

VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS FAKULTETAS
NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

Nanomedžiagų chemija
Antrosios pakopos studijos

Raminta Kaleinikaitė

**SAVITVARKIŲ SIDABRO NANOPRIZMIŲ SLUOKSNIŲ
GAVIMAS ANT HIBRIDINIŲ SiO₂–APTES DANGŲ IR OPTINIŲ
SAVYBIŲ TYRIMAS**

Magistro studijų baigiamasis darbas

Darbo vadovas: asist. Jurgis Pilipavičius

(Vadovo mokslinis laipsnis, vardas, pavardė)

Įvertinimas:

(Data, įvertinimas, parašas)

VILNIUS

2016

TURINYS

TEKSTE VARTOJAMŲ TRUMPINIŲ SĄRAŠAS.....	3
IŠVADAS.....	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA	5
1.1. Metalų nanodalelės ir jų savybės	5
1.1.1. Paviršiaus plazmonų rezonansas ir lokalizuotas paviršiaus plazmonų rezonansas. Naudojami metalai nanostuktūroms gauti, jų privalumai ir trūkumai.	6
1.1.2. Anizotropinės sidabro nanodalelės, jų optinės savybės.	7
1.1.3. AgNp sintezės metodai.....	8
1.1.4. AgNp charakterizavimas	10
1.1.5. AgNp panaudojimas	10
1.2. Paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija (SERS) ir plazmoninių paviršių gavimas	11
1.2.1. Paviršiaus sustiprintoji Ramano sklaida	11
1.2.2. SERS substratai	12
1.2.3. SERS dangų ruošimas.....	13
1.3. Zolių-gelių metodas ir dangų formavimas įmerkimo metodu.....	15
1.3.1. Dangų formavimas įmerkimo metodu	16
1.3.2. Paviršiaus silanizavimas amino grupėmis.....	16
2. EKSPERIMENTO METODIKA.....	18
2.1. Naudotos medžiagos	18
2.2. Sintezės ir analizės metodai	18
2.2.1. Sidabro nanodalelių sintezė ir charakterizavimas	18
2.2.2. Hibridinių SiO ₂ -APTES dangų ruošimas.....	19
2.2.3. Savitavarkis AgNp nusodinimas.....	19
2.2.4. SERS matavimai	20
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	21
3.1. AgNp sintezės greičio optimizavimas	21
3.2. Skirtingų dydžių AgNp sintezė	24
3.3. APTES:TEOS skirtingų santykių dangų ruošimas.....	25
3.4. AgNp nusodinimas ant paruoštų dangų	27
3.5. SERS matavimai	31
IŠVADOS.....	33
LITERATŪROS SĄRAŠAS	34
SUMMARY	36

TEKSTE VARTOJAMŲ TRUMPINIŲ SĄRAŠAS

AgNd – sidabro nanodalelės

AgNp – sidabro nanoprizmės

APTES – 3-aminopropiltrioksisilanas

FTIR – Furje transformacijų infraraudonųjų spindulių spektroskopija

LSPR – lokalizuotas paviršiaus plazmonų rezonansas

Nd – nanodalelė

NIR – artimoji infraraudonojo spektro sritis

Np – nanoprizmė

PSSS – poli(natrio-4-stirensulfonatas)

SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija

SERS – paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija

SPR – paviršiaus plazmonų rezonansas

TEM – peršviečiamoji elektroninė mikroskopija

TEOS – tetraetoksisilanas

UV – ultravioletinio spektro sritis

Vis – regimosios šviesos spektro sritis

IVADAS

Nanotechnologijos jau keletą dešimtmečių yra viena iš populiariausių ir plačiausiai tyrinėjamų mokslinių sričių. Ypatingai daug dėmesio skiriama metalų nanodalelėms, turinčioms išskirtines, kitokias nei didelių dimensijų metalų savybes, kurias galima plačiai pritaikyti įvairiose technologijose ir tyrimo metoduose. Nanodalelių tyrinėjimai pritraukia ir suvienija įvairių sričių mokslininkus (biomedikus, medžiagotyrimininkus, bioinžinierius, fizikus ir kt.), kurie dirbdami kartu atranda ir sukuria naujas inovatyvias medžiagas, naudojamas optikoje ir komunikacijose, naujus efektyvesnius diagnostikos ir ligų gydymo metodus.

Nanodalelės yra taikomos šiose srityse dėl jų unikalių optinių savybių, tokių kaip gebėjimo sukelti lokalizuotą paviršiaus plazmonų rezonansą (LSPR – *angl. localized surface plasmon resonance*). Priklausomai nuo dalelių formos ir dydžio LSPR juostos pozicija gali būti stebima plačiame spektriniame ruože – artimų ultravioletinių (UV) ir regimosios šviesos diapazone. Turint anizotropinės dalelės LSPR pozicija gali pasislinkti net iki artimųjų infraraudonųjų (IR) bangų srities. Sidabro nanoprizmių atveju LSPR gali susidaryti 300 – 1200 nm spektro dalyje. Šis reiškinys gali būti plačiai pritaikomas paviršiaus sustiprintoje Ramano spektroskopijoje (SERS – *angl. surface enhanced Raman spectroscopy*) [1].

Paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija yra vienas iš jautriausių tyrimo metodų, kurio aptikimo riba siekia iki vienos molekulės. Vis dėlto, kol kas SERS nėra plačiai taikomas praktikoje, nes yra susiduriama su sunkumais kuriant didelio stiprinimo SERS substratus, kurie užtikrintų tikslų ir patikimą įvairių analizių nustatymą. Vieni iš pagrindinių SERS substratų ruošimo metodų yra litografiniai. Jais galima susintetinti aukštos kokybės substratus, turinčius vienodą nanostruktūrą, tačiau tai gana brangūs ir ilgai trunkantys procesai. Naudojant cheminės sintezės metodus, yra sunkiau kontroliuoti tolygių SERS substratų sukūrimą, tačiau tai greitai ir nebrangūs sintezės metodai, kuriais gaunami dideli SERS stiprinimus duodantys substratai.

Mano darbo tikslas – paruošti jautrius SERS substratus savitvarkiai nusodinant sidabro nanoprizmes ant hibridinių SiO₂–APTES dangų.

Šiam tikslui pasiekti išskelti šie **darbo uždaviniai**:

- nustatyti optimalias sidabro nanoprizmių (AgNp) sintezės sąlygas;
- susintetinti skirtingų dydžių AgNp;
- paruošti skirtingas hibridines SiO₂–APTES dangas;
- savitvarkiai nusodinti AgNp ant paruoštų SiO₂–APTES dangų;
- nustatyti optimalias SERS substratų paruošimo sąlygas;
- ištirti paruoštų substratų SERS efektyvumą.

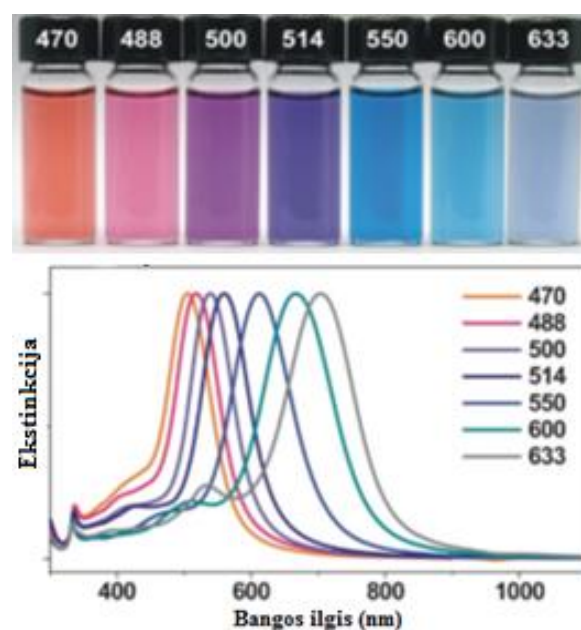
1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Metalų nanodalelės ir jų savybės

Skirtingai nei didelių dimensijų metalų struktūros, nanodalelės pasižymi išskirtinėmis nuo jų dydžio ir formos priklausančiomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis [2], kurios yra plačiai pritaikomos įvairiose srityse, tokiose kaip molekulinė diagnostika [3], katalizė [4], elektronika [5], genų terapija [6] ir daugelis kitų. Yra sukurta daug sintezės metodų, kuriuos naudojant galima kontroliuoti sintetinamų dalelių dydį ir morfologiją, nuo ko ir priklauso išskirtinės jų savybės [7]. Pavyzdžiui, 40 nm aukso nanodalelės turi beveik 10^5 kartų didesnę molinę ekstinkcijos koeficientą nei įprasti organiniai dažai (pvz., aukso nanodalelių - $7,66 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ prie $\lambda_{\text{max}}=528 \text{ nm}$; 6G-rodamino - $1,16 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ prie $\lambda_{\text{max}}=530 \text{ nm}$) [8]. Kiti tyrimai patvirtina, kad tiek aukso, tiek sidabro nanodalelės gali stipriai paveikti fluorescencijos intensyvumą: sustiprinti arba susilpninti fluoroforo emisiją priklausomai nuo atstumo tarp fluoroforo ir metalo paviršiaus [9].

Sferinės nanodalelės yra išsamiai ištyrinėtos ir šiuo metu plačiai taikomos, tačiau vis daugiau mokslininkų dėmesio susilaukia anizotropinės nanodalelės. Dėl asimetriškumo jos turi išskirtinių savybių, pvz., sužadinus anizotropines nanodaleles šviesa, elektromagnetinis laukas jų kraštuose yra daug kartų stipresnis nei izotropinėse dalelėse [10]. Šiuo metu yra susintetinta ir nustatyta daug skirtingų formų nanodalelių: lazdelių [11], kubų [12], plokštelių [13], prizmių [14] ir kitų.

Pirmą kartą sidabro nanoprizmės pastebėtos 1951 metais elektroniniu mikroskopu tiriant skirtingų formų dalelių mišinį [15]. Tačiau pirmasis sintezės metodas, kuriuo galima gauti aukštos kokybės nanoprizmes su didele išeiga, buvo publikuotas tik 2001 metais [14]. Tais pačiais metais buvo nustatyta ir eksperimentiškai patvirtinta, kad nuo nanodalelių dydžio priklauso lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso (LSPR – *angl. localized surface plasmon resonance*) smailių pozicija spektre (1 pav.). Sidabro nanoprizmės yra ypač plačiai tyrinėjamos, nes jų LSPR stebimas plačioje spektro srityje (nuo UV iki IR) ir yra įmanoma susintetinti aukštos kokybės Np, kurias galima funkcionalizuoti ir pritaikyti įvairiose srityse [2].

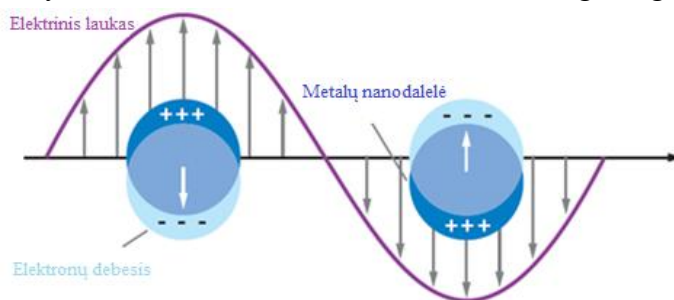


1 pav. Skirtingų dydžių sidabro nanoprizmių koloidiniai tirpalai ir jų ekstinkcijos spektrai [2].

1.1.1. Paviršiaus plazmonų rezonansas ir lokalizuotas paviršiaus plazmonų rezonansas. Naudojami metalai nanostuktūroms gauti, jų privalumai ir trūkumai.

Medžiagos, kurios turi neigiamą tikrąją ir mažą teigiamą įsivaizduojamą dielektrinę konstantą, gali pasižymėti paviršiaus plazmonų rezonansu (SPR). Šis rezonansas – tai koherentiniai metalo paviršiaus elektronų virpesiai, sužadinti krintančios šviesos, kurios bangos ilgis sutampa su virpesių dažniu. Tai sąlygoja ypač stiprų šviesos išbarstymą ir absorbciją, todėl medžiagos, pasižyminčios SPR, gali būti naudojamos paviršiaus sustiprintoje Ramano spektroskopijoje, tyrinėjant biochemines ir chemines sąveikas [16].

Kai šviesa sąveikauja su dalelėmis, kurios yra mažesnės nei krintančios šviesos bangos ilgis, sudaromas plazmonas, kuris osciliuoja lokaliai aplink nanodalelę tam tikru dažniu. Šis reiškinys vadinamas lokalizuotu paviršiaus plazmonų rezonansu (2 pav.). Jis, kaip ir SPR, yra jautrus lokaliems dielektrinės aplinkos pokyčiams. Bet priešingai nei SPR, LSPR yra lokalizuotas metalo nanodalelės paviršiuje.

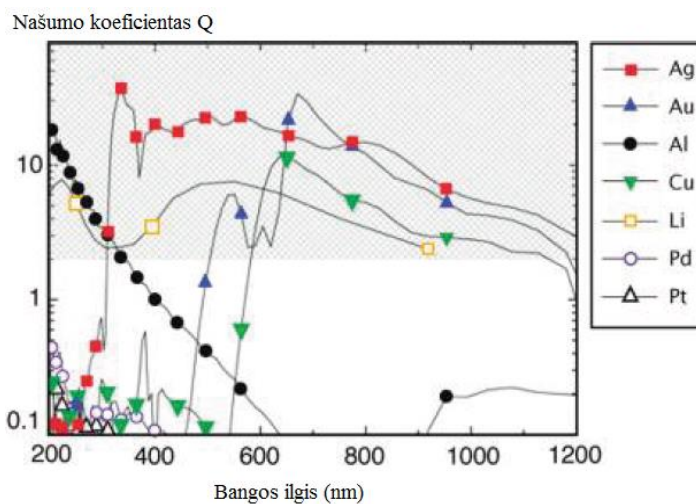


2 pav. Lokalizuoto plazmonų rezonanso schema [16]

Paviršiaus plazmonų rezonansas gali susidaryti paviršiuose, kurie pasižymi elektriniu laidumu ir gali rezonuoti prie atitinkamo bangos ilgio. Regimosios ir NIR šviesos regionuose SPR sudaro Ag, Au, Cu, Li ir Al [18]. Naudojimui plazmonikoje yra svarbu pasirinkti metalą, kuris gali sudaryti stiprų SPR prie tam tikro bangos ilgio. SPR stiprumui įvertinti yra įvedamas našumo koeficientas Q [17]: didelės Q reikšmės reiškia sudaromus stiprius paviršiaus plazmonų rezonansus, mažos reikšmės – silpnus. Daugeliui plazmoninių panaudojimų Q turėtų būti didesnis nei ~ 10 . Metalų, galinčių sukelti SPR, našumo koeficientai prie skirtingų bangos ilgių yra sužymėti 3 pav.

Sidabras pasižymi stipriu SPR ir turi aukščiausią našumo koeficientą spektro dalyje nuo 300 iki 1200 nm, priešingai nei Al, kuris SPR sukelia tik prie UV. Yra tik viena spektro dalis, kurioje aukso našumo koeficientas yra didesnis nei sidabro – 650-750 nm.

Bendrai paėmus, auksas gali sukelti SPR tik prie bangos ilgių didesnių nei 500 nm [19]. Taip yra



3 pav. Metalų LSPR našumo koeficientai. Patamsintoje zonoje išskirti naudojimui tinkami Q [17].

todėl, kad elektroniniai perėjimai Au gardelėje vyksta iki 500 nm, o tai trukdo SPR pasireiškimui [19]. Panašiai yra ir vario atveju – SPR susidaro tik prie bangos ilgių didesnių nei 600 nm. Vertinant našumo koeficientus, litis gali sudaryti stiprų SPR plačioje spektro dalyje, tačiau jis yra per daug reaktingas, todėl nėra dažnai naudojamas.

1 lentelė. Metalų, pasižyminčių SPR, palyginimas [17].

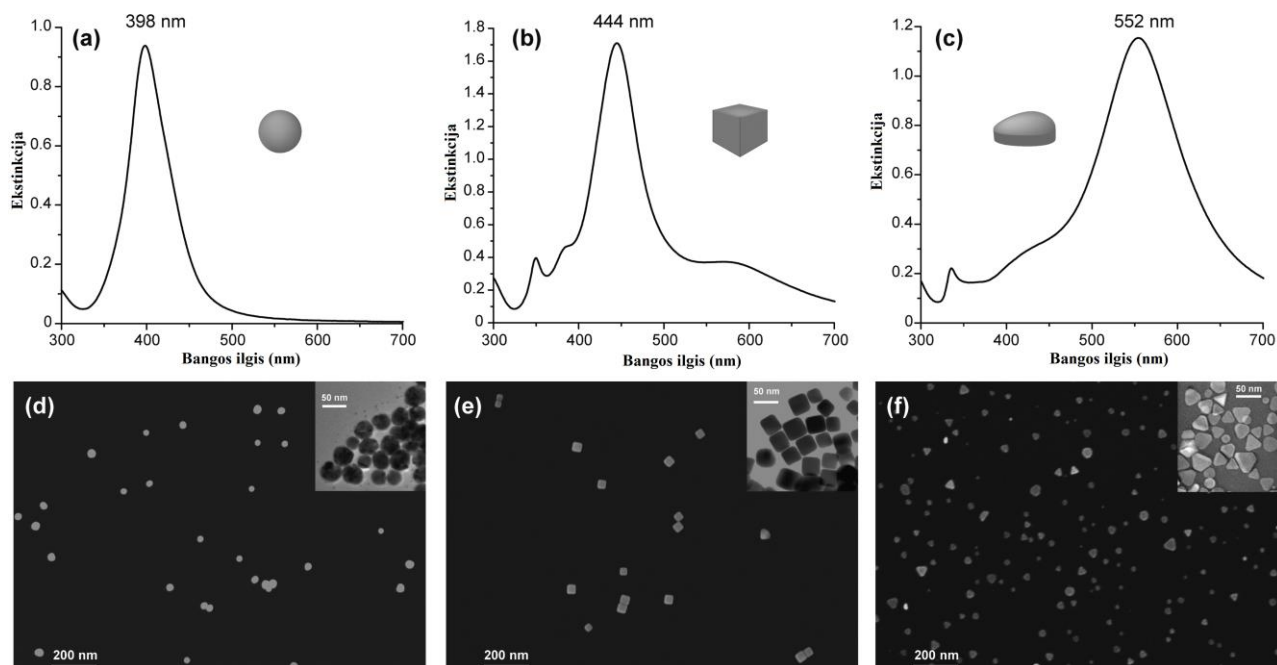
Metalas	Plazmoninės savybės	Cheminės savybės	Nanostruktūrų formavimas	Kaina (g)
Aliuminis	Sukelia SPR UV srityje	Stabilus, kai yra pasyvuojamas paviršius	Keletas skirtingų nanostruktūrų, gaunamų litografijos būdu	\$0,0017
Auksas	Stiprus SPR prie bangos ilgių didesnių nei 500 nm	Labai stabilus ir biosuderinamas	Daug įvairių nanostruktūrų, gaunamų, naudojant skirtingus sintezės metodus	\$33,5103
Paladis	Žemas našumo koeficientas, netinka naudojimui plazmonikoje	Stabilus	Daug įvairių nanostruktūrų	\$9,3486
Platina	Žemas našumo koeficientas, netinka naudojimui plazmonikoje	Stabilus	Daug įvairių nanostruktūrų	\$42,5757
Sidabras	Stiprus SPR 300-1200 nm spektro dalyje	Lengvai oksiduojasi, biosuderinamas	Daug įvairių nanostruktūrų, gaunamų naudojant keletą pagrindinių sintezės metodų	\$0,4727
Varis	SRP stebimas prie bangos ilgių didesnių nei 600 nm	Lengvai oksiduojasi	Keletas skirtingų formų nanostruktūrų	\$0,5221

Palyginus metalus, galinčius sudaryti SPR, matyti, kad auksas ir sidabras yra labiausiai tinkami naudojimui plazmonikoje. Auksas pasižymi stipriu SPR signalu matomoje ir artimojoje IR spektro srityje bei yra inertiškas, labai atsparus oksidacijai ir atmosferos teršalams. Nors sidabras yra reaktingesnis, bet jo SPR gali susidaryti platesnėje spektro srityje, be to, jis yra daug pigesnis nei auksas. Be šių privalumų, sidabras turi antibakterinių savybių bei jo elektrinis ir šiluminis laidumai yra aukščiausi tarp šių metalų, o tai dar labiau praplečia jo panaudojimo sričių skaičių [17].

1.1.2. Anizotropinės sidabro nanodalelės, jų optinės savybės.

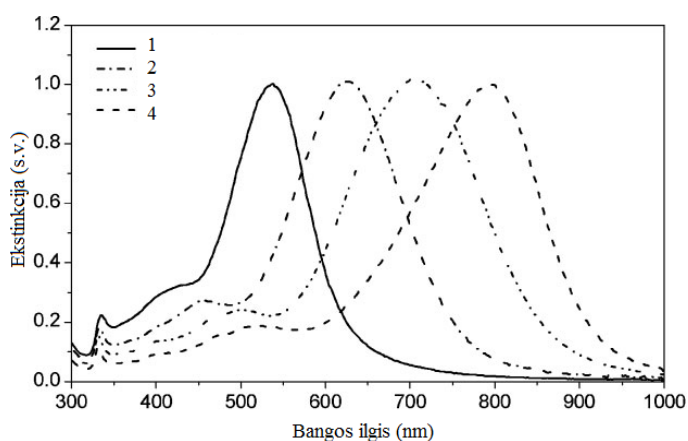
Šiuo metu yra susintetinta įvairių formų nanodalelių: sferų, kubų, dekahedrų, prizmių, nanolazdelių, nanokriauklelių, žvaigždžių ir kt. [20]. Geriausiomis optinėmis savybėmis pasižymi kampuotos nanodalelės, nes jų kraštinėse ir kampuose gali būti sukoncentruojamas elektromagnetinis laukas ir sukuriamas didelio intensyvumo LSPR.

LSPR pozicija spektre priklauso nuo Nd formos ir dydžio. Yra nustatyta, kad didėjant dalelių anizotropiškumui LSPR spektrinė padėtis slenkasi į ilgesnių bangos ilgių pusę (4 pav.).



4 pav. Sidabro nanosferų (a, d), nanokubų (b, e) ir nanoprizmių (c, f) ekstinkcijos spektrai ir SEM+TEM (įterptos mažesnės nuotraukos) vaizdai [21].

Daug skirtingų mokslininkų grupių yra patvirtinę LSPR pozicijos spektre priklausomybę nuo nanodalelių dydžio [15], [22]: kuo λ_{max} didesnės, tuo jų ekstinkcijos spektro intensyvumo maksimumo pozicija slenkasi į ilgesnių bangų pusę. 5 pav. matyti, kad kuo nanoprizmių matmenys – kraštinės ilgis ir dalelės storis – didesni, tuo LSPR pozicija yra prie ilgesnių bangos ilgių [23].



Mėginys	Kraštinės ilgis, nm	Storis, nm	λ_{max} , nm
1	20	5,1	538
2	33	5,4	626
3	46	5,9	707
4	65	5,6	796

5 pav. Skirtingų dydžių sidabro nanoprizmių ekstinkcijos spektrai ir matmenys [23].

1.1.3. AgNp sintezės metodai

Yra keletas pagrindinių sidabro nanoprizmių sintezės metodų. Vieni iš plačiausiai naudojamų fiziniai AgNp sintezės metodai. Dažniausiai yra naudojamas fizinis garų nusodinimas, naudojant tam tikrą nanodalelių šabloną. Jo metu tikslios medžiagos yra garinamos ir tuomet greitai

kondensuojamos. Nors procesas nėra sudėtingas, jo metu galima gauti ypatingai vienodo dydžio daleles, tačiau procesui reikalinga įranga yra brangi ir užima daug vietos [24].

AgNp gali būti susintetintos naudojant fotocheminius metodus, pvz., lazeriu sužadinant vandeninį sidabro kristaliklių tirpalą, kuriame yra metalo jonų, kurie yra redukuojami ant kristaliklio paviršiaus, ir yra gaunamos aiškios formos ir konkretaus dydžio AgNp (6 pav.). Skirtingų dydžių nanodalelės gaunamos, naudojant skirtingus sužadinimo bangos ilgius [25].

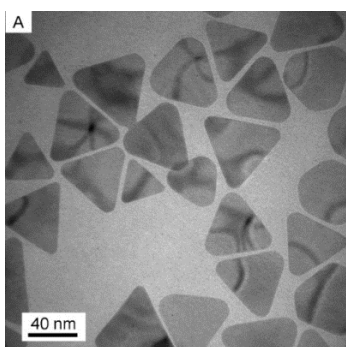
Nors fotocheminės sintezės būdu galima gauti reikalingos formos ir dydžio nanodaleles, mėginių paruošimas ir pati sintezė užtrunka ilgai.



6 pav. Fotocheminės AgNp sintezės schema [26]

Siekiant gauti stabilius koloidinius anizotropinių nanodalelių tirpalus vandenyje ar organiniuose tirpikliuose labai dažnai naudojama cheminė redukcija. Sintezės procesas yra santykinai paprastas – metalo jonai yra redukuojami su tam tikru reduktoriumi, reakcijos mišinyje esant paviršių stabilizuojančių medžiagų (dažniausiai paviršiaus aktyviosios medžiagos, polimerai ar mažos molekulės), ir yra suformuojamos mažo dydžio nanodalelės, vadinamos kristalikliais. Jie yra toliau auginami prie tam tikros temperatūros, pH ir taip yra gaunamos tam tikros formos ir dydžio nanodalelės [2]. Pradinių kristaliklių ir sintetinių nanodalelių dydį galima kontroliuoti keičiant reakcijos parametrus: temperatūrą, pH, redukuojančius ir stabilizuojančius agentus [24].

Cheminiuose sintezės metoduose kaip reduktoriai dažniausiai naudojami NaBH_4 , N_2H_4 , natrio citratas ir N,N-dimetilformamidas. Siekiant, sumažinti Np agregaciją tirpale, reikia jas stabilizuoti. Dažniausiai Nd stabilizavimui yra naudojama natrio dodecilsulfatas (SDS), polivinilpirolidonas (pvp) ar trinatrio citratas [24].



7 pav. Tipinio AgNp mėginio, susintetinto Atherne pasiūlytu metodu, TEM vaizdas [23].

2008 metais *Atherne ir kt.* pasiūlė sidabro nanoprizmių sintezės metodą [23], paremtą kristaliklių suformavimu pirmame etape ir konkretaus dydžio AgNp auginimu antrame etape (>95%) (7 pav.). Tai greita ir geru atsikartojamumu pasižyminti sintezė, vykstanti kambario temperatūroje vandeninėje terpėje.

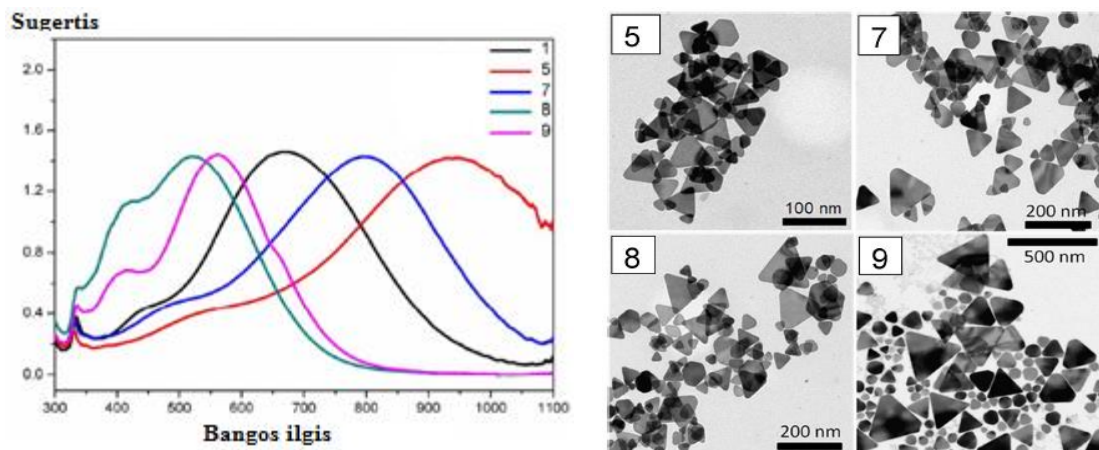
Sidabro kristalikliai yra sintetiniai sidabro jonus redukuojant natrio borohidridu, tirpale esant natrio citratui ir PSSS. Sidabro nanoprizmių auginimas vyksta redukuojant Ag^+ jonus askorbo rūgštimi. Varijuojant kristaliklių kiekiu AgNp auginimo etape, galima keisti gaunamų nanoprizmių dydį. Susintetintos AgNp stabilizuojamos natrio citratu [23]. Tai paprastas ir universalus AgNp sintezės metodas, kuriuo galima gauti konkretaus dydžio aukštos kokybės sidabro nanoprizmes.

1.1.4. AgNp charakterizavimas

Susintetintų sidabro nanodalelių charakterizavimui galima naudoti keletą skirtingų metodų: peršviečiamąją ir skenuojančią elektroninę mikroskopiją (TEM, SEM), atominių jėgų mikroskopiją (AFM), dinaminės šviesos sklaidą (DLS), Rentgeno spindulių difratometriją (XRD), Furje transformacijų infraraudonąją spektroskopiją (FTIR), ir UV-Vis spektroskopiją [27]. Naudojant šiuos metodus galima nustatyti skirtingus Nd parametrus: dalelių dydį, formą, kristališkumą, paviršiaus plotą ir kt.

Vienas iš greičiausių ir paprasčiausių būdų Nd charakterizavimui yra UV-Vis spektroskopija. Tipiniame AgNp UV-Vis spektre matomos trys absorbcijos smailės (8 pav., kairėje). Pirmoji smailė ties 330 nm yra priskiriama ploštumos dipolio LSPR, kuris susidaro dėl metalo paviršiaus elektronų virpėjimų palei nanodalelės plotį. Kita (400-550 nm) yra priskiriama plokštumos kvadrupolio LSPR. Pati intensyviausia ir labiausiai priklausanti nuo Nd dydžio (varijuoja tarp 500-1000 nm) yra priskiriama lygiagečiojo dipolio LSPR [28].

Kitas metodas, dažnai naudojamas AgNp charakterizavimui, – peršviečiamoji elektroninė mikroskopija (TEM). 8 pav. (dešinėje) matomos skirtingų dydžių AgNp: 5 mėginio $58 \pm 10,15$ nm, 7 – 73 ± 15 nm, 8 – 96 ± 21 nm ir 9 – $225 \pm 44,63$ nm.



8 pav. Skirtingų sidabro nanoprizmių mėginių UV-Vis spektrai (kairėje) ir TEM vaizdai (dešinėje) [28]

1.1.5. AgNd panaudojimas

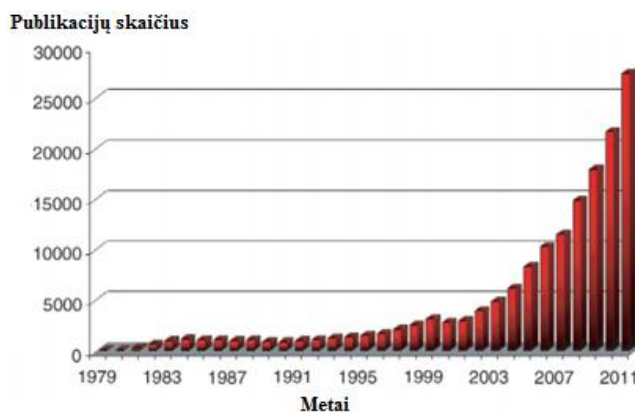
Sidabro nanodalelės yra jau seniai naudojamos dėl jų antibakterinių savybių. AgNd yra pritaikomos žaizdų gydymui, vaistų transportavimui, sterilizavimui, maisto antibakterinei apsaugai, rūbų su antibakterinėmis savybėmis kūrimui. Dėl išskirtinių fizikinių, cheminių ir biologinių savybių AgNd yra plačiai pritaikomos mikroelektronikoje, medicinoje, saulės elementuose, įvairiuose jutikliuose [29].

Viena iš labiausiai mokslininkus dominančių AgNp savybių yra jų gebėjimas sukelti stiprų LSPR, kurio pozicija gali varijuoti plačiame spektriniame diapazone [28]. Dėl šios savybės AgNp gali būti naudojamos SERS, paviršiaus sustiprintoje hiper Ramano sklaidoje, paviršiaus sustiprintoje fluorescencijoje ir kt. [16]

1.2. Paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija (SERS) ir plazmoninių paviršių gavimas

Pirmi paviršiaus sustiprintos Ramano sklaidos matavimai buvo atlikti 1974 metais ant sidabro sušiurkštinto paviršiaus, kaip analitę naudojant priridiną. Tačiau tik po 3 metų buvo nustatyta, kas sukelia šį neįprastą reiškinį. Tai lėmė didelį susidomėjimo SERS augimą (9 pav.), kuris tęsiasi iki dabar [30].

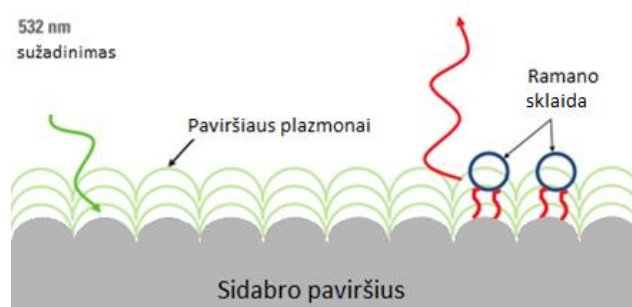
Paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija – tai Ramano spektroskopijos metodas, kurio metu gaunamas sustiprintas Ramano signalas tiriant analitę, kuri yra adsorbuota ant specialiai paruošto metalo paviršiaus. Ramano signalo intensyvumas gali būti sustiprintas net 10^8 ar 10^{14} kartų [30]. Dėl itin aukšto jautrumo ir potencialo nustatyti skirtingas molekules SERS yra gali būti naudojama biochemijoje, maisto pramonėje, gynybos sektoriuje ir įvairiuose medicininiuose tyrimuose.



9 pav. SERS populiarumo augimas: grafike nurodyta citatų skaičius iš Web of Science, kai ieškomas terminas „surface enhanced Raman“ skirtingais metais [30].

1.2.1. Paviršiaus sustiprintoji Ramano sklaida

Ramano sklaida yra fotono, kurio energija pasikeičia priklausomai nuo vibracijos energijos supančios molekulę, neelastinis atspindys. Eksperimento pradžioje analitė yra adsorbuojama ant paruošto metalo paviršiaus, tuomet lazerio išspinduliuota šviesa sukuria paviršiaus plazmoną ant metalo paviršiaus. Šie paviršiaus plazmonai sąveikauja su analite ir sustiprina Ramano sklaidą (10 pav.).



10 pav. Sustiprintos Ramano sklaidos schema [31]

Yra nustatyta, kad pagrindinis SERS mechanizmas yra paremtas elektromagnetiniu stiprinimu. Elektromagnetinis stiprinimas gaunamas iš šviesos sustiprinimo, kuris įvyksta dėl lokalizuotų plazmonų rezonansų (LSPR). Šviesos sukonzentravimas palankiausiai vyksta plazmoninių medžiagų kraštinėse, kampuose ir tarpuose. Kita SERS veikimo stiprinimo dalis yra cheminė. Šis stiprinimas yra susijęs su krūvio pernešimu tarp metalo nanostruktūros ir adsorbuotos molekulės, tačiau šis stiprinimas sudaro mažąją dalį bendro SERS stiprinimo [31].

Bendras SERS stiprinimas yra gaunamas iš elektromagnetinių ir cheminių stiprinimų mechanizmų. Siekiant gauti patikimus SERS rezultatus, svarbiausia yra paruošti SERS substratus, galinčius maksimaliai stiprinti Ramano signalą ir duoti atsikartojančius tyrimų rezultatus.

1.2.2. SERS substratai

Norint priskirti medžiagą prie tinkamų naudoti SERS substratų, reikia atsižvelgti į daugelį faktorių. Naudojant substratą, turi būti įmanoma gauti SERS rezultatus daugeliui skirtingų molekulių. Žinoma, SERS substratas negali reaguoti su tiriamą medžiaga, negali kisti ore. Galiausiai, turi būti sukurta metodologija, kaip atlikti paviršiaus padengimą tiriamomis molekulėmis.

Yra sukurta daug įvairių SERS substratų: pradedant sušiurkštiniais sidabro elektrodais, baigiant sidabro ir aukso koloidais. Pastaruoju metu ypatingai tyrinėjamos ir kaip SERS substratai pradėtos naudoti įvairių koloidinių nanostruktūrinių metalų dangos.

Viena iš svarbiausių gero SERS stiprinimo sąlygų yra paviršiaus šiurkštumas. Naudojamo substrato paviršiaus šiurkštumas dažniausiai yra daug mažesnis nei lazerio bangos ilgis. Pvz., lazeriams, kurių bangos ilgis yra 532-780 nm, naudojamas šiurkštumas ar dalelių dydis dažniausiai yra 20-100 nm. Nors yra daug būdų, kaip sušiurkštinti sidabro, aukso ar vario paviršius, yra sąlyginai sudėtinga ir brangu paruošti tiksliai apibrėžtus atsikartojančios morfologijos SERS substratus. Todėl vis daugiau tyrimų yra atliekama su koloidiniais Nd tirpalais ir jų pritaikymu SERS. Koloidinių substratų paviršiaus šiurkštumas apibrėžiamas nanodalelių vidutiniu dydžiu ir vidutiniu atstumu tarp dalelių. Ruošiant koloidinius substratus, Nd nusodinimas ant paviršiaus nėra tolygus, tai padidina paviršiaus netvarkingumą, išsibarstymą ir tuo pačiu bendrą paviršiaus šiurkštumą.

Tyrimais nustatyta, kad SERS matavimuose yra geriau naudoti kampuotas nanodaleles (pvz., rombus, žvaigždes, prizmes), nes su jomis gaunami didesni stiprinimai nei, pavyzdžiui, naudojant nanosferas. Taip yra dėl to, kad dalelių kampuose yra labiau sukonzentruojamas elektromagnetinis laukas, sustiprinantis SERS signalą [31].

1.2.3. SERS dangų ruošimas

SERS matavimuose tiriamos molekulių Ramano signalas yra padidinamas dėl substrato sudaromo LSPR. Tad SERS stiprinimas visiškai priklauso nuo matavimui naudojamo SERS substrato [20]. Pagrindiniai tikslai ruošiant SERS substratus yra sukurti juos tokius, kad būtų sudaromas kuo didesnis elektromagnetinio lauko stiprinimas, bei optimizuoti SERS substratų ruošimo procesus, kad būtų gaunami atsikartojantys rezultatai.

Fizikiniai SERS substratų gavimo metodai. *Top-down* metodai apima tiesioginės mažų dalelių dideliame plote sintezės metodus, tokius, kaip litografija, dangų ruošimas pasitelkiant vakuuminės technologijas, plonų dangų nusodinimas ir pan. [20]. Naudojantis šiais metodais SERS substratai yra gaunami metalų nanostruktūras tiesiogiai gaminant ant kieto paviršiaus [32].

Vienas iš plačiausiai naudojamų metodų yra litografija. Tai lengvai atkartojamas procesas kurio metu gaunami aukštos kokybės SERS substratai. Populiariausios nanolitografijos technologijos yra fokusuotų jonų pluošto (*focused ion beam* – FIB) ir elektronų srauto (*e-beam*) litografija. Elektronų srauto nanolitografijoje yra dažniausiai naudojamas 10-50 keV elektronų srautas, sufokusuotas į kietą pagrindą (dažniausiai SiO_x/Si pagrindas, padengtas fotorezistorine danga) [32]. Po elektronų srauto litografijos, seka cheminis SiO_x/Si paviršiaus išdėlinimas, naudojant HF voneles. Pašalinus fotorezistorinę dangą, yra gaunama nanodalelių monosluoksnio danga.

Kai reikia paruošti mažą SERS substratą yra naudojamos nanomatrixos ir mikrokontakto spausdinimo technologija [32]. Taip galima paruošti ne tik nanodalelių, bet ir nanoskylių matrixas, kurios taip pat gali būti naudojamos naujai vystomose mikroskopsčių technologijose.

Vienas iš svarbiausių SERS substratų paruošimo aspektų yra sugebėjimas kontroliuoti ruošiamų nanostruktūrų morfologiją. Šiuo metu plačiausiai naudojama ir efektyviausia technologija yra elektrocheminis dalelių nusodinimas ir nusodinimas garais panaudojant šabloną [32].

Naudojant fizikinius SERS substratų gavimo metodus, galima labai tiksliai kontroliuoti geometrinius nanostruktūrų parametrus: Nd dydį, formą ir tarpus tarp jų, ir taip gauti didelį rezultatų atsikartojamumą [32]. Tačiau tai brangūs ir ilgai trunkantys procesai.

Cheminiai SERS substratų gavimo metodai. *Bottom-up* sintezės metodai yra tokie, kai maži struktūriniai vienetai (atomai, molekulių, polimerai ar nanodalelės) yra naudojami gaunant didesnes struktūras. Tai gali būti cheminė sintezė, savaiminis dalelių nusodinimas ant paviršiaus ir koloidų agregacija. Šių procesų metu galima kontroliuoti gaunamų nanostruktūrų dydį, formą ir jų savitvarką į nanodalelių klasterius ar „karštuosius taškus“ [20].

„Karštieji taškai“ – artima dviejų ar daugiau plazmoninių objektų sąveika, esančių 1-2 nanometrų atstumu [20]. Šiame regione sukonzentruoti elektromagnetiniai laukai sukelia Ramano signalo stiprinimą SERS matavimuose. Tačiau yra sudėtinga kontroliuoti jų susidarymą: „karštieji

taškai“ susidaro atsitiktinai, skirtingų dydžių ir formų, o tai sunkina SERS matavimų ir rezultatų atsikartojamumą [33].

Dar vienas būdas paruošti SERS substratus yra nanodalelių nusodinimas. Nors dažniausiai nanodalelės nusėda chaotiškai, netvarkingai ir neturi didelio periodiškumo, bet naudojant taip paruoštus substratus yra gaunami dideli SERS stiprinimai [34].

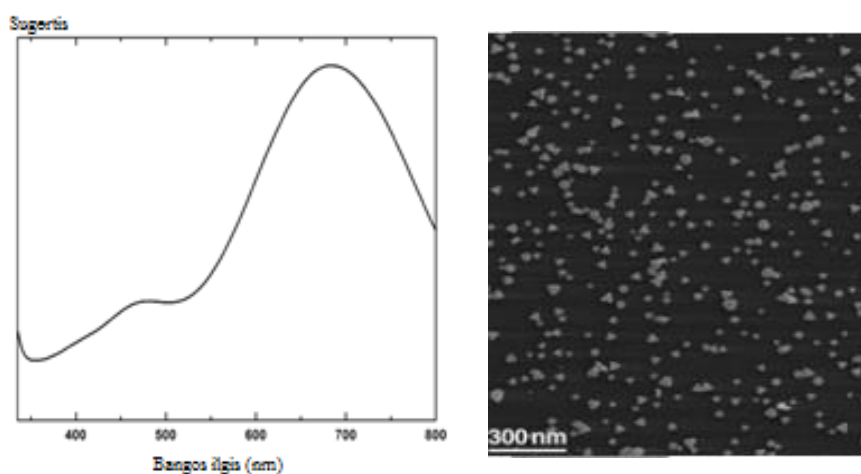
Savitvarkis Nd nusodinimas ant paruoštų dangų yra paprastas ir palyginus greitas metodas: švaraus stiklo paviršius yra funkcionalizuojamas aktyviomis grupėmis zolių-gelių įmerkimo būdu ir tuomet yra įmerkiamas į Nd tirpalą tam tikram laikui tarpui (11 pav.).



11 pav. Savaiminio Nd nusodinimo schema. X=CN, NH₂, 2-piridil, P(C₆H₅)₂ arba SH; R=CH₃ arba CH₂CH₃ [32].

Taip paruošto SERS substrato savybės priklauso ne tik nuo stiklo ir naudojamų nanodalelių, bet ir nuo cheminių funkcinė grupių, esančių stiklo paviršiuje, savaiminio nanodalelių nusodinimo trukmės bei jų ir paviršiaus aktyviųjų medžiagų koncentracijų [32]. Šiais faktoriais galima varijuoti ir sukonstruoti efektyviausius ir optimaliausius SERS substratus.

Siekiant patikrinti savitvarkio Nd nusodinimo ant funkcionalizuotų paviršių metodu paruoštus SERS substratus, buvo įvertinta ir nustatyta, kad AgNp, imobilizuotos ant aminizuoto stiklo paviršiaus, išlieka stabilios ir nepakitę (12 pav.).



12 pav. UV-Vis spektras (kairėje) ir SEM vaizdas (dešinėje) sidabro nanoprizmių monosluoksniu, imobilizuoto ant aminizuoto stiklo paviršiaus [35],[36].

Lyginant su nanodalelių, naudotų dangų ruošimui, sugerties spektras beveik nepasikeičia: matomos visos smailės, būdingos AgNp spektrui, o tai parodo, kad nėra didelio pokyčio dalelių

morfologijoje po dangos paruošimo [35]. SEM nuotrauka tai patvirtina – sidabro nanoprizmių forma išlieka nepakitusi. Praėjus daugiau nei mėnesiui po SERS substratų paruošimo, taip pat nenustatyta jokių fizikinių ir optinių savybių pasikeitimų laikant mėginį sandariai uždarytą 4⁰C temperatūroje [36]. Tai parodo teisingą SERS substratų ruošimo procesų pasirinkimą: susintetintos kokybiškos AgNd, kurių savybės nepakito jas nusodinus ant aminizuoto stiklo paviršiaus.

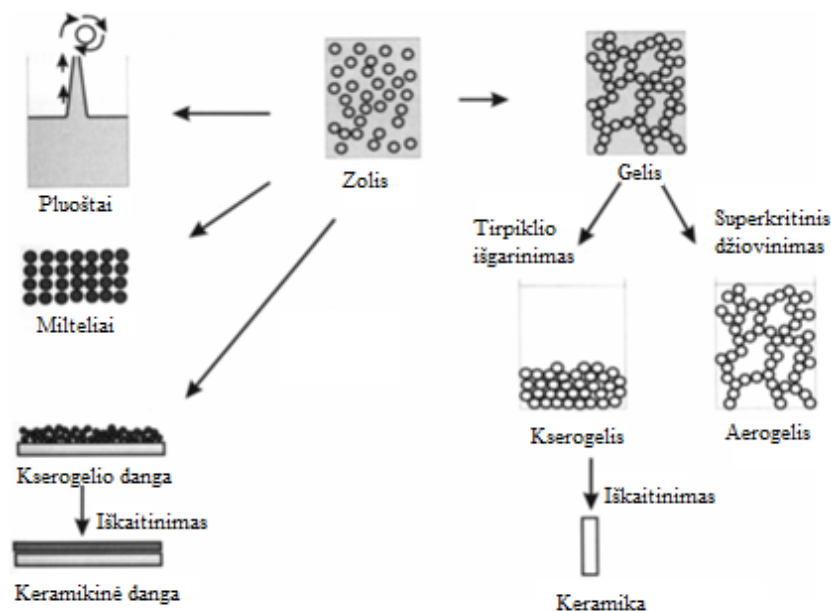
1.3. Zolių-gelių metodas ir dangų formavimas įmerkimo metodu

Zolių-gelių metodas yra patogus sintezės būdas, nereikalaujantis sudėtingų sąlygų ir brangios įrangos. Dažniausiai visi procesai vyksta oro atmosferoje, prie nedidelių temperatūrų ir slėgių. Taip gali būti susintetintos įvairios struktūros: nuo vieno iš pirmųjų šiuo metodu susintetintų silicio koloidų iki vaistų ar diagnostikos preparatų [37].

Zolių-gelių metodas – tai sintezės metodas, kurios metu sistema pereina nuo skystos „zolio“ fazės prie kietos „gelio“ fazės. Iš pradžių yra paruošiamas zolis, o po to iš jo formuojamas gelis. „Zolis“ – tai skysta kietų 1-100 nm dydžio dalelių suspensija, kuri gaunama hidrolizės ir dalinės pradinio reagento (neorganinės druskos ar metalo oksido) kondensacijos būdu. „Gelis“ – tai dvifazinė tridimensinė struktūra, susiformavusi toliau kondensuojant paruoštą zolį, kai kieta fazė įkapsuliuoja skystą fazę. Vėliau skystis, įkapsuliuotas kietoje fazėje, yra pašalinamas iš gelio jį džiovinant (džiovinimas garinant arba superkritinėmis sąlygomis) [38].

Zolių-gelių metodu gaunamos medžiagos pasižymi aukštu cheminiu grynumu (dėl sintezei reikalingų itin grynų pradinių medžiagų) ir homogeniškumu. Ruošiamo gelio fizikines savybes, tokias kaip porų dydį ir jų pasiskirstymą, kompoziciją ir homogeniškumą, galima lengvai keisti varijuojant pradinėmis reakcijos medžiagomis ir jų koncentracijomis [38]. Zolių-gelių sintezės metodu galima paruošti įvairių formų ir struktūrų medžiagų: porėtų darinių, siaurų pluoštų, smulkių miltelių ir plonų dangų (13 pav.).

Jei suformuotas gelis yra džiovinamas garinant, veikia kapiliarinės jėgos, gelis susitraukia ir susiformuoja kserogelis. Jei džiovinimas yra vykdomas superkritinėmis sąlygomis, sudaryta gelio struktūra gali išlikti beveik nepakitusi su didelėmis poromis, susiformuojant aerogeliam. Zolių-gelių metodu galima gauti miltelius, naudojant metalų alkoksidas ar metalų alkoksidas kartu su metalų drukomis. Naudojant zolių-gelių metodą, galima nesudėtingai suformuoti plonus sluoksnius ant įvairių paviršių. Tam dažniausiai naudojama sukimo (*spin coating*), purškimo (*spraying*), žeminimo (*lowering*) arba įmerkimo (*dip coating*) metodai. Ruošiant plonas dangas zolių-gelių metodu, galima paruošti didelį plotą vienu kartu, paruošta danga yra tolygi, galima kontroliuoti dangos mikrostruktūrą ir dengiamo paviršiaus plotą [39].



13 pav. Zolių-gelių metodu gaunamų produktų schema [38].

1.3.1. Dangų formavimas įmerkimo metodu

Plonų dangų formavimas įmerkimo metodu yra vienas iš seniausių. Pirmasis patentas šiam procesui buvo išduotas Jenaer Glaswerk 1939 metais ir būtent silicio dioksido dangų ruošimui [40].

Proceso metu substratas dažniausiai yra vertikaliai įmerkiamas ir ištraukiamas iš indo pastoviu greičiu. Tai yra vienas iš dangos storį lemiančių faktorių. Dangos storis taip pat priklauso nuo naudojamo tirpalo ir jo koncentracijos [41]. Paruoštos dangos storį galima nustatyti tokiais analitiniais metodais kaip elipsometrija ir fluorescensinė spektroskopija.

Proceso metu pagrindas yra įmerkiamas į skystį ir laikomas jame tam tikrą laiką tarpą. Kai jis yra pradamas traukti į viršų, susidaręs sluoksnis pradeda plonėti ir koncentruotis dėl vykstančio skystos fazės garavimo. Kartu vyksta agregacija, gelio formavimasis ir galutinis išdžiūvimas. Tinkamiausi tirpikliai dangų ruošimui zolių-gelių įmerkimo būdu yra alkoholiai, nes jie turi mažą paviršiaus įtempimą ir yra pakankamai lakūs, kad garavimas vyktų pakankamai greitai [41].

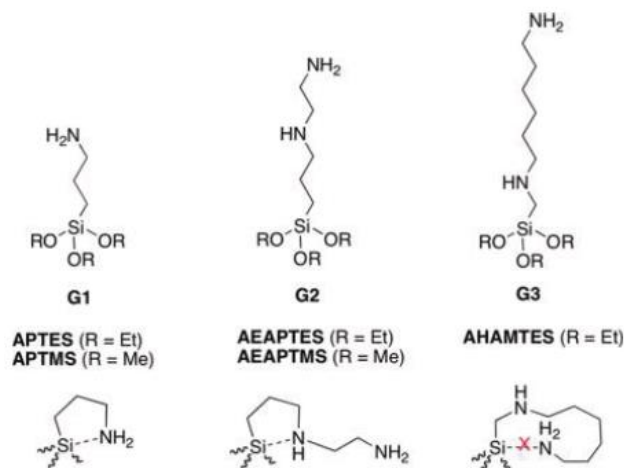
Tai yra paprastas ir nebrangus procesas, kuriuo gaunami aukštos kokybės mėginiai [42]. Pagrindiniai reikalavimai sėkmingam dangų formavimui įmerkimo metodu yra: sukondensuota fazė turi likti skystoje dalyje, kad būtų išvengta makroskopinio gelio formavimosi, ir zolis turi būti praskiestas taip, kad neatsirastų kritinis gelio trūkinėjimas paruošus dangą [40].

1.3.2. Paviršiaus silanizavimas amino grupėmis

Dėl bifunkcinės prigimties aminosilantai yra plačiai naudojami kaip rišikliai. Pavyzdžiui, aminosilanų $-NH_2$ grupių nukleofiliškumas yra panaudojamas, norint sustiprinti dervų (sakų)

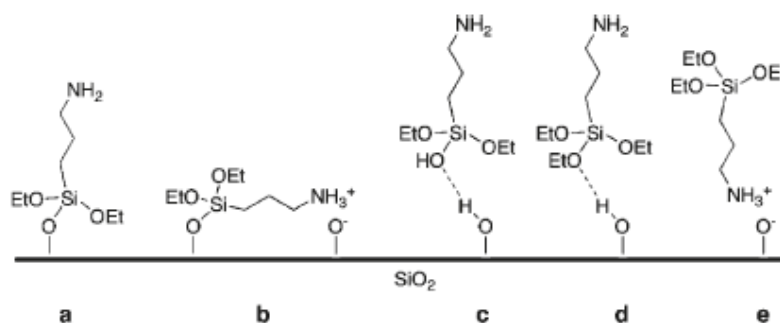
sukibimą su stiklu. Vandeninėje terpėje prie mažų pH -NH_3^+ grupės stiprina neigiamai įkrautų dalelių (pvz., DNR) sukibimą su nanodalelėmis [43].

Pagrindinius komerciškai prieinamus aminosilanus galima suskirstyti į tris grupes pagal amino grupių kiekį grandinėje (14 pav.). Pirmosios grupės (G1) reagentai turi pirminio amino grupę propil (γ) pozicijoje. Antros grupės (G2) silanai turi pirminio ir papildomai antrinio amino grupę propil pozicijoje. Trečios grupės (G3) reagentai turi pirminę grupę ir dar vieną amino grupę α pozicijoje. [43].



14 pav. Pagrindinių aminosilanų suskirstymas [43].

Nors pirmoje grupėje esantis 3-aminopropiltrioksisilanas (APTES) yra vienas iš dažniausiai naudojamų aminosilanų, tačiau jį naudoti sudėtinga. Pagrindinę problemą sukelia tai, kad yra daug būdų, kaip APTES gali sąveikauti su silicio dioksido paviršiaus grupėmis (15 pav.): gali susidaryti vandeniliniai ryšiai, elektroninės sąveikos ir siloksano ryšiai. Todėl kartais dėl kai kurių sąveikų (15 pav. b) gali susidaryti labai tankios struktūros, o kartais labai silpnos sąveikos (15 pav. c-e). Be to, aplinkoje esant vandens, APTES yra linkęs polimerizuotis. Gali vykti ne tik silano molekulių polimerizacija ant dangos paviršiaus, bet ir pradiniame tirpale [43].



15 pav. Skirtingi sąveikų būdai tarp APTES molekulės ir silicio dioksido substratų: a – APTES molekulė kovalentiškai sujungta su amino grupe, b – APTES molekulė kovalentiškai sujungta su amino grupe, sąveikaujančia su paviršiaus silanolio grupe, c-e – silpnai pririštos APTES molekulės [43].

Tyrimais yra nustatyta, kad tarp dangų, turinčių amino grupių, ir sidabro nanoprizmių susidaro pakankamai tvirta sąveika dėl elektrosstatinės sąveikos tarp protonizuotos amino grupės ir neigiamą krūvį turinčios AgNp [19]. Todėl APTES gali būti puikus pasirinkimas, siekiant savitvarkiai nusodinti AgNp ant paruoštų dangų.

2. EKSPERIMENTO METODIKA

2.1. Naudotos medžiagos

Sidabro nanodalelių sintezei naudotas sidabro nitratas (AgNO_3 , 99,9%, Alfa Aesar), poli(natrio-4-stirenosulfonatas) (PSSS, ~ 1000000 g/mol, Sigma–Aldrich), natrio borohidridas (NaBH_4 , 99%, Sigma-Aldrich), natrio citratas ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%, Merck), L-askorbo rūgštis ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 99%, Alfa Aesar) be papildomo gryninimo. Dangų ruošimui naudoti tetraetoksisilanas (TEOS, 99%, Sigma-Aldrich), (3-aminopropil)trietoksisilanas (APTES, 98%, Alfa Aesar), druskos rūgštis (HCl, 37%, Acros). Absolūtus etanolis (99,9%) paruoštas, išlaikant rektifikuotą etanolį su 3Å molekuliniais sietais (30% m/v) 24 val., ir tuomet perdistiliuotas. Etanolio grynumas nustatytas densimetru Anton Paar DMA 35, galutinis etanolio grynumas siekė 99,9%. Dejonizuotas ir distiliuotas vanduo naudotas visų tirpalų paruošimui. Nanodalelių sintezei naudoti laboratoriniai indai prieš naudojimą silanizuoti su chlorotrimetilsilanu ($\text{C}_3\text{H}_9\text{ClSi}$, 98%, Sigma-Aldrich). Kaip substratas dengimo procesui naudota Soda Lime stiklo mikroskopiniai stikliukai (76×26 mm) (DG), kurie prieš naudojimą kruopščiai nuplaunami. Plovimui naudotas RBS25 (Carl-Roth) detergentas. Dangoms ruošti buvo naudotas įmerkimo aparatas (KSV Instruments DipCoater D).

2.2. Sintezės ir analizės metodai

2.2.1. Sidabro nanodalelių sintezė ir charakterizavimas

Sidabro nanodalelių sintezei pasirinktas Atherne ir kt. aprašytas sintezės metodas [3], kuris susideda iš dviejų etapų – Ag kristaliklių sintezės ir AgNp auginimo.

Sidabro kristaliklių sintezė. Sidabro kristalikliai gaunami sumaišant vandeninius trinatrio citrato (20 mL, 2,5 mM), PSSS (1 mL, 0,5 g/l) ir šviežiai paruošto NaBH_4 (1,2 mL, 10 mM) tirpalus. Po to į reakcijos mišinį lašinamas (naudojant švirkštinę pompą) vandeninis AgNO_3 tirpalas (20 mL, 0,5 mM) pastoviu 2 mL/min greičiu. Reakcija vykdoma 20°C temperatūroje, nuolat maišant vienodu greičiu.

Sidabro nanoprizmių auginimas. AgNp gaunamos į 70 mL distiliuoto vandens įpilant vandeninio askorbo rūgšties tirpalo (1050 mL, 10 mM) ir tam tikrą kiekį paruošto sidabro kristaliklių tirpalo, tuomet į reakcijos mišinį pastoviu greičiu lašinamas vandeninis AgNO_3 (42 mL, 0,5 mM) tirpalas. Siekiant stabilizuoti susiformavusias sidabro nanoprizmes, po sintezės į tirpalą įpilama 7 ml vandeninio trinatrio citrato tirpalo (25 mM). Gaunamų nanoprizmių dydis priklauso nuo sidabro nanoprizmių auginimui naudojamų kristaliklių koncentracijos reakcijos mišinyje (sintezėje naudojamo sidabro kristaliklių kiekio).

Susintetintų AgNp sužadavimo spektrai užrašyti UV–Vis spektrometru (Perkin Elmer Lambda 35) (250-1100 nm, 480 nm/min). Dalelių dydis nustatytas naudojant Hitachi FE-SEM SU-70 skenuojantį elektroninį mikroskopą (SEM). Mėginiai SEM tyrimams paruošti užlašinant AgNp tirpalo ant silicio substratų (prieš matavimus mėginiai išdžiovinami ore). Norint nustatyti vidutinį dalelių dydį buvo skaičiuojamas ne mažiau nei 150 dalelių dydžių vidurkis (atstumas nuo prizmės viršūnės iki pagrindo kraštinės).

2.2.2. Hibridinių SiO₂-APTES dangų ruošimas

Hibridinis SiO₂-APTES zolis absoliučiam etanolyje buvo paruoštas naudojant rūgštis katalizuojamą TEOS ir APTES hidrolizę ir kondensaciją. Norint gauti skirtingus aminorio grupių kiekius ant dangų, zolio paruošimui naudojami skirtingi TEOS ir APTES molinių kiekių santykiai. Ruošiant zolius TEOS, APTES, HCl ir etanolis buvo sumaišyti tokiais moliniais santykiais: a:b:0,04:38 (a=TEOS, b=APTES skirtingi pasirinkti moliniai kiekiai). Silicio dioksido dangos be APTES paruoštos maišant TEOS, HCl, H₂O ir etanolį tokiais atitinkamais moliniais santykiais 1:0,04:4:38. Po paruošimo zoliai išlaikyti kambario temperatūroje 24 val.

Norint pašalinti dulkes ir susidariusius aglomeratus, prieš pat dengimą paruošti zoliai perfiltruojami per 0,2 μm nailoninės membranos filtrą.

Dangų ruošimui naudoti optiniai stikliukai prieš įmerkimo procedūrą buvo nuplauti 1% RBS25 komerciniu detergento tirpalu, po to atidžiai keletą kartų perplauti dejonizuotu vandeniu ir palikti išdžiūti laminarinėje traukos spintoje.

Dangos ruošiamos įmerkimo būdu, naudojant pastovų ištraukimo greitį 40 mm/min. Paruoštos dangos džiovintos 24 h kambario temperatūroje laminarinėje traukos spintoje. Po to paruošti substratai supjaustomi į 15×25 mm dydžio stačiakampius mėginius. Viena mėginio pusė nuvaloma 2% HF tirpalu ir acetonu.

Dangų vandens kontaktinio kampo matavimai atlikti KSV Instruments CAM200 optiniu goniometru. Norint pamatuoti sluoksnio storį, dangos buvo paruoštos ant silicio substrato ir dangos sluoksnio storis išmatuotas besisukančio analizatoriaus spektriniu elipsometru J.A. Woollam M2000X su pilna EASE programa.

FTIR spektro užrašymui danga paruošta ant CaF₂ monokristalinės plokštelės. Matavimai atlikti naudojant Perkin Elmer Frontier FTIR spektrometrą su ATR moduliu.

2.2.3. Savitavarkis AgNp nusodinimas

Norint nusodinti AgNp ant paruoštų SiO₂-APTES dangų, pastarosios padėtos į plastikinius konteinerius ir į kiekvieną iš jų įpilta po 5 mL AgNp koloidinio tirpalo. Mėginiai palikti kambario

temperatūroje tam tikram laikui tarpui. Tuomet dangos su AgNp sluoksniais buvo nuplautos distiliuotu vandeniu ir paliktos išdžiūti kambario temperatūroje.

Siekiant gauti patikimus rezultatus, kiekvienas eksperimentas buvo kartotas bent 4 kartus.

2.2.4. SERS matavimai

SERS matavimams buvo naudoti vandeniniai šlapimo rūgštis (Sigma-Aldrich) tirpalai. Jie paruošti 1 mM pradinį rūgštis tirpalą (16,8 mg 98 mL vandens) praskiedžiant dejonizuotu vandeniu. 2 mL 2 % NaOH (Thermo Scientific) tirpalo buvo pridėta, siekiant visiškai ištirpinti šlapimo rūgštį.

Tiriamieji mėginiai paruošti įmerkiant substratus į šlapimo rūgštis tirpalą vienai valandai ir tuomet nuplaunami dejonizuotu vandeniu.

SERS spektrai $4000-70\text{ cm}^{-1}$ spektrinėje zonoje buvo užrašyti FT-Raman spektrometru MultiRAM (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Vokietija), naudojant Nd:YAG (1064 nm) sužadavimo lazerį. SERS signalas užrašytas naudojant skystu azotu šaldomus Ge ir Si diodinius detektorius. Buvo naudojamas auksu padengtas veidrodinis objektyvas (diametras – 33 mm).

Kiekvienam spektrui buvo užrašytos 128 interferogramos, iš kurių vėliau išvestas vidurkis (išvesta vidutinė interferograma). Spektro registravimui naudota 4 cm^{-1} spektrinė rezoliucija. Lazerio galia nustatyta ties 100 mW. Analizei buvo atsitiktinai pasirinkti 5-7 kiekvieno mėginio taškai.

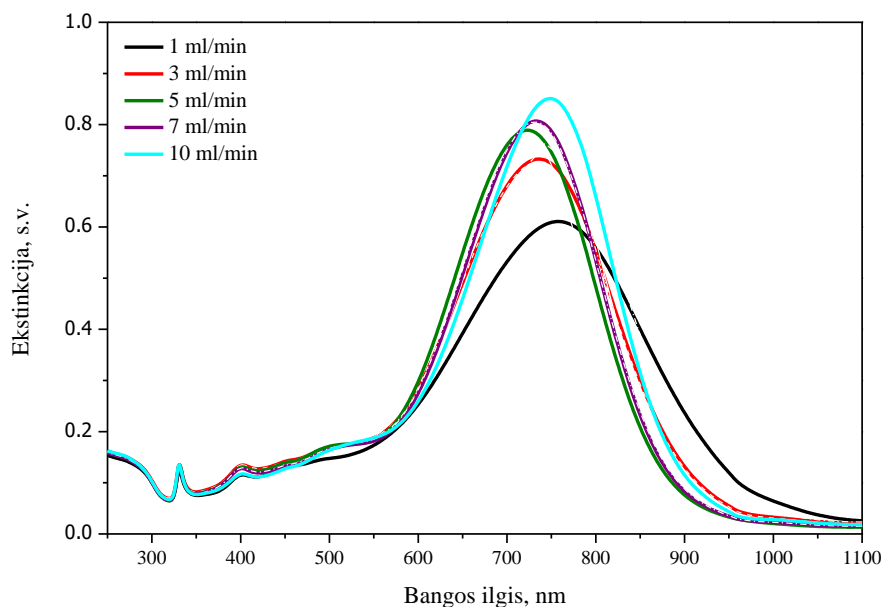
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. AgNp sintezės greičio optimizavimas

Paruoštas sidabro kristalikių tirpalas yra ryškiai geltonos spalvos. Jį reikia laikyti tamsoje (šviesai nepralaidžioje taroje), kad šviesa nepaveiktų ir nekatalizuotų kristalikių agregacijos proceso.

Po sintezės kristalikliai yra paliekami ~6h kambario temperatūroje, kad galutinai subręstų. Po to vykdomas antras sintezės etapas – sidabro nanoprizmių auginimas.

Vykdamas reakciją – lašinant sidabro nitratą į reakcijos mišinį – reakcijos spalva keičiasi akivaizdžiai ir pereina geltoną, raudoną, violetinę ir mėlyną spalvas. Siekiant optimizuoti sintezę, buvo tiriama, AgNO₃ tirpalo lašinimo greičio įtaka gaunamų AgNp polidispersiškumui. Tad buvo atliktos sintezės lašinant sidabro nitratą 1, 3, 5, 7, 10 ml/min greičiais. Kaip minėta literatūros apžvalgoje, dalelių polidispersiškumas daro stiprią įtaką AgNp tirpalo sugerties spektro profiliui – didesnis dalelių dyžio pasiskirstymas gali nulemti dipolio LSPR sugerties smailės išplitimą ir intensyvumo sumažėjimą. Taigi atlikus AgNP sintezę, taikant skirtingą AgNO₃ tirpalo lašinimo greitį, užrašyti gautų koloidinių AgNp tirpalų UV–Vis sugerties spektrai (16 pav.).

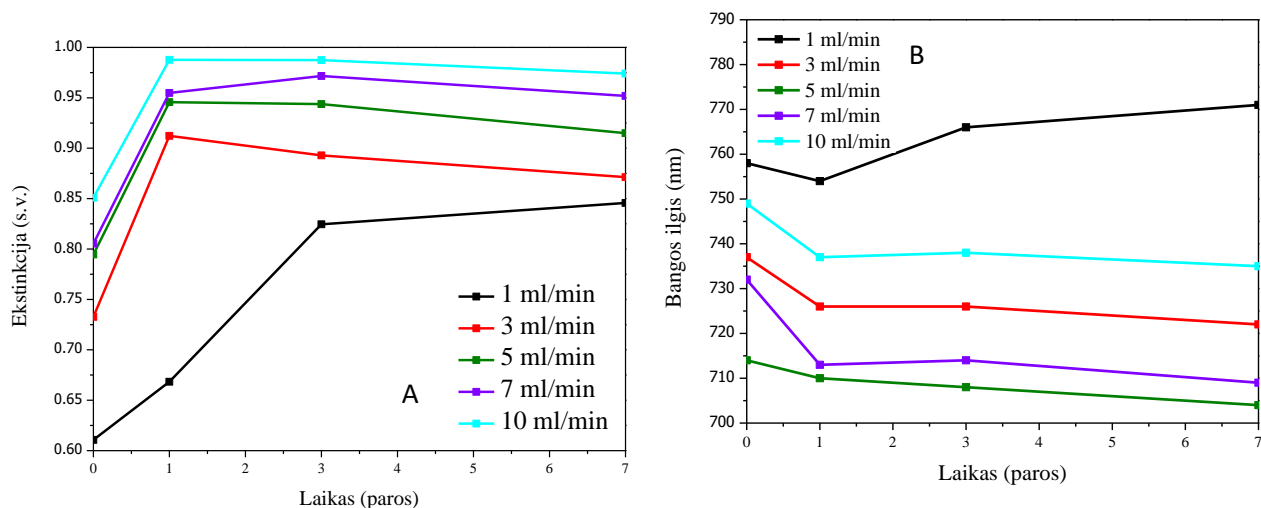


16 pav. AgNp, gautų sintezei naudojant skirtingą AgNO₃ lašinimo greitį, tirpalų sugerties spektrai.

Iš gautų duomenų matyti, kad skiriasi AgNp tirpalų, gautų lašinant AgNO₃ tirpalą į reakcijos mišinį skirtingu greičiu, sugerties spektrai. Sidabro nitratą lašinant lėtai – 1 ml/min greičiu – gauta mažesnio intensyvumo ir gana išplitusi LSPR sugerties smailė. Tai galima sieti su AgNp tirpale esančių nanodalelių didesniu polidispersiškumu. Sidabro nitratą lašinant didžiausiu greičiu – 10 ml/min – gauta mažiausiai išplitusi smailė, kurios intensyvumas yra didžiausias lyginant su kitų AgNp tirpalų, gautų lašinant AgNO₃ tirpalą lėtesniais greičiais. Todėl tikėtina, kad šiame tirpale yra didžiausia vieno dydžio Nd koncentracija. Sidabro nitratą lašinant į reakcijos mišinį vidutiniais

greičiais – 3-7 ml/min – gauti panašūs rezultatai: LSRP smailių intensyvumai ir pločiai nedaug skiriasi vienas nuo kito. Todėl galima sakyti, kad naudojant šiuos sintezės greičius gauti koloidiniai tirpalai yra panašūs (gautos panašaus dydžio dalelės).

Siekiant įvertinti efektyviausią ir tinkamiausią sintezei greitį, buvo patikrintas susintetintų nanodalelių stabilumas laike. AgNp tirpalų UV–Vis sugerties spektrai buvo užrašomi po sintezės praėjus skirtingiems laiko tarpams: 1 parai, 3 paroms, savaitei. Gauti rezultatai apibendrinti ir išvesta ekstinkcijos maksimumo ir dipolinio LSPR pozicijos spektre priklausomybė nuo laiko (trukmės po AgNp sintezės) (17 pav.).



17 pav. Sidabro nanoprizmių, susintetintų lašinant sidabro nitratą skirtingu greičiu, ekstinkcijos maksimumo (A) ir LSPR pozicijos spektre (B) kitimas, praėjus skirtingiems laiko tarpams po AgNp sintezės.

Užrašius koloidinių tirpalų sugerties spektrus, matyti, kad jie visi kinta laikui bėgant: keičiasi LSPR smailės intensyvumas ir pozicija spektre. 17 pav. A matyti, kad visų tirpalų smailės intensyvumas padidėja praėjus parai po sintezės. Galima sakyti, kad tirpalas stabilizuojasi: nanodalelės užima stabilesnę būseną ir tirpalas tampa monodispersiškesnis. Praėjus 3 ir 7 paroms, AgNp, sintetintų 1 ml/min greičiu, intensyvumas didėja toliau. Iš to galima spręsti, kad lašinant sidabro nitratą į reakcijos mišinį 1 ml/min greičiu, susiformavo nestabilios nanodalelės. Priešingas reiškinys stebimas kitų tirpalų sugerties spektro pokyčiuose – intensyvumas beveik nekinta (stebimas nedidelis sumažėjimas). Galima daryti išvadą, kad, praėjus parai po sintezės, koloidiniai tirpalai nusistovėjo ir susiformavo dalelės, užimančios stabiliausią būseną.

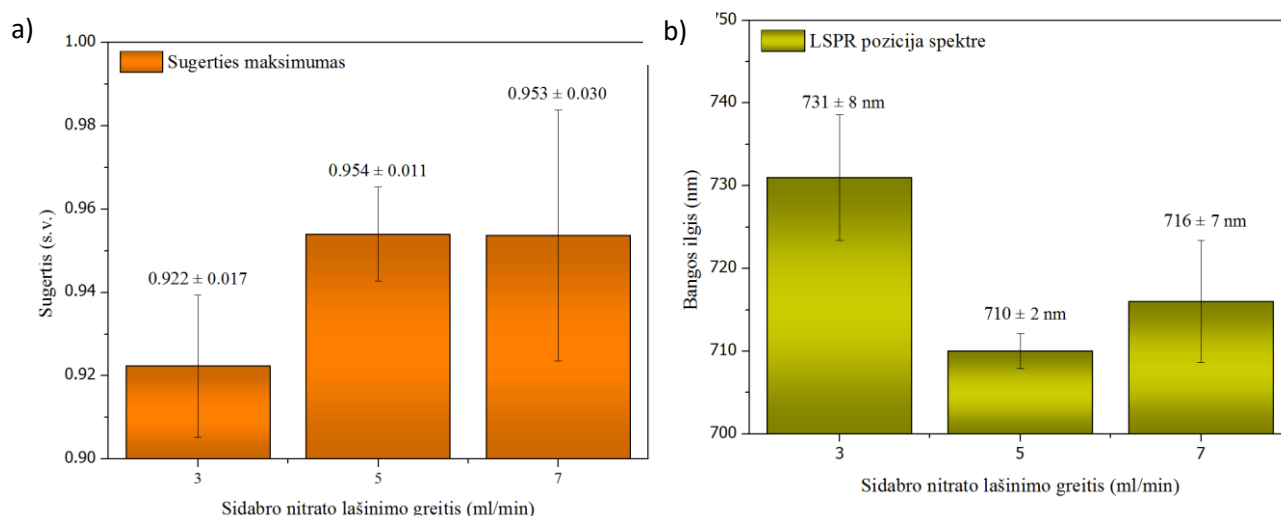
Vertinant LSPR pozicijos spektre pokytį, pastebima, kad labiausiai kito dalelės, kur sidabro nitratas buvo lašinamas mažiausiu pasirinktu greičiu (1 ml/min): jų LSPR pozicija slenkasi ilgesnių bangų link, o tai reiškia, kad Nd toliau auga ir didėja. Priešingai vyksta visuose kituose tirpaluose: LSPR pozicija šiek tiek slenkasi mažesnių bangų link. Tai reiškia, kad reakcijos metu susiformavo stabilios AgNp.

Didelis intensyvumo ir LSPR pozicijos spektre pokytis stebimas tirpale, kuriame sidabro nitratas buvo lašinamas 10 ml/min greičiu. Tai rodo, kad šis greitis reakcijai buvo per didelis ir reakcijos metu nesusiformavo stabilios dalelės.

Nors iš gautų rezultatų matyti, kad mažiausiai kito tirpalai sintetinti vidutiniais greičiais, galima pastebėti, kad abejuose grafikuose mažiausiai kinta tirpalas, kuriame sidabro nitratas buvo lašinamas 5 ml/min greičiu.

Apibendrinant galima daryti išvadą, kad didžiausi pokyčiai vyksta ir nestabiliausios dalelės gautos, sintetinant jas lėčiausiu pasirinktu greičiu. Taip pat dideli pokyčiai stebimi, sintezę vykdant didžiausiu greičiu. Stabiliausios dalelės gautos, sintetinant jas vidutiniais greičiais – 3–7 ml/min.

Buvo nuspręsta įvertinti sintezės atsikartojamumą, sintetinant AgNp 3, 5, 7 ml/min greičiais. Buvo susintetinta po keletą koloidinių sidabro nanoprizimių tirpalų, užrašyti jų sugerties spektrai ir įvertinta susintetintų dalelių dipolio LSPR padėties atsikartojamumas (18 pav.).

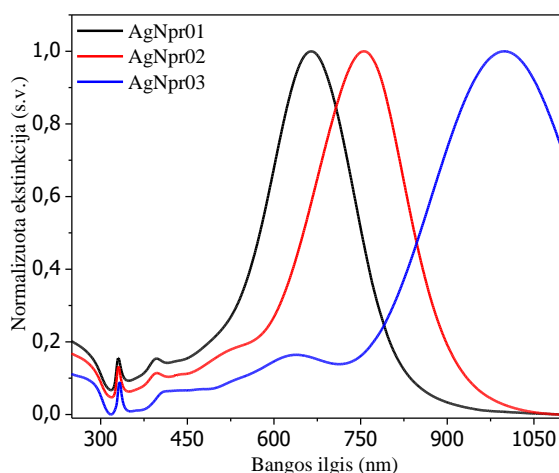


18 pav. Sintezių, darytų skirtingu greičiu, rezultatų atsikartojamumas.

Buvo apskaičiuoti sugerties intensyvumo maksimumo ir LSRP pozicijos spektre vidurkiai ir išvesti jų standartiniai nuokrypiai. Didžiausias atsikartojamumas gautas sidabro nitrataž lašinant į reakcijos mišinį 5 ml/min greičiu – gautas intensyvumo nuokrypis lygus 0,011 (su 3 ml/min – 0,017; su 7 ml/min – 0,030) (18 pav. a), LSPR pozicijos nuokrypis lygus 2 nm (tuo tarpu su kitais greičiais jis yra didesnis nei 7 nm) (18 pav. b). Tad po šio eksperimento visos kitos sintezės buvo atliekamos lašinant sidabro nitrataž į reakcijos mišinį 5 ml/min greičiu.

3.2 Skirtingų dydžių AgNp sintezė

Kitame tyrimo etape buvo susintetintos skirtingų dydžių sidabro nanoprizmės. Tai galima padaryti sintezei naudojant skirtingą susintetintų kirstaliklių kiekį. Buvo paruošti trijų skirtingų

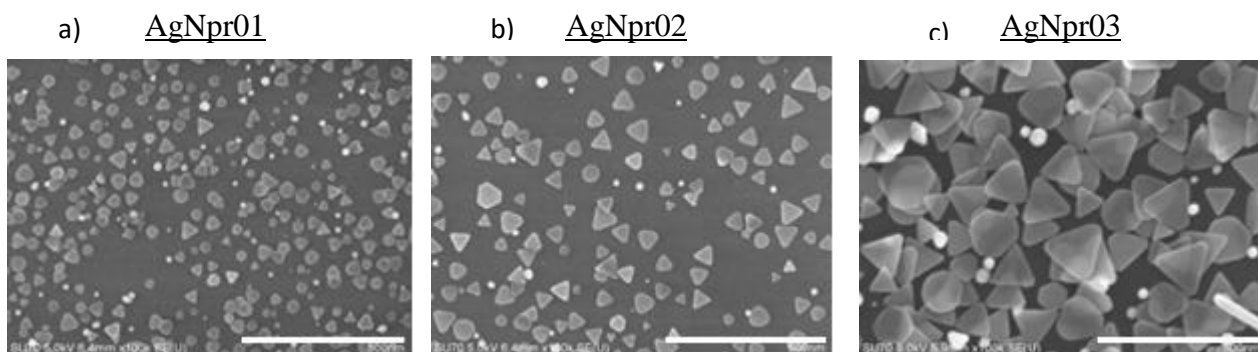


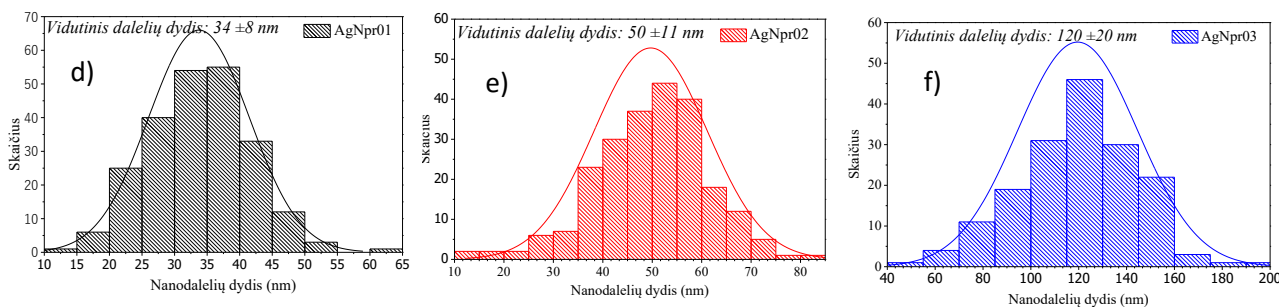
19 pav. Skirtingų dydžių AgNp ekstinkcijos spektrai.

dydžių AgNp tirpalai ir užrašyti jų sugerties spektrai (19 pav.).

Susintetintų skirtingų dydžių AgNp sugerties spektruose yra matomos charakteringos LSPR smailės. Pati intensyviausia smailė yra siejama su dipolio LSPR, ir yra jautriausia bei labiausiai priklausanti nuo nanodalelių dydžio ir formos: kuo didesnės dalelės, tuo smailės pozicija yra labiau pasislinkusi prie didesnių bangos ilgių. Mažiausiai jautri ir mažiausiai nuo dalelių geometrijos priklausanti LSPR smailė yra prie 333 nm. Ji matoma visų mėginių spektruose ir yra priskiriama oktupolio LSPR. Mažo intensyvumo smailė, esanti prie ties 400 nm, gali būti priskirta mažų sferinių dalelių, esančių mėginyje, LSPR.

Susintetintų koloidinių AgNp tirpalų sugerties maksimumas gaunamas prie 664 nm (AgNpr01), 756 nm (AgNpr02) ir 1000 nm (AgNpr03). Siekiant nustatyti ryšį tarp LSPR smailės išplitimo ir dalelių dydžio, naudojantis SEM buvo nustatytas vidutinis dalelių dydis ir apskaičiuotas dalelių dydžio standartinis nuokrypis (20 pav.).





20 pav. Skirtingų dydžių AgNp SEM vaizdai (a-c, mastelis – 500 nm) ir dalelių dydžio pasiskirstymo histogramos (d-f).

Gautose SEM nuotraukose matyti, kad nors mėginiuose yra ir plokštelės, ir heksagono formų dalelių, didžioji dauguma susintetintų Nd yra prizmės formos. Didesnės dalelės (AgNpr03) turi aiškesnes, ryškiau susiformavusias prizmės formas, bet dalelių dydžio standartinis nuokrypis yra didesnis. Mažesnių dalelių atveju (AgNpr01), dalelių dydžio standartinis nuokrypis yra mažesnis, tačiau dalelės pasižymi mažiau taisyklinga forma. Palyginimui rezultatai surašyti į 2 lentelę.

2 lentelė. Paruoštų trijų skirtingų dydžių sidabro nanoprizmių tirpalų eksperimentiniai duomenys.

Mėginys	Naudotas kristaliklių kiekis (μL)	LSPR pozicija spektre (nm)	Vidutinis nanodalelių dydis (nm)
AgNpr01	2000	664	34±8
AgNpr02	1000	756	50±11
AgNpr03	200	1000	120±25

Analizuojant duomenis, pateiktus 2 lentelėje, galima pastebėti, kad sidabro nanoprizmių auginimui naudojant mažiau sidabro kristaliklių, LSPR pozicija slenkasi į didesnių bangos ilgių pusę ir gaunamos didesnės sidabro nanoprizmės, bet su didesnėmis dalelių dydžio standartinio nuokrypio vertėmis. Naudojant didesnę kristaliklių kiekį, gaunamos mažesnės dalelės su mažesniu dalelių dydžio standartiniu nuokrypiu.

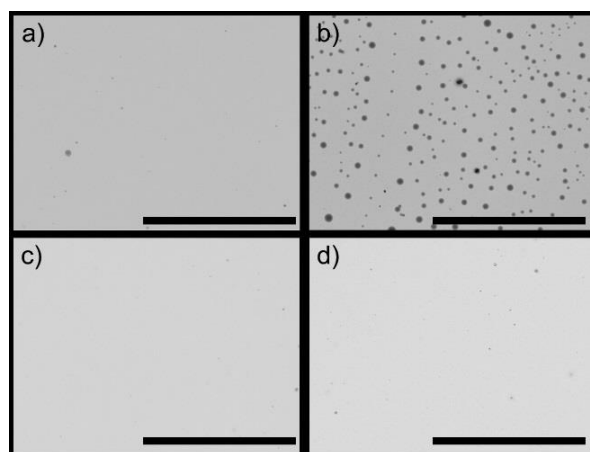
3.3. APTES:TEOS skirtingų santykių dangų ruošimas

Siekiant savitvarkiai nusodinti paruoštas sidabro nanoprizmes ant paviršiaus ir paruošti efektyviausius SERS substratus, buvo formuojamos hibridinės silicio dioksido dangos su skirtingais APTES kiekiais. APTES molinis santykis pradiname zolyje buvo didinamas nuo 0,02 iki 0,30, kartu atitinkamai mažinant naudojamo TEOS molinį kiekį nuo 0,98 iki 0,70.

Siekiant gauti tolygias dangas yra reikalinga griežta zolio hidrolizės ir kondensacijos proceso kontrolė. Kadangi APTES turi savybę indukuoti hidrolizės ir kondensacijos procesą, šiame sintezės etape ruošiant pradinį zolį buvo naudotas absoliutus etanolis (99,9%).

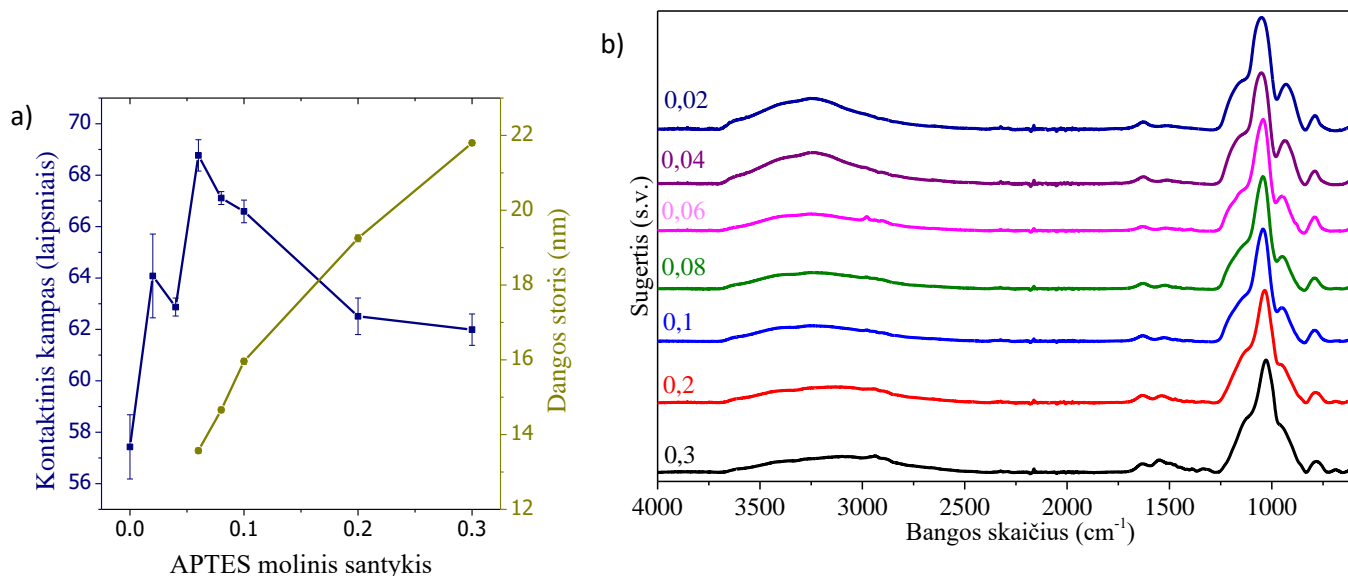
Ruošiant zolį, ir naudojant APTES moliniu santykiu mažesniu nei 0,06, buvo gautos vizualiai tolygios dangos, bet gavus mažo didinimo SEM vaizdus nustatyta, kad paviršiuje susiformavo netolygus sluoksnis, o mikrono dydžio lašeliai (21 pav. a, b).

Dangos, paruoštos su moliniu APTES kiekiu didesniu nei 0,06 yra tolygios su keliais nedideliais defektais, atsirandančiais dėl dulkių ir stiklo substratų netolygumų (21 pav. c, d). Tikėtina, kad zolio ruošimui naudojant mažesnius APTES kiekius, hidrolizės ir kondensacijos procesai nevyksta iki galo, ir gaunamos dangos yra netolygios.



21 pav. SEM vaizdai SiO_2 -APTES dangų su skirtingais APTES moliniais kiekiais: a) 0; b) 0,04; c) 0,1; d) 0,3. Mastelis 100 μm .

Paruoštomis dangoms buvo atlikti vandens kontaktinio kampo bei sluoksnio storio matavimai (22 pav. a). Visos gautos dangos yra santykinai plonos ir, didinant APTES kiekį, dangos storis kinta nuo 13 iki 22 nm. Didžiausias vandens kontaktinis kampas gautas, kai danga buvo ruošta su 0,06 moline APTES koncentracija, ir jis tolygiai mažėja didėjant APTES molinei daliai. Vandens kontaktinis kampas yra labai jautrus paviršiaus savybėms, tokioms kaip poliškumas, porėtumas ir šiurkštumas. APTES įterpimas į silicio dioksido matricą, dėl mažiau polinių amino grupių ir padidinto šiurkštumo, gali padidinti hidrofobines paviršiaus savybes. Tad šiuo atveju, mažėjantis kontaktinis kampas gali būti siejamas su sumažintu paviršiaus šiurkštumu ir/arba sumažėjusiu amino grupių skaičiumi. Siekiant tai išsiaiškinti, dangos buvo tiriamos FTIR metodu.



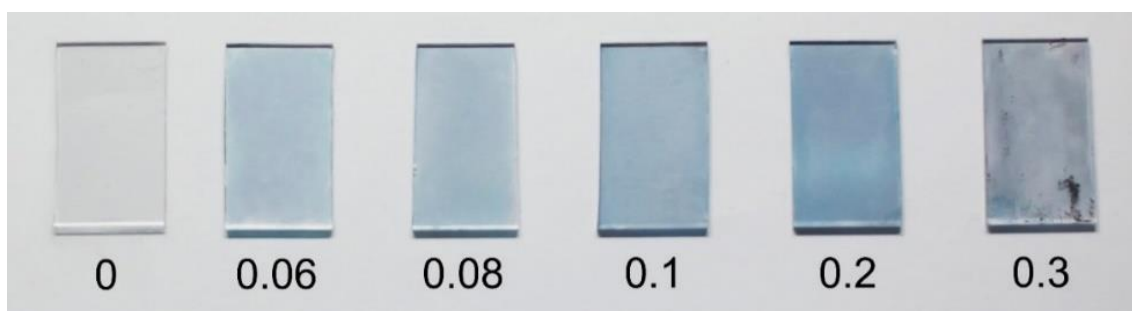
22 pav. Dangų, paruoštų su skirtingais APTES:TEOS koncentracijų santykiais, kontaktinio kampo ir sluoksnio storio matavimai (a) ir FTIR spektrai (spektrai sužymėti pagal APTES molinę koncentraciją pradiniame zolyje) (b).

Paruoštų dangų FTIR spektruose (22 pav. b) matomas didelis signalo intensyvumas prie 1050 cm⁻¹, atitinkantis Si-O-Si virpesius, ir vidutinio intensyvumo Si-OH ryšių virpesiai ties 789 cm⁻¹. Nors charakteringi pirminių aminių virpesiai 3400-3300 cm⁻¹ regione yra užslėpti po H₂O virpesiais, bet didinant APTES molinę kiekį, plataus signalo prie 3500-3000 cm⁻¹, priklausančio nuo adsorbuoto H₂O, ir Si-OH ryšių prie 789 cm⁻¹ intensyvumas sumažėja. Tai reiškia, kad laisvų Si-OH grupių kiekis mažėja. Yra pastebimas NH₂ grupių mažo intensyvumo virpesių ties 1549 cm⁻¹ intensyvumo didėjimas didinant APTES molinę dalį dangoje. Mažas N-H ryšio intensyvumas prie 689 cm⁻¹ tampa matomas, kai APTES koncentracija yra pakankamai didelė – 0,1 ir daugiau. Charakteringų N-H virpesių padidėjimas ir Si-OH ryšių intensyvumo sumažėjimas vyksta, kai yra įvedamas didesnis kiekis APTES. Tai leidžia daryti išvadą, kad didinant APTES kiekį, didėja amino grupių kiekis dangoje.

3.4. AgNp nusodinimas ant paruoštų dangų

Sidabro nanoprizmių savitvarkis nusėdimas ant dangų, turinčių skirtingą APTES kiekį, buvo tyrinėjamas su vidutinio dydžio AgNp (AgNpr02). Buvo tirtas nusėdimo greitis, gautų AgNp sluoksnių tolygumas ir morfologija.

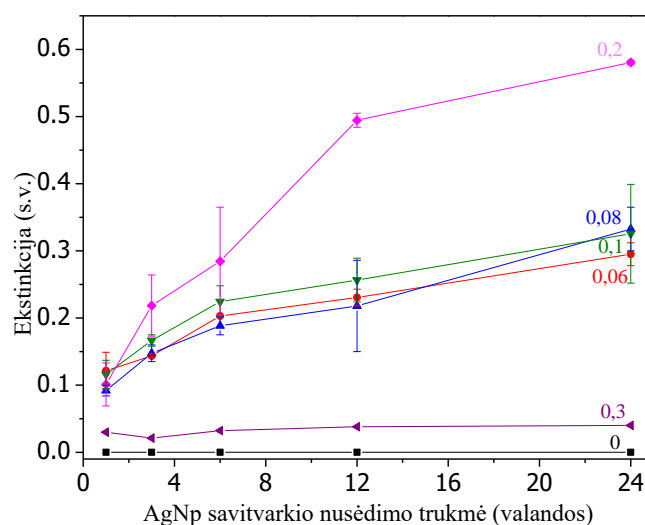
Savitvarkis AgNp nusėdimas ant dangų su skirtingu APTES kiekiu buvo stebimas 24 val ir buvo gautos mėginių nuotraukos (23 pav.).



23 pav. Dangos su AgNp, savitvarkiai nusėdusiomis ant SiO₂-APTES dangų, paruoštų naudojant zolius su skirtingu APTES moliniu kiekiu. Nuotraukose mėginiai sužymėti pagal APTES molinę dalį pradiniame zolyje.

Vizualiai matoma, kad substratas paruoštas be APTES (0) yra bespalvis – sidabro nanodalelės nenusėdo ant šio substrato. Kai APTES molinė dalis pradiniame zolyje yra tarp 0,06–0,10, gauti substratai yra gana tolygūs ir dėl dalelių LSPR yra mėlynos spalvos. Didėjant APTES koncentracijai, yra pastebimas spalvos intensyvėjimas. Kai APTES dalis zolyje yra 0,20, gautas intensyviausios spalvos substratas. Didinant APTES kiekį zolyje iki 0,30, yra stebima didelė AgNp agregacija: gauta danga yra pilkai melsvos spalvos ir pastebimi vizualiai matomi agregatai. Verta paminėti, kad dalelės agreguoja tiek ant substrato paviršiaus, tiek ant konteinerio, kuriame vyko nusėdimo procesas, sienelių.

Visas procesas buvo stebimas ir spektrofotometriškai. UV–Vis sugerties spektrai buvo užrašomi praėjus 3, 6, 12 ir 24 h nuo įmerkimo pradžios. Gauti rezultatai apibendrinti ir išvesta dipolinio LSPR pozicijos intensyvumo priklausomybė nuo AgNp savitvarkio nusėdimo trukmės (24 pav.).



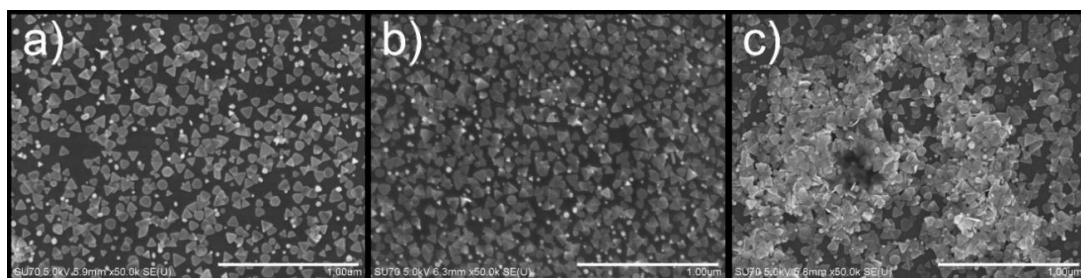
24 pav. AgNp nusėdimo ant skirtingų dangų priklausomybė nuo proceso trukmės: paveiksle pavaizduota LSPR maksimalaus intensyvumo priklausomybė nuo AgNp nusėdimo trukmės. Kreivės sužymėtos pagal APTES molinę koncentraciją pradiniame zolyje.

Šie matavimai patvirtina rezultatus, nustatytus vizualiai. Kai substratas paruoštas be APTES (0), nėra pastebima jokio AgNp aktyvumo. Kai APTES molinė dalis pradiniame zolyje yra tarp 0,06–

0,10, gaunami labai panašūs rezultatai: ant dangų nusėdusių nanodalelių kiekis per 24 h didėja beveik tolygiai. Geriausi rezultatai stebimi, kai APTES dalis zolyje yra 0,20: dalelių nusėdimo greitis ant paviršiaus yra labai didelis iki 12 h, po to procesas šiek tiek sulėtėja. Didinant APTES kiekį zolyje iki 0,30, stebima dalelių AgNp agregacija praėjus 3 h nuo substrato pamerkimo į AgNp tirpalą.

Gauti rezultatai leidžia daryti išvadą, kad APTES kiekis yra labai svarbus ne tik savitvarkiam AgNp nusėdimui, bet ir pačiam koloidinio AgNp tirpalo stabilumui.

Siekiant tiksliau įvertinti paruoštų dangų tolygumą, buvo užregistruotos mėginių SEM nuotraukos (25 pav.).



25 pav. SEM vaizdai dangų su sidabro nanoprizmėmis, nusėdusiomis ant paviršiaus su skirtingu APTES moliniu santykiu pradiniam zolyje: a) 0,06; b) 0,1; c) 0,3 (mastelis – 1 μm).

Šiose nuotraukose matyti, kad AgNp substratai, paruošti ant dangų su 0,06–0,1 APTES moline dalimi, yra vizualiai tolygūs visame paviršiaus plote. Kai APTES yra 0,3, dangos tampa netolygios: dangos paviršiuje susiformuoja AgNp agregatai, dėl to LSPR sumažėja.

Įvertinus gautus rezultatus, galima teigti, kad geriausios dangos su tolygiausiai nusėdusiomis AgNp buvo paruoštos su zoliu, kuriame APTES molinė dalis buvo 0,10. Tad tokios dangos buvo pasirinktos tolimesniems tyrimams – savitvarkio AgNp nusėdimo ant hibridinių dangų tyrinėjimas, priklausomai nuo Nd dydžio. Šiame eksperimente dalelės buvo paliekamos savitvarkiam nusėdimui 48 h.

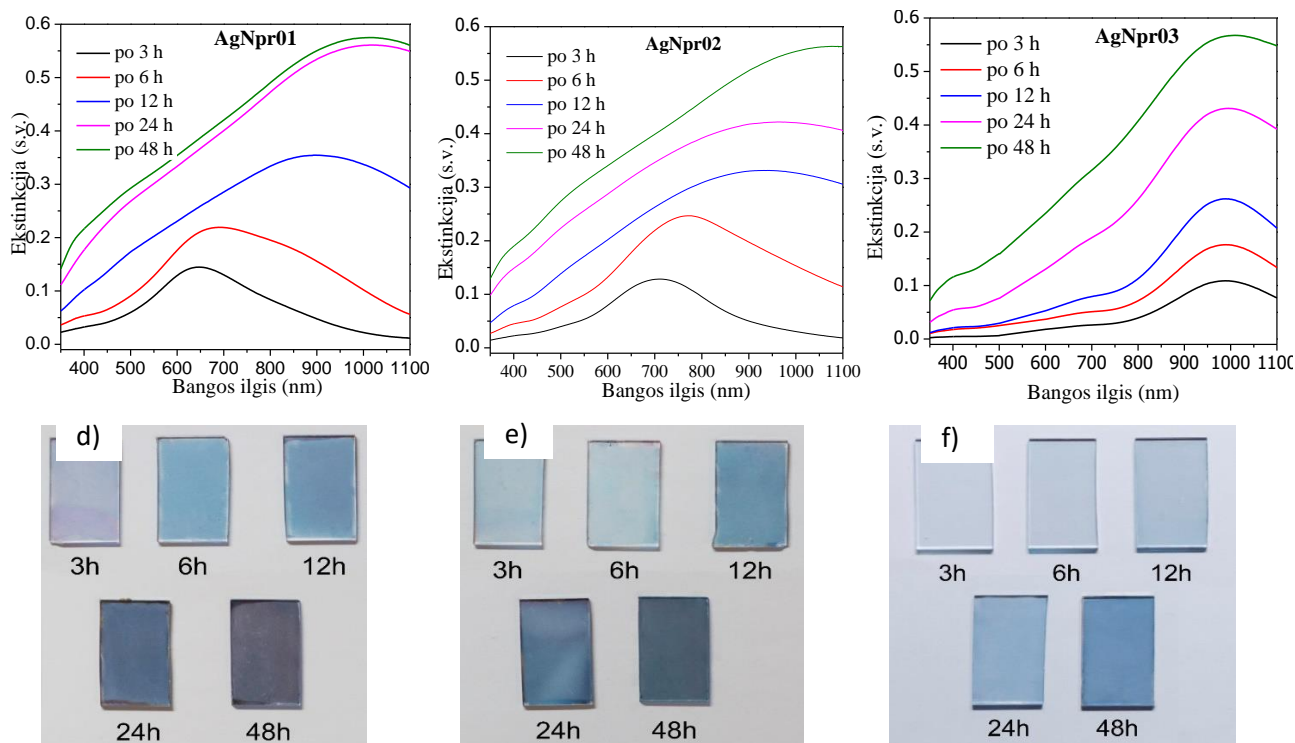
Mėginiai buvo nufotografuojami ir buvo užrašomos paruoštų sidabro nanoprizmių dangų ekstinkcijos kreivės, praėjus skirtingam laiko tarpui nuo proceso pradžios: po 3, 6, 12, 24 ir 48 h. Eksperimentai buvo daromi su trijų dydžių sidabro nanoprizmėmis. 26 pav. yra pateikta šių eksperimentų ekstinkcijos spektrai (a, b, c) ir mėginių nuotraukos (d, e, f).

Ekstinkcijos spektruose matyti, kaip, ilginant AgNp nusodinimo trukmę, didėja intensyvumas. Nuotraukose taip pat aiškiai matoma, kad ant paviršių nusėda daugiau AgNp dėl intensyvesnės mėlynos spalvos. Galima teigti, kad ilginant AgNp nusodinimo trukmę, jų koncentracija dangos paviršiuje didėja.

a)

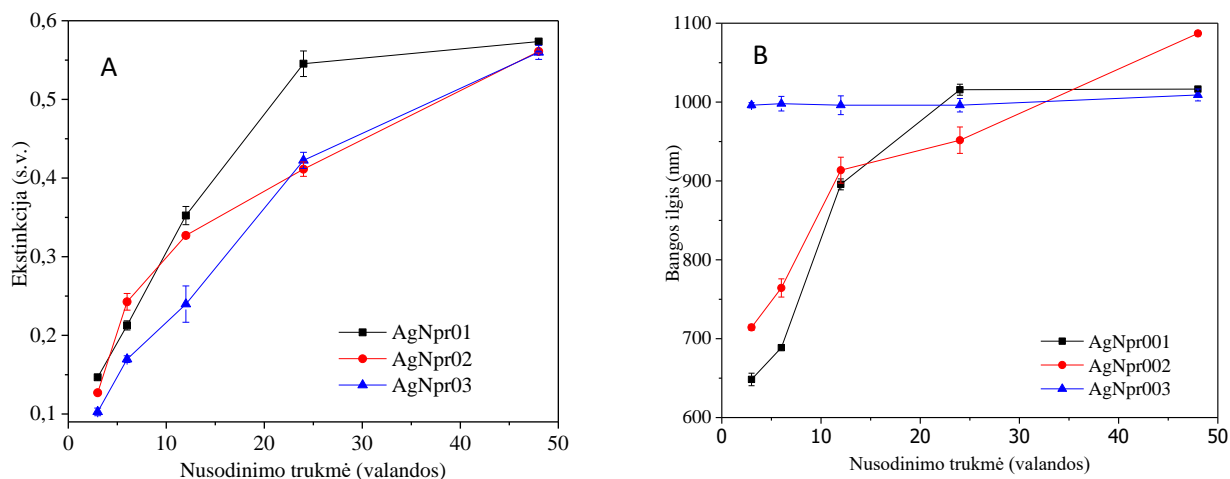
b)

c)



26 pav. Ekstinkcijos spektrai (a-c) ir mėginių nuotraukos (d-e), praėjus tam tikrai savitvarkio AgNp nusodinimo ant dangų proceso trukmei: 3, 6, 12, 24, 48 h.

Gauti rezultatai buvo apibendrinti ir pateikti kaip funkcijos (ekstinkcijos maksimumo ir LSPR pozicijos spektre) nuo laiko 27 pav.

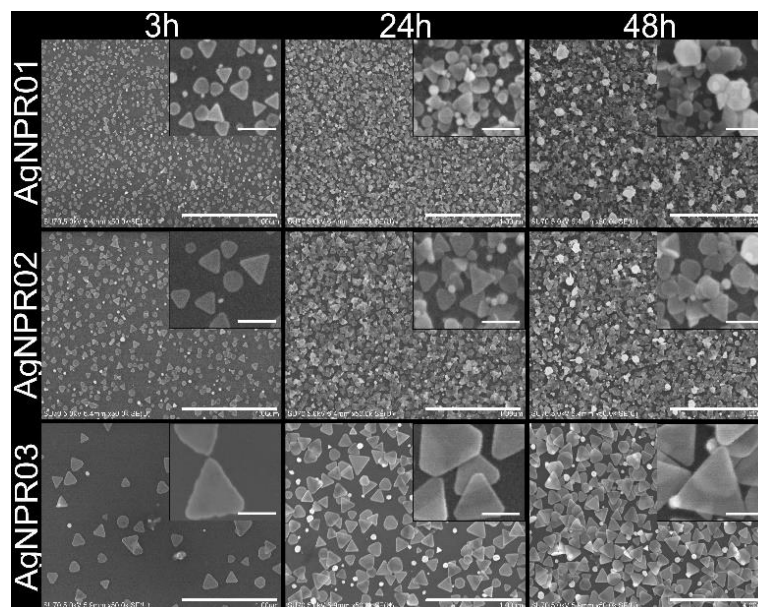


27 pav. AgNp savitvarkio nusėdimo priklausomybės nuo laiko: A - ekstinkcijos maksimumo, ir B - LSPR smailės pozicijos kitimas nuo nusodinimo trukmės.

Iš gautų rezultatų matyti, kad proceso pradžioje mažesnės AgNp ant paviršiaus sėda greičiau, o didesnės – lėčiau. Tai galima paaikškinti skirtingu dalelių mobilumu: mažos dalelės yra judresnės ir galimybė joms nusėsti ant dangos paviršiaus yra didesnė nei didelėms dalelėms. Tačiau, tam tikru momentu (po 24 h) nusėdimo greitis sumažėja, nes paviršius tampa labiau padengtas nanodalelėmis ir proceso pabaigoje paviršiaus padengimas yra panašus.

Praėjus 48 h visų AgNp sluoksnių LSPR pozicija yra 900-1100 nm srityje. Didėjant nanodalelių kiekiui ant paviršiaus, LSPR slenkasi link didesnių bangos ilgių. Didžiausias pokytis stebimas su mažiausiomis dalelėmis. Tai galima paaiškinti LSPR sąveika tarp arti viena kitos esančių dalelių ir „karštų taškų“ formavimusi.

Norint tiksliau įvertinti paruoštų dangų morfologiją buvo užregistruotos mėginių SEM nuotraukos (28 pav.).



28 pav. Skirtingų dydžių AgNp, nusodintų ant dangų per skirtingą nusodinimo laiką, SEM vaizdai. Didesnis mastelis – 1 μ m, mažesnis – 100nm.

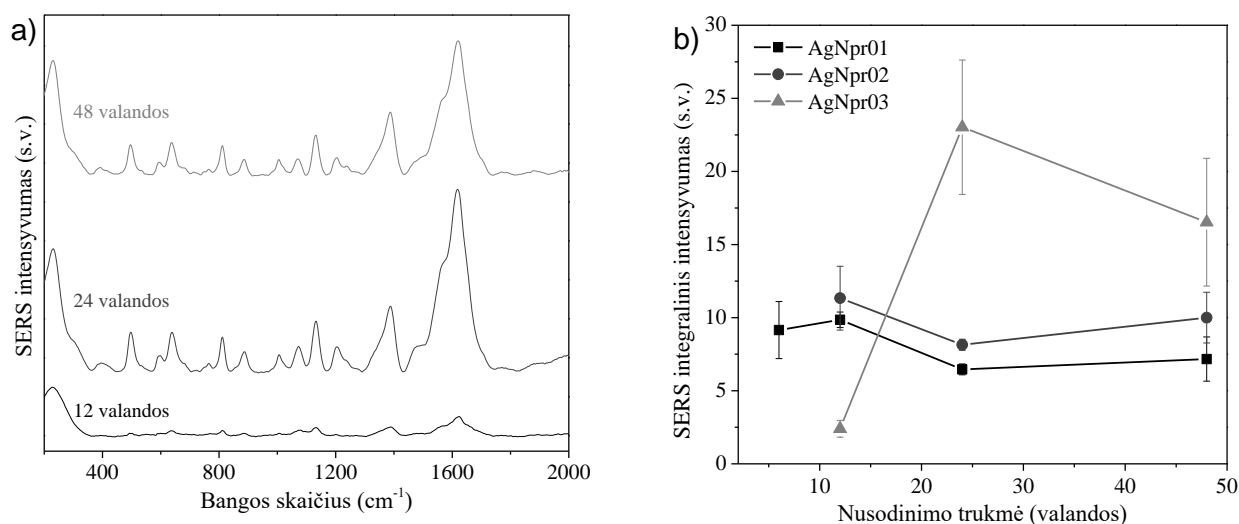
28 pav. pateiktuose vaizduose gerai matomas AgNp nusėdimo ant dangų procesas. Čia taip pat pastebima tendencija, kad mažesnės dalelės sėda ant paviršiaus greičiau nei didelės, ir didelė dalis paviršiaus jau yra padengta praėjus 3 valandoms nuo eksperimento pradžios. Praėjus 24 valandoms, paviršius yra beveik visiškai padengtas mažų dalelių, tuo tarpu didelių dalelių atveju dar yra matoma nemaža dalis nepadengto paviršiaus. Su didžiausiomis dalelėmis paviršius buvo visiškai padengtas po 48 val. Praėjus tokiai pat mažų dalelių nusodinimo trukmei, mažesnės dalelės pradėjo formuoti agregatus ir netolygius dalelių sluoksnius ant jau suformuoto pirmo AgNp sluoksniu. Tai rodo, kad visiškai padengus paviršių, AgNp sėdimo procesas nesustoja ir dalelės toliau sėda ant paviršiaus formuodamos naujus sluoksnius. Galima daryti išvadą, kad elektrostatinės sąveikos tarp substrato, turinčio amino grupių, ir laisvų sidabro nanodalelių yra labai stiprios.

3.5. SERS matavimai

Paruošus dangas su sidabro nanodalelėmis buvo tirtas jų SERS aktyvumas.

Tiriamu pavyzdžiu buvo pasirinkta šlapimo rūgštis, kadangi ji turi 4 azoto atomus molekulėje, tad gali lengvai absorbuotis sidabro dalelės paviršiuje. Šlapimo rūgštis yra nerezonuojanti molekulė ir pati nedidina Ramano signalo. Taigi, tai tinkama analizė, norint ištirti paruoštų substratų

efektyvumą ir SERS signalo stiprinimą. Šiame eksperimente naudotas labai mažos koncentracijos šlapimo rūgšties tirpalas (0,1 mM). SERS matavimai buvo atlikti su paruoštais skirtingais substratais. Mėginyje be sidabro nanoprizmių Ramano spektro užregistuoti nepavyko.



29 pav. SERS spektrai, gauti naudojant substratus su AgNpr03 (a) ir SERS integralinio intensyvumo prie 500 cm^{-1} priklausomybė nuo skirtingos nusodinimo trukmės (b).

29 pav. a) pateikti SERS intensyvumo spektrai, naudojant didžiausias susintetintas sidabro nanoprizmes, praėjus skirtingai Np nusodinimo ant paruoštų dangų trukmei. 29 pav. b) pateiktos SERS intensyvumo kitimo kreivės priklausomai nuo skirtingų dydžių AgNp nusodinimo trukmės. Ramano spektro užregistuoti nepavyko, kai AgNp dalelių nusodinimas truko 3 val. Labai silpnas signalas buvo gaunamas po 6 h su mažiausiom AgNp. Su visų dydžių Nd substratais signalas buvo fiksuojamas, kai dangos buvo laikomos sidabro nanodalelių koloidiniuose tirpaluose bent 12 val.

Substratai su su mažomis AgNp duoda gan mažą SERS stiprinimą, kuris mažėja ilginant dalelių nusodinimo trukmę. Nors dangos paruoštos su mažomis (AgNpr01) ir vidutinėmis dalelėmis (AgNpr02) turi LSPR smailę prie 1000 nm (tai yra artima naudojamam lazerio bangos ilgiui), SERS signalas išlieka silpnas. Kadangi nustatyta, kad mažos dalelės labiau agreguoja ilginant nusodinimo trukmę, tikėtina, kad silpnas SERS signalas gaunamas, nes agregavusių dalelių paviršiaus plotas, per kurį galėtų sąveikauti su analitės molekulėmis, lyginant su pavienėmis dalelėmis yra mažesnis. Dar viena priežastis – mažų dalelių tirpale yra mažiau griežtos formos AgNp, o tai taip pat gali daryti įtaką SERS jautrumui.

Didžiausias SERS stiprinimas gautas su didžiausiom susintetintom sidabro nanoprizmėm, savitvarkiai nusodinant jas ant paruoštų dangų 24 h. Ilginant nusodinimo trukmę, SERS intensyvumas sumažėja. Galima numanyti, kad tai vyksta dėl prasidedančios nanodalelių agregacijos ant paviršiaus.

Gauti rezultatai leidžia daryti išvadą, kad SERS stiprinimas yra siejamas su individualios dalelės LSPR, ne kolektyvinio agreguotų dalelių LSPR.

IŠVADOS

1. Eksperimentais nustatyta, kad sintetinės AgNp yra stabiliausios ir su mažiausiomis dalelių dydžio standartinio nuokrypio vertėmis, kai AgNp auginimo etape sidabro nitratas yra lašinamas į reakcijos mišinį 5 ml/min greičiu.
2. Darbo metu buvo susintetintos trijų dydžių sidabro nanoprizmės: 38 ± 8 , 50 ± 11 , 120 ± 25 nm. Pastebėta, kad mažiausios dalelių dydžio standartinio nuokrypio vertės gaunamos sintetinant mažiausio dydžio daleles, o didžiausias - sintetinant didžiausio dydžio AgNp. Nors mažiausios AgNp pasižymi didesniu monodispersiškumu, didesnės AgNp turi labiau išreikštą prizmės formą.
3. Zolių-gelių įmerkimo metodu buvo paruoštos skirtingą amino grupių kiekį turinčios dangos ir nustatyta, kad tolygios ir tinkamos SERS substratų ruošimui dangos gautos, kai APTES molinis kiekis pradiniam zolyje yra didesnis nei 0,06.
4. Darbo metu buvo stebėtas savitvarkis AgNp nusėdimas ant paruoštų hibridinių SiO₂-APTES dangų. Buvo nustatyta, kad daugiausia Np nusėda ant paviršiaus, kai APTES molinė dalis pradiniam zolyje yra 0,20. Kai APTES molinė dalis zolyje siekia 0,30, stebima AgNp agregacija visame tirpalo tūryje.
5. Nustatyta, kad AgNp dydis daro įtaką nusėdimo greičiui ant SiO₂-APTES dangų – didėjant AgNp dalelių dydžiui nusodinimo greitis mažėja. Be to, iš gautų SEM vaizdų buvo nustatyta, kad nusodintos mažos AgNp (34 nm) yra linkę agreguoti labiau nei didelės (120 nm) dalelės.
6. Darbo metu, buvo įvertintas paruoštų SERS substratų efektyvumas: didžiausias SERS stiprinimas buvo gautas su didžiausiomis AgNp, kurių LSPR spektrinė pozicija yra arti sužadavimo lazerio bangos ilgio (1064 nm). Substratų, paruoštų su mažomis dalelėmis, LSPR spektrinė pozicija taip pat yra arti sužadavimo lazerio bangos ilgio, tačiau dalelės yra labiau linkusios agreguoti ir yra gaunamas daug mažesnis SERS stiprinimas. Tad galima daryti išvadą, kad SERS stiprinimas labiau priklauso nuo individualių dalelių LSPR, o ne nuo bendro agregavusių dalelių sukuriamo LSPR.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Pilipavicius, J., et al., *Controllable formation of high density SERS-active silver nanoprism layers on hybrid silica-APTES coatings*. Applied Surface Science, 2016. **377**: p. 134-140.
2. Millstone, J.E., et al., *Colloidal Gold and Silver Triangular Nanoprisms*. Small, 2009. **5**(6): p. 646-664.
3. Haes, A.J., et al., *Detection of a Biomarker for Alzheimer's Disease from Synthetic and Clinical Samples Using a Nanoscale Optical Biosensor*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(7): p. 2264-2271.
4. Astruc, D., F. Lu, and J.R. Aranzas, *Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(48): p. 7852-7872.
5. Schmid, G. and B. Corain, *Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2003. **2003**(17): p. 3081-3098.
6. Hood, J.D., et al., *Tumor Regression by Targeted Gene Delivery to the Neovasculature*. Science, 2002. **296**(5577): p. 2404-2407.
7. Li, Y., et al., *Controllable synthesis of gold nanoparticles with ultrasmall size and high monodispersity via continuous supplement of precursor*. Dalton Transactions, 2012. **41**(38): p. 11725-11730.
8. Jain, P.K., et al., *Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(14): p. 7238-7248.
9. Zhang, J. and J.R. Lakowicz, *Metal-enhanced fluorescence of an organic fluorophore using gold particles*. Optics express, 2007. **15**(5): p. 2598-2606.
10. Burrows, N.D., et al., *Anisotropic Nanoparticles and Anisotropic Surface Chemistry*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016. **7**(4): p. 632-641.
11. Murphy, C.J., et al., *One-dimensional colloidal gold and silver nanostructures*. Inorg Chem, 2006. **45**(19): p. 7544-54.
12. Wiley, B., et al., *Polyol Synthesis of Silver Nanoparticles: Use of Chloride and Oxygen to Promote the Formation of Single-Crystal, Truncated Cubes and Tetrahedrons*. Nano Letters, 2004. **4**(9): p. 1733-1739.
13. Chen, S. and D.L. Carroll, *Silver Nanoplates: Size Control in Two Dimensions and Formation Mechanisms*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(18): p. 5500-5506.
14. Jin, R., et al., *Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms*. Science, 2001. **294**(5548): p. 1901-3.
15. Turkevich, J., P.C. Stevenson, and J. Hillier, *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*. Discussions of the Faraday Society, 1951. **11**(0): p. 55-75.
16. Willets, K.A. and R.P.V. Duyne, *Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing*. Annual Review of Physical Chemistry, 2007. **58**(1): p. 267-297.
17. Rycenga, M., et al., *Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications*. Chemical Reviews, 2011. **111**(6): p. 3669-3712.
18. Wiley, B., Y. Sun, and Y. Xia, *Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties*. Accounts of Chemical Research, 2007. **40**(10): p. 1067-1076.
19. Wang, H., et al., *Cu nanoshells: effects of interband transitions on the nanoparticle plasmon resonance*. J Phys Chem B, 2005. **109**(39): p. 18218-22.
20. Sharma, B., et al., *High-performance SERS substrates: Advances and challenges*. MRS Bulletin, 2013. **38**(08): p. 615-624.
21. Erik Martinsson, M.A.O., Mohammad Mehdi Shahjamali, Borja Sepulveda, and Daniel Aili, *Substrate Effect on the Refractive Index Sensitivity of Silver Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014.

22. Haes, A.J. and R.P. Van Duyne, *A Nanoscale Optical Biosensor: Sensitivity and Selectivity of an Approach Based on the Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Triangular Silver Nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(35): p. 10596-10604.
23. Damian Aherne, D.M.L., Matthew Gara, and John M. Kelly, *Optical Properties and Growth Aspects of Silver Nanoprisms Produced by a Highly Reproducible and Rapid Synthesis at Room Temperature*. Advanced Functional Materials, 2008. **18**: p. 2005-2016.
24. Quang Huy, T., N. Van Quy, and L. Anh-Tuan, *Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2013. **4**(3): p. 033001.
25. Jin, R., et al., *Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation*. Nature, 2003. **425**(6957): p. 487-90.
26. Pastoriza-Santos, I. and L.M. Liz-Marzan, *Colloidal silver nanoplates. State of the art and future challenges*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(15): p. 1724-1737.
27. Kholoud M.M. Abou El-Nour, A.a.E., Abdulrhman Al-Warthan, Reda A.A. Ammar, *Synthesis and applications of silver nanoparticles*. Arabian Journal of Chemistry, 2010. **3**: p. 135-140.
28. Josivandro N. Silva, J.S., Patricia M. A. Farias, Eduardo Henrique Lago Falcão, *Colloidal Synthesis of Silver Nanoprisms in Aqueous Medium: Influence of Chemical Compounds in UV/Vis Absorption Spectra*. Advances in Nanoparticles, 2013. **2**: p. 217-222.
29. Protima Rauwel, E.R., Stanislav Ferdov, and Mangala P. Singh, *Silver Nanoparticles: Synthesis, Properties, and Applications*. Advances in Materials Science and Engineering, 2015.
30. Sharma, B., et al., *SERS: Materials, applications, and the future*. Materials Today, 2012. **15**(1-2): p. 16-25.
31. Li, M., S.K. Cushing, and N. Wu, *Plasmon-enhanced optical sensors: a review*. Analyst, 2015. **140**(2): p. 386-406.
32. Fan, M., G.F.S. Andrade, and A.G. Brolo, *A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry*. Analytica Chimica Acta, 2011. **693**(1-2): p. 7-25.
33. Eom, S.Y., et al., *Systematic preparation of colloidal silver nanoparticles for effective SERS substrates*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. **422**: p. 39-43.
34. Daniel M. Kuncicky, B.G.P.a.O.D.V., *Controlled assembly of SERS substrates templated by colloidal crystal films*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**: p. 1207-1211.
35. Torres, V., et al., *Silver nanoprism coatings on optical glass substrates*. Microelectronic Engineering, 2007. **84**(5-8): p. 1665-1668.
36. Xue, C., Z. Li, and C.A. Mirkin, *Large-Scale Assembly of Single-Crystal Silver Nanoprism Monolayers*. Small, 2005. **1**(5): p. 513-516.
37. WEST, L.L.H.a.J.K., *The Sol-Gel Process*. Chemical Reviews, 1990. **90**(1): p. 33-72.
38. KO, E.I., *Sol-Gel Process*. Preparation of Solid Catalysts, 1999: p. 85-98.
39. *Sols, Gels, and Organic Chemistry*. p. 400-411.
40. Hurd, C.J.B.a.A.J., *Fundamentals of sol-gel dip-coating*. J. Phys. III France, 1994. **4**: p. 1231-1242.
41. Faustini, M., et al., *Preparation of Sol-Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(17): p. 7637-7645.
42. Puetz, J. and M.A. Aegerter, *Dip Coating Technique*, in *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, M.A. Aegerter and M. Mennig, Editors. 2004, Springer US: Boston, MA. p. 37-48.
43. Zhu, M., M.Z. Lerum, and W. Chen, *How To Prepare Reproducible, Homogeneous, and Hydrolytically Stable Aminosilane-Derived Layers on Silica*. Langmuir, 2012. **28**(1): p. 416-423.

VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

Raminta Kaleinikaite

**PRODUCTION OF SELF-ASSEMBLED SILVER NANOPRISM
LAYERS ON HYBRID SILICA-APTES COATINGS AND
INVESTIGATION OF THEIR OPTICAL PROPERTIES**

Master's thesis

Research adviser: assist. Jurgis Pilipavicius

SUMMARY

Production of Self-Assembled Silver Nanoprism Layers on Hybrid Silica-APTES Coatings
and Investigation of Their Optical Properties

Silver nanoprisms were synthesised using the seed-mediated synthesis method, where it is possible to synthesize various size silver nanoparticles using different amount of silver seeds. The synthesis was optimized and the influence of different parameters was discovered. There were silver nanoprisms synthesized of three sizes, and their features were discovered.

The second part of the work was for making the hybrid silica-APTES coatings using sol-gel dip-coating technique. There were different concentrations of APTES:TEOS sol used, and the features of the prepared gel were discovered.

Lastly the self-assembled silver nanoprisms layers on hybrid silica-APTES coatings were prepared. There was the investigation of their optical properties made and the best substrate for SERS chosen.