Bonyár, A.: Effect of different analyte solutions on the SERS process examined on gold nanoisland samples.
In: 2020 IEEE 26th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME 2020). Ed.: Gabriel Chindris, IEEE, Piscataway (NJ), 335-337, 2020.
ISBN: 9781728175065

További közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (3)

7. Gebavi, H., **Pál, P.**, Csarnovics, I., Gasparic, V., Ivanda, M.: Engineering SERS Properties of Silicon Nanotrees at the Nanoscale.
Chemosensors. 10 (12), 1-13, 2022. EISSN: 2227-9040.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/chemosensors10120534>
IF: 4.229 (2021)
8. Vékony, V., Matta, C., **Pál, P.**, Szabó, I. A.: Structural and magnetic characterisation of a biocompatible magnetic nanoparticle assembly.
J. Magn. Magn. Mater. 545, 1-6, 2022. ISSN: 0304-8853.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168772>
IF: 3.097 (2021)
9. Czibulya, Z., Csik, A., Tóth, F., **Pál, P.**, Csarnovics, I., Zekó, R., Hegedűs, C.: The Effect of the PVA/Chitosan/Citric Acid Ratio on the Hydrophilicity of Electrospun Nanofiber Meshes.
Polymers. 13 (20), 1-18, 2021. EISSN: 2073-4360.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/polym13203557>
IF: 4.967

A közlő folyóiratok összesített impact faktora: 25,494

A közlő folyóiratok összesített impact faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre):

13,201

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudománymetriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.



Debrecen, 2023.05.26.

Short thesis for the degree of Doctor of Philosophy (Ph.D.)

**Preparation and investigation of metal
nanoparticles and study of their surface-enhanced
Raman scattering**

by Petra Pál

Supervisor: Dr. István Csarnovics



UNIVERSITY OF DEBRECEN

Doctoral School of Physics

Debrecen, 2023

Introduction

Raman spectroscopy is one of the examination methods of the bonding structure of materials, which enables extremely sensitive structural identification of solid, liquid, or gaseous materials based on their unique vibrational characteristics. In addition, Raman microscopy is an efficient tool for non-destructive analytical tests. The Raman effect is the inelastic scattering of visible light by material vibrations: the interaction of light and matter involves energy transfer, and the electromagnetic field interacts with dynamic material properties, the periodic vibrational movements of the medium. In most cases, monochromatic light sources and lasers are used for Raman measurements.

Surface-enhanced Raman scattering (SERS) has been used for decades to increase the sensitivity of the process, because the effective cross-section of Raman scattering is very low, approximately every ten million excited photons participates in the inelastic scattering. It is a widely used measurement technique that allows the analysis of low-concentration samples or even the detection of single molecules. The SERS effect occurs when the analyte is located in close vicinity of a nanoscale metal surface with plasmonic properties, in which case the excitation light source excites the surface plasmons of the nanostructure, that interact with the scattered light and amplify it, thus increasing the intensity of the Raman signals. By using metal surfaces with optimal

parameters, the intensity of Raman signals can be increased by several orders of magnitude.

For SERS measurements, in most cases, plasmonic metal substrates made of silver, gold, or copper are used, which are created by various methods. The production technologies make it possible to change the size and shape of the nanoparticles, thereby tuning their optical properties, which parameters greatly influence the increase in the intensity of the Raman signal. To produce substrates with optimal parameters, we need to understand how the material, size, and shape of the nanoparticles, the arrangement of the nanostructures, and the wavelength of the excitation lasers affect the efficiency of SERS. Knowing all this, the maximum SERS amplification can be achieved, and the minimum detection limit of the molecules can be reduced. In addition to the parameters of the nanoparticles, the adsorption properties of the analyte also play an important role in the SERS process.

Aims of the research work

Nowadays, the focus of SERS research is on the investigation of the structural properties of SERS substrates, as well as on the development and production of substrates with optimal, larger enhancement properties.

Accordingly, the following aims motivated me during my research work:

- Preparation of gold and silver nanoparticles by thermal evaporation and annealing, examination of their optical and geometric parameters, and study of the effect of metal nanoparticles on the SERS enhancement process.
- Optimization of the preparation parameters of the metal nanoparticles to maximize SERS enhancement.
- Examination of the effect of different analytes and target molecules on the SERS enhancement process.
- Investigation of the SERS effect of plasmonic nanostructures produced with other technologies.
- Investigation of amino acid-metal ion interaction using Raman microscopy.

Methods

1. Preparation of SERS substrates containing gold and silver nanoparticles

Samples containing gold and silver nanoparticles used as SERS agents were prepared by thermal evaporation and annealing. Their substrates were fabricated from microscope slides with a manual glass cutter, then cleaned in 96% ethanol in an EMMI-20HC ultrasonic bath and wiped dry with sterile paper. The amount of metal to be vaporized was measured on a Sartorius Micro M3p semi-micro-analytical balance. Thin metal layers of controlled thickness were produced by thermal vacuum evaporation. The thickness of the resulting thin layers was measured with an Ambios XP-1 profilometer. The created gold layers were 9 and 12 nm thick, while the silver layers were 15 and 25 nm thick. For the subsequent heat treatment, the thin films were placed in a quartz glass tube, which was placed in a furnace filled with Ar: H precursor gas. The heat treatment was carried out at different temperatures (350 °C, 450 °C and 550 °C) for different times (15, 30, 60, and 120 min), resulting in nanoparticle SERS substrates with different geometrical parameters (e.g. particle diameter, interparticle distance).

During the optimization of the preparation of the nanoparticles, the fabrication of the metal layer was done in the same way, but the temperature (450 °C, 550 °C) and the time of the heat treatment (2, 5, 10,

15, 20, 30, 45, and 60 minutes) were different from the above-mentioned process.

Dr. Attila Kohut and his research group (the University of Szeged, Department of Optics and Quantum Electronics) fabricated the metal nanoparticle substrates created by the arc discharge. A spark discharge generator (SDG) was used to produce the nanoparticles. Gold, silver, and gold-silver alloy electrodes were used to achieve different nanoparticle compositions. The nanoparticles were placed on microscope slides using a low-pressure inertial impactor. Aerosols produced from different electrode materials in SDG result in different nanoparticle concentrations.

2. Morphological examination of gold and silver SERS substrates

The transmittance of the samples was tested with a SHIMADZU UV-3600 spectrophotometer. In all cases, the optical transmittance of the active surfaces was measured in the air before and after the adsorption of the analyte. Furthermore, the freshly prepared metal nanoparticles were examined with a scanning electron microscope (SEM). SEM images were recorded using a Hitachi S4300-CFE and a JEOL JIM-4700 FIB instrument. I evaluated the data with the help of the National Instruments Vision Assistant software package, which was used to determine the average size of the nanoparticles, the measurement uncertainty, and the

size distribution, and the average distance between the particles was calculated with a Matlab program.

In addition to SEM, the morphological parameters of the substrates prepared by the arc discharge method were also examined with an atomic force microscope (AFM), and the composition of the deposited nanostructures was determined by energy dispersive X-ray (EDX) spectrometry. AFM measurements were performed with an AIST-NT Smart SPM AFM microscope. The EDX measurements were recorded with a JEOL JIM-4700 FIB instrument.

3. Raman measurements

For SERS measurements on active surfaces, Renishaw inVia, a Renishaw 1000B, and a Horiba LabRam Raman spectrometer were used. During my work, lasers with wavelengths of 473/488, 532, and 633 nm were used, and the excitation sources were focused on the surface of the substrates with a 50x objective in each case. The measurement time, the number of repetitions, the laser intensities, and the analyte solutions used were different in the different research stages. For the reference Raman spectrum, the analyte solution was placed on a clean microscope slide and then measured under the same measurement conditions as in the SERS experiments.

Results

1. In the first part of my research work, I dealt with the production of gold and silver metal nanoparticles and the analysis of their parameters on surface-enhanced Raman scattering (SERS).

[T1.1.] Based on the results, the following correlations were found: the highest average SERS enhancement was achieved with an excitation laser with a wavelength of 532 nm for gold nanoparticles and 488 nm for silver nanoparticles. The enhancement factor shows increases linearly with the increase in the size of the metal nanoparticles (Ag: 30-60 nm Au: 40-70 nm size range) and shows a negative exponential correlation in the case of the distance between the particles for both types of metal nanoparticles. The highest SERS enhancement was observed for substrates with the following parameters:

- **SERS substrate containing gold nanoparticles** - initial layer thickness: 9 nm, heat treatment temperature: 500°C, heat treatment time: 15 minutes. The SERS substrate produced under these conditions has the following parameters: plasmon wavelength: 528 nm, particle diameter: 58 ± 7 nm, and the average distance between particles: 30 ± 5 nm. Using a substrate with such parameters, the value of the enhancement factor was ~ 6.5 .
- **SERS substrate containing silver nanoparticles** - initial layer thickness: 25 nm, heat treatment temperature: 350°C, heat treatment time: 60 minutes. The SERS substrate produced under

these conditions has the following parameters: plasmon wavelength: 438 nm, particle diameter: 61 ± 8 nm, and the average distance between particles: 22 ± 4 nm. Using a substrate with such parameters, the value of the enhancement factor was ~ 27 .

[T1.2.] During the optimization of the production parameters, they proved to be the best from the point of view of SERS enhancement: in the case of a thinner starting layer (9 nm) at a lower heat treatment temperature (450 °C) a longer heat treatment time (60 min) or at a higher temperature (550 °C) a shorter heat treatment time (15-20 minutes) should be applied; with a thicker starting thin layer (12 nm), it is advisable to perform the heat treatment for a shorter time (15-20 minutes) at a lower temperature (450 °C).

Publications related to the thesis point [1] [5] [7] [8] [9] [11] [12]

2. SERS enhancement of substrates containing gold nanoparticles was investigated with two different analytes (riboflavin and rhodamine 6G) and two excitation wavelengths (532 and 633 nm).

[T2.] Based on the experimental results, with 532 nm laser excitation, a higher enhancement factor was obtained for rhodamine 6G, while the 633 nm source resulted in a higher amplification for riboflavin. The relationship between the analyte and the applied excitation can be related to the different structures of the investigated molecules, which affects their adsorption tendency on the surface of the gold nanoparticles.

Publications related to the thesis point [2] [6] [7] [8] [9] [10]

[T3.] During the study of gold, silver, and gold-silver nanoparticles produced by arc discharge, the Raman signal of the investigated Rhodamine 6G molecule was shown can be increased with the produced nanostructures. The enhancement factor of the samples is approx. 10^3 - 10^5 , which value depends on the composition of the nanostructure and the excitation wavelength used during the measurement. Based on the results, increasing the silver content of the samples, the wavelength of the optimal excitation laser is reducing. This trend is consistent with the shift of the plasmon absorption peak of the samples, which shows a blue shift with increasing silver content, while the optimal excitation for maximum gain follows the plasmon absorption peak of the samples. Based on the gain maps of the SERS carriers, it can be said that the gain of the nanostructures is laterally homogeneous.

Publications related to the thesis [3] [13]

4. The formation of the histidine-nickel (II) complex was investigated by using a Raman microscope.

[T4.] Based on the changes in the peaks detected in the experimentally measured Raman spectra and their comparison with theoretical calculations, the metal complex was formed through the $N\delta$ --Ni--Oc/Nt coordination bond. Furthermore, increasing the pH value of the medium favors the formation of the metal complex, and the concentration of the metal ion does not affect the formation of the complex. It can be said

based on the results that Raman spectroscopy is an effective method for investigating the formation of various metal complexes.

Publications related to the thesis [4]

Possible Application - Based on my research, I have highlighted that Raman spectroscopy is an effective method for investigating the formation of complexes of amino acids/proteins with metal ions, which can be an important tool in the field of medicine, for example, in the research of neurodegenerative diseases.

Application of results

We could see how the SERS substrates enhance the Raman signals and improve the sensitivity of the measurement. Therefore, these substrates can even be used in biological and medical applications as biosensors, where the amount of samples to be analyzed is small. Based on the results of my work Raman spectroscopy is an effective method for examining the formation of complexes of amino acids/proteins with metal ions, which can be an important tool in the field of medicine, for example, in the research of neurodegenerative diseases. This can even be a specific use of SERS substrates if we have a small amount of amino acid/protein metal complexes at our disposal.

Publications related to the thesis

Scientific papers in referred journals

- [1] Pal, P., Bonyár, A., Veres, M., Himics, L., Balázs, L., Juhász, L., Csarnovics, I. (2020). A generalized exponential relationship between the surface-enhanced Raman scattering (SERS) efficiency of gold/silver nanoisland arrangements and their non-dimensional interparticle distance/particle diameter ratio. *Sensors and Actuators A: Physical*, 112225.

IF: 3,407 Q1 Number of independent references: 24

- [2] Pál, P., Bonyár, A., Veres, M., Juhász, L., Szalóki, M., Csarnovics, I. (2021). An Investigation of Surface-Enhanced Raman Scattering of Different Analytes Adsorbed on Gold Nanoislands. *Appl. Sci.*, 11(21), 9838.

IF: 2,838 Q2 Number of independent references: 6

- [3] Pál, P., Horváth, V., Juhász, L., Kóródi, Z., Kohut, A., Csarnovics, I. (2023). Fabrication of Nanoparticle Agglomerate Films by Spark Ablation and Their Application in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Chemosensors*, 11(3), 180.

IF: 4,229 Q2 Number of independent references: -

- [4] Pál, P., Veres, M., Holomb, R., Szalóki, M., Szöllősi, A. G. (2022). Identification of histidine-Ni (II) metal complex by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 54(3), 278-287.

IF: 2,727 Q2 Number of independent references: -

Conference proceedings related to the thesis:

- [5] Pál, P., Bonyár, A., Veres, M., Juhász, L., Csarnovics, I. (2021). Optimization of the production parameters of substrates for SERS applications. 44th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE).
- [6] Pál, P., Csarnovics, I., Veres, M., Bonyár, A. (2020). Effect of different analyte solutions on the SERS process examined on gold nanoisland samples. IEEE 26th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME).

Conference oral presentations on the subject of the thesis:

- [7] Pál, P., Bonyár, A., Veres, M., Juhász, L., Csarnovics, I. (2021). Investigation of surface-enhanced Raman scattering on gold nanoislands substrates with different geometrical parameters and the effect of different analytes on the SERS process. 14th International Conference on Solid State Chemistry 14-17 June, 2021.
- [8] Pál, P., Bonyár, A., Veres, M., Juhász, L., Szalóki, M., Csarnovics, I. (2021). Felület-erősített Raman szórás vizsgálata aranynanorészecskéken, Fizikus Doktoranduszok Konferenciája 2021. szeptember 16-18.
- [9] Pál, P., Bonyár, A., Veres, M., Juhász, L., Szalóki, M., Csarnovics, I. (2022). Ag és Au nanorészecskék alkalmazása felület erősített Raman-szóráshoz. Magyar Fizikus Vándorgyűlés Veszprém, Pannon egyetem 2022. augusztus 21-24.

Poster presentations related to the thesis:

- [10] Pál, P., Bonyár, A., Veres, M., Csarnovics, I. (2020). Effect of different analyte solutions on the SERS process examined on gold nanoisland samples. IEEE 26th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packing, 21-24 October, 2020.

- [11] Pál, P., Bonyár, A., Veres, M., Himics, L., Juhász, L., Balázs, L., Csarnovics, I. (2020). Effect of the (geometrical) parameters of gold nanoisland arrangements on their SERS properties. 18th International Conference on Thin Films & 18th Joint Vacuum Conference, 22-26 November, 2020.

- [12] Pál, P., Bonyár, A., Veres, M., Juhász, L., Csarnovics, I. (2021). Optimization of the production parameters of the SERS substrates. 44th International Spring Seminar on Electronics Technology 6-7 May, 2021.

- [13] Pál, P., Kohut, A., Kórodi, Z., Csarnovics, I. (2023). Fabrication of porous surface structures with varying elemental composition by spark ablation and their application in surface-enhanced Raman spectroscopy 46th International Spring Seminar on Electronics Technology 10-14 May, 2023.

Other publications:

- [1] Czibulya, Zs., Csík, A., Tóth, F., Pál, P., Csarnovics, I., Zelkó, R., Hegedús, Cs. (2021). The Effect of the PVA/Chitosan/Citric Acid Ratio on the Hydrophilicity of Electrospun Nanofiber Meshes. *Polymers*, 13(20), 3557.

IF: 4,967 Q1 Number of independent references: 9

- [2] Vékony, V., Matta, Cs., Pál, P., Szabó, I. A. (2022). Structural and magnetic characterisation of a biocompatible magnetic nanoparticle assembly. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 545, 168772.

IF: 3,097 Q2 Number of independent references: 3

- [3] Gebavi, H., Pál, P., Csarnovics, I., Gašparić, V., Ivanda, M. (2022). Engineering SERS Properties of Silicon Nanotrees at the Nanoscale. *Chemosensors*, 10(12), 534.

IF: 4,229 Q2 Number of independent references: -



Registry number: DEENK/177/2023.PL
Subject: PhD Publication List

Candidate: Petra Pál
Doctoral School: Doctoral School of Physics
MTMT ID: 10071892

List of publications related to the dissertation

Foreign language scientific articles in international journals (4)

1. **Pál, P.**, Horváth, V., Juhász, L., Kóródi, Z., Kohut, A., Csarnovics, I.: Fabrication of Nanoparticle Agglomerate Films by Spark Ablation and Their Application in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy.
Chemosensors. 11 (3), 1-16, 2023. EISSN: 2227-9040.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/chemosensors11030180>
IF: 4.229 (2021)
2. **Pál, P.**, Veres, M., Holomb, R., Szalóki, M., Szöllösi, A. G., Csarnovics, I.: Identification of histidine-Ni (II) metal complex by Raman spectroscopy.
J. Raman Spectrosc. 54 (1), 1-10, 2022. ISSN: 0377-0486.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.6490>
IF: 2.727 (2021)
3. **Pál, P.**, Bonyár, A., Veres, M., Juhász, L., Szalóki, M., Csarnovics, I.: An Investigation of Surface-Enhanced Raman Scattering of Different Analytes Adsorbed on Gold Nanoislands.
Appl. Sci.-Basel. 11 (21), 1-12, 2021. ISSN: 2076-3417.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/app11219838>
IF: 2.838
4. **Pál, P.**, Bonyár, A., Veres, M., Himics, L., Balázs, L., Juhász, L., Csarnovics, I.: A generalized exponential relationship between the surface-enhanced Raman scattering (SERS) efficiency of gold/silver nanoisland arrangements and their non-dimensional interparticle distance/particle diameter ratio.
Sens. Actuator A-Phys. 314, 1-20, 2020. ISSN: 0924-4247.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2020.112225>
IF: 3.407

Foreign language conference proceedings (2)

5. **Pál, P.**, Bonyár, A., Veres, M., Juhász, L., Csarnovics, I.: Optimization of the production parameters of substrates for SERS applications.
In: 44th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE), IEEE, Piscataway, 1-5, 2021. ISBN: 9781665414777





6. Pál, P., Csarnovics, I., Veres, M., Bonyár, A.: Effect of different analyte solutions on the SERS process examined on gold nanoisland samples.
In: 2020 IEEE 26th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME 2020). Ed.: Gabriel Chindris, IEEE, Piscataway (NJ), 335-337, 2020.
ISBN: 9781728175065

List of other publications

Foreign language scientific articles in international journals (3)

7. Gebavi, H., Pál, P., Csarnovics, I., Gasparic, V., Ivanda, M.: Engineering SERS Properties of Silicon Nanotrees at the Nanoscale.
Chemosensors. 10 (12), 1-13, 2022. EISSN: 2227-9040.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/chemosensors10120534>
IF: 4.229 (2021)
8. Vékony, V., Matta, C., Pál, P., Szabó, I. A.: Structural and magnetic characterisation of a biocompatible magnetic nanoparticle assembly.
J. Magn. Magn. Mater. 545, 1-6, 2022. ISSN: 0304-8853.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168772>
IF: 3.097 (2021)
9. Czibulya, Z., Csik, A., Tóth, F., Pál, P., Csarnovics, I., Zelkó, R., Hegedűs, C.: The Effect of the PVA/Chitosan/Citric Acid Ratio on the Hydrophilicity of Electrospun Nanofiber Meshes.
Polymers. 13 (20), 1-18, 2021. EISSN: 2073-4360.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/polym13203557>
IF: 4.967

Total IF of journals (all publications): 25,494

Total IF of journals (publications related to the dissertation): 13,201

The Candidate's publication data submitted to the iDEa Tudóstér have been validated by DEENK on the basis of the Journal Citation Report (Impact Factor) database.

26 May, 2023

