



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Villamosmérnöki és Informatikai Kar

Elektronikai Technológia Tanszék

Wimmer Balázs

**ARANY NANORÉSZECSKÉKEN
ALAPULÓ LSPR SZENZORELEM
FEJLESZTÉSE**

TDK dolgozat

KONZULENS

Dr. Bonyár Attila

BUDAPEST, 2014

Tartalom

1 Bevezetés	3
1.1 Biológia érzékelők jelentősége.....	3
1.2 Célkitűzés	4
2 Szakirodalmi áttekintés	5
2.1 Felületi plazmon rezonanciás érzékelő	5
2.1.1 SPR érzékelő.....	5
2.1.2 SPR érzékelő tovább fejlesztése	7
2.2 Lokalizált felületi plazmon rezonancia	8
2.3 Lokalizált felületi plazmon rezonancián alapuló érzékelő.....	10
2.4 Nanorészecskék előállítási módszerei	12
2.4.1 Folyadékfázisú módszerek	13
2.4.2 Litográfiai eljárások	14
2.4.3 Szilárdfázisú módszerek.....	15
2.5 Atomerő mikroszkópia.....	17
3 LSPR chip fejlesztése	20
3.1 Az LSPR chip gyártásának eszközei	20
3.2 LSPR chipek gyártása, karakterizálása	21
3.2.1 Első mérési sorozat	21
3.2.2 Második mérési sorozat.....	25
3.3 Maszkolási technológia alkalmazása	31
3.4 Mérő platform prototípus	31
4 Összefoglaló	35
Irodalomjegyzék	36

1 Bevezetés

1.1 Biológia érzékelők jelentősége

Biológiai érzékelőket évek óta sikeresen alkalmaznak például a diagnosztika, gyógyszerkutatás, élelmiszer biztonság, környezetvédelmi ellenőrzés területén. A biológiai érzékelők olyan analitikai eszközök, amik egy biológiai reakciót alakítanak át egy detektálható elektromos vagy optikai jellé. A biológiai szenzorok fejlesztése egy rendkívül dinamikusan fejlődő multidiszciplináris tudományterület, amely magába integrálja többek között az analitikai kémiát, biokémiát és villamosmérnöki ismereteket is. A modern társadalomban számos olyan analitikai kémiai feladat van, amelyet nem lehet konvencionális laboratóriumi, analitikai műszerezettséggel megoldani. Ennek okai között szerepel az analitikai mérőrendszer nem megfelelő mérete, a túl hosszú analízis idő vagy az analízis túl magas költsége. A nanotechnológia fejlődése nagy hatással van a szenzorkutatásra, az anyagok különleges viselkedésének megfigyelése és megértése a nano-méretskálán nagy lehetőséget rejt már létező eszközeink lényeges tulajdonságainak jelentős továbbfejlesztésére. Az Egyesült Államok (National Nanotechnology Initiative) és az Európai Unió nagyon fontos lépéseket tettek nanotechnológiai kutatás-fejlesztés programok kialakításában. Napjainkban a nanotechnológiai kutatás-fejlesztés területek finanszírozása az USA-ban elérte a 604 millió dollárt, míg az Európai Unió 1,2 milliárd Eurót szánt egy négyéves kutatási program kialakításához. Az alapkutatási és technológiai fejlesztések mellett jelentős szerepet kapott a nano-bioszenzorok és lab-on-chip rendszerek kialakítása is, jelen Tudományos Diákköri munkám ebbe a kutatási területbe sorolható. [1]

1.2 Célkitűzés

Munkám során a BME ETT Nanotechnológia Laboratóriumának kutatásaihoz csatlakoztam, melyek célja egy sokoldalú optikai érzékelő kifejlesztése, amely az arany nanorészecskéken (Au NPs) létrejövő lokalizált felületi plazmon rezonanciát (LSPR) használja ki érzékelésre. Munkám célja olyan új szenzorelem (chip) előállítási technológiák vizsgálata, melyek segítségével lehetőség nyílhat olcsóbb, eldobható LSPR chip gyártásra, minél kisebb érzékenység romlás mellett. Vizsgálataim részeként különböző méretű és eloszlású arany nanorészecskéket (15-100 nm) állítottam elő, üveg hordozóra porlasztott arany vékonyréteg hőkezelésével. A különböző paraméterekkel (porlasztott arany réteg vastagsága, hőkezelési hőmérséklet és idő) előállított nanorészecskéket atomerő mikroszkóppal (AFM) karakterizáltam. Az arany nanorészecskéken létrejövő felületi plazmon rezonancia spektrumot, illetve annak érzékenységét a közeg törésmutatójának változására különböző közegekben vizsgáltam optikai spektroszkópiával. Az elvégzett mérések segítségével optimalizáltam a chippek előállításának technológiai paramétereit, elsősorban bioérzékelős alkalmazásokat szem előtt tartva.

2 Szakirodalmi áttekintés

2.1 Felületi plazmon rezonanciás érzékelő

2.1.1 SPR érzékelő

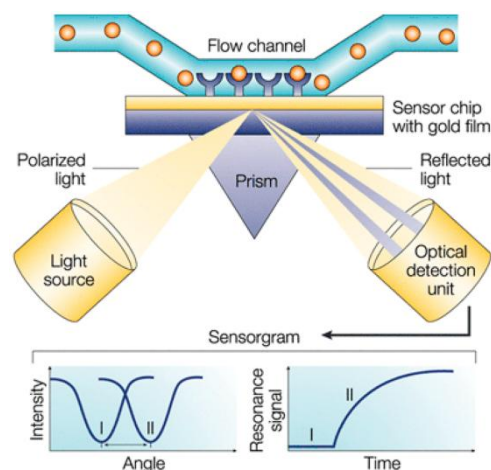
A bioanalitikai rendszerek fejlesztési irányzatain belül a jelölés nélküli, de nagy érzékenységet biztosító módszerek kialakítása rendkívüli fontossággal bír. A bioanalitikában 1980-as évek elején Liedberg és munkatársai által bevezetett analitikai módszer, a felületi plazmon rezonancia (Surface Plasmon Resonance) sikere három tényezővel magyarázható:

- az SPR spektroszkópiával valós időben meghatározható a biomolekuláris kölcsönhatások kinematikája,
- a biomolekulák kötődése jelölés nélkül nyomon követhető,
- az SPR technika a felületi tulajdonságokra mutatott nagy érzékenysége lehetővé teszi akár relatív gyenge felületi kölcsönhatások vizsgálatát is.

A felületi plazmonok egy fém (az esetek többségében arany) – dielektrikum határfelületen a vezetési elektronok mozgásához kapcsolódó elektronsűrűség hullámok. A felületi plazmonokat p-polarizált fénnel (a felületre merőleges elektromos terű fénnel) lehet gerjeszteni, de mivel diszperziós összefüggésük eltér a fény diszperziós összefüggésétől, speciális technikákat kell alkalmaznunk. Adott energiánál a fény impulzusa nagyobb, vagyis hullámhossza kisebb, mint a megfelelő felületi plazmon esetén. A hiányzó impulzust valahogyan pótolni kell. Két általánosan elterjedt módszert ismerünk erre a célra. Az egyik az, hogy a fényt egynél nagyobb törésmutatójú anyagon, például üvegprizmán keresztül bocsátjuk a fém felületére (Kretschmann – elrendezés), a fém vékonyréteg réteg tipikus vastagsága 50nm. A fém vékonyréteg egy nagyon pontos törésmutatójú üveg hordozón van, emiatt az SPR chipek ára meglehetősen magas (~25\$/db). Ismeretes, hogy ilyen prizmában a fény impulzusa a törésmutató mértékével megnövekszik, ezért így lehetőséget lehet találni arra, hogy a felületi plazmonokkal párhuzamos vetülete megegyezzen a felületi plazmon impulzusával az adott energiánál. Ilyen módon az energia- és az impulzusmegmaradás törvénye a fény és a plazmon között teljesülhet. Ebben az esetben rezonanciaszerű gerjesztést tapasztalhatunk. A másik lehetőség a hiányzó impulzus pótlására, hogy azt egy rács segítségével

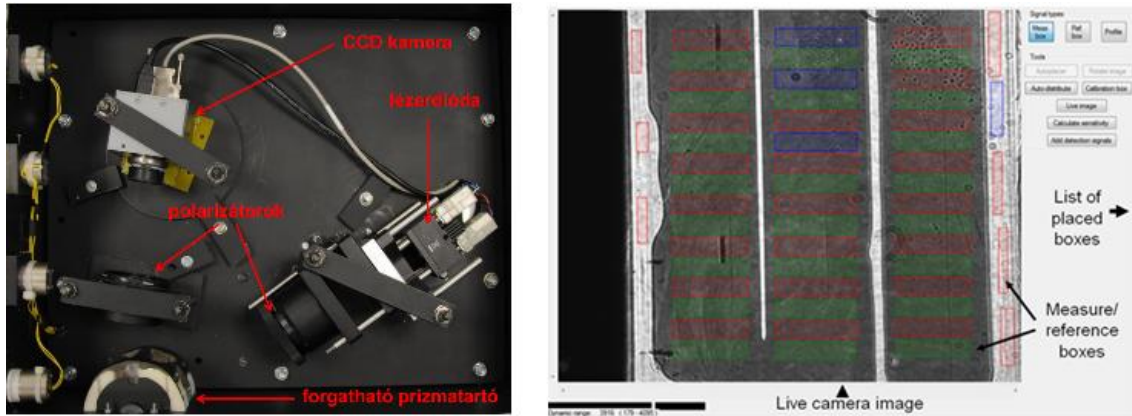
biztosítjuk. A fény impulzusvektorának a felületi plazmon impulzusával párhuzamos komponenséhez hozzáadva a rács "reciprokrácsvektorát", vagyis "kváziimpulzusát", ismét teljesíthető az impulzusmegmaradás törvénye, és rezonanciaszerű gerjesztést lehet létrehozni. A rezonanciának megfelelő beesési szög értéke érzékenyen függ a megvilágított fémréteg másik oldalával érintkező közeg törésmutatójától. A generált evaneszcens hullámok intenzitása a fém/dielektrikum határfelületén maximális. Az intenzitás a határfelülettől távolodva exponenciálisan csökken és pár száz nanométeres behatolási mélységben biztosítja a felületi detektálást.

A biomolekuláris kölcsönhatások vizsgálatakor az affinitási reakció egyik komponense a fémmel érintkező mintaoldatban található. A bekötődés megváltoztatja a felülettel közvetlenül érintkező réteg (ahol az evaneszcens hullám intenzitása a legnagyobb) törésmutatóját, amit a készülék a rezonancia szög eltolódásán keresztül érzékenyen detektál. Az analitikai és kinematikai információt a rezonancia szög időbeli változásának nyomon követése szolgáltatja. A nagy érzékenység mellett, az SPR legnagyobb előnye, hogy akár 100 mérési hely is lehet párhuzamosan a szenzor felületén, amin a biomolekuláris kölcsönhatásokat valós időben követhetjük. A klasszikus – egy pontban mérő – elrendezéshez képest ezeket az eszközöket SPR képalkotó (azaz SPRi – imaging) berendezéseknek nevezzük. Egy klasszikus, Kretschmann-elrendezésű SPR érzékelő működési elvét illusztrálja az 1. ábra. [2]



1. ábra Illusztráció Kretschmann-elrendezésű SPR érzékelő működési elve [8]

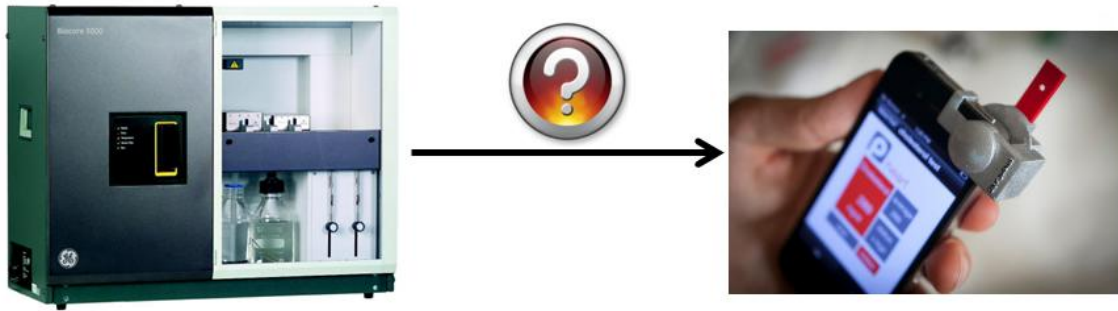
Az Elektronikai Technológia Tanszék Érzékelők és Mikrofluidika Laboratóriuma egy korábbi Európai Unió FP-6-os keretprogram (RaSP – Rapid Surface Plasmon Resonance) kapcsán felépített egy saját fejlesztésű SPRi munkaállomást, amely a 2. ábrán látható.



2. ábra A BME-ETT saját fejlesztésű SPRi mérőállomása (bal) és a berendezés szoftverének kamera képe a mérési területekkel (jobb).

2.1.2 SPR érzékelő tovább fejlesztése

Az SPR az egyik legérzékenyebb optikai elvű bioérzékelő-kiolvasási eljárás. A BME-ETT Nanotechnológia Laboratóriumának célja egy kompaktabb és olcsóbb hordozható kézi SPRi mérőberendezés kifejlesztése. Az úgynevezett „véranalízis egy csepp vérből” elvet ma már több hordozható minimálisan invazív bioérzékelő is demonstrálja, gondoljunk csak a vércukor érzékelőre, vagy a 3. ábrán is látható telefonra rögzíthető koleszterinszint-mérőre. Az SPR elv hordozható berendezésbe integrálásakor célunk az SPRi remek érzékenységének és képalkotási lehetőségeinek (nagy számú párhuzamos mérés egy chip felületén) a megtartása. A klasszikus SPR alapvető problémája, hogy a reflexiós elvű optikát nehéz integrálni egy kézi műszerbe. A megoldást nanorészecskék alkalmazása és az úgynevezett lokalizált felületi plazmon rezonancia (LSPR) jelentheti a problémára. A következő alfejezetben bemutatom az LSPR alapelvét és a lehetséges előnyeit optikai bioérzékelő fejlesztéséhez.



3. ábra Biacore 3000 típusú SPR érzékelő (bal), telefonra szerelhető koleszterinszint-mérő (jobb) [9]

2.2 Lokalizált felületi plazmon rezonancia

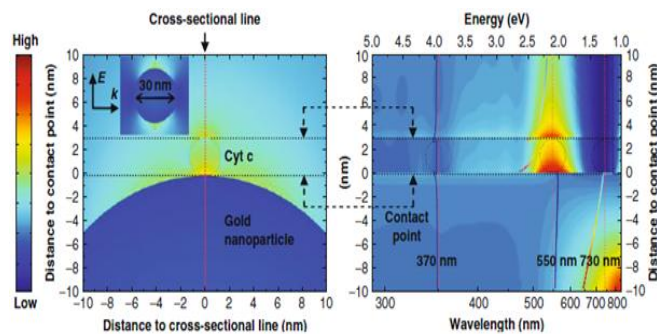
Ebben a fejezetben bemutatom a nanoszerkezetekben (például arany nanorészecskéken) alapuló érzékelés elméleti hátterét. Az emberiség nagyon régóta hasznosítja – ha nem is tudatosan – azt a tényt, hogy egyes fémek optikai tulajdonságai függenek az anyag méretétől. A 4. századból származó üvegváza az ún. Lycurgus-kehely átmenő fényben vörös, visszavert fényben azonban zöld színű. Ma már tudjuk, hogy mindkét esetben kis mennyiségű, nagyon finom eloszlású arany-, illetve ezüstrészecskék okozzák az említett színeket. A nanoméretű fém részecskék tartományában megfigyelt effektusok, mint például a szín változása a részecskemérettel, arra vezethetők vissza, hogy megváltozik az anyag elektronszerkezete: fémek esetében a vegyérték és a vezetési sáv szétválak, közöttük diszkrét energianívók jelennek meg. Megnö az elektromos ellenállás, az elektronok nem „szabadok” olyan mértékben, mint a tömbi anyagban (kvantumméret-effektus). Ebben a tartományban az optikai és a vezetési tulajdonságok megváltozása az elektronszerkezet változására vezethető vissza. Mie a Maxwell-egyenleteket alkalmazta azon jelenségek kvantitatív leírására, melyek akkor lépnek fel, amikor fény esik gömb alakú részecskékre (1908). Az elmélet lényegét Xia (2005) alapján kvalitatíve a következőképp lehet összefoglalni: számos fém, például az Au-t és az Ag-t szabadelektron rendszereknek tekinthetjük, melyeknek vezetési és optikai tulajdonságait döntően a vezetési elektronok határozzák meg. Ezek a fémek plazmának tekinthetők abban az értelemben, hogy azonos számú (rögzített helyzetben lévő) pozitív és szabad vagy legalábbis nagyon mozgékony negatív töltéseket tartalmaznak. Elektromos tér hatására a szabad elektronok koherens módon rezegnek ω_p plazmafrekvenciával.

Végtelen kiterjedésű tömbi fémekben a ω_p a következőképpen fejezhető ki:

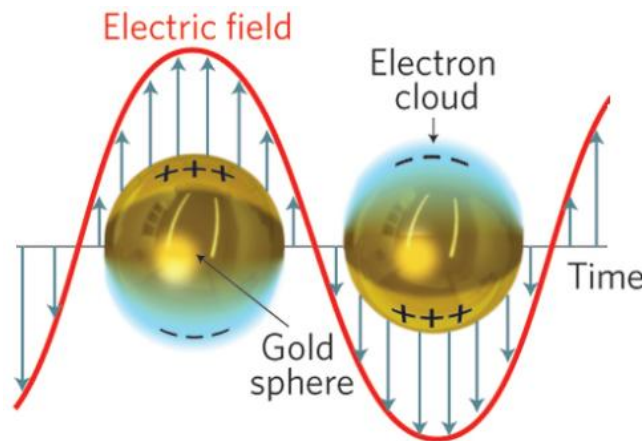
$$\omega_p = (\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e})^{1/2}$$

ahol N az elektronsűrűség, ϵ_0 a vákuum dielektromos állandója, e és m_e az elektron töltése, illetve effektív tömege.

A kvantált plazmarezgéseket nevezik plazmonoknak. Véges kiterjedésű testek esetén a plazmonok valamilyen konkrét térrészben, tömbi anyagoknál és vékonyrétegeknél a felület közelében alakulnak ki. Különálló, dielektrikumtól elválasztott részecskék esetén az egyes részecskékben alakulnak ki. Amennyiben a fémrészecske átmérője jóval kisebb a fény hullámhosszánál, az elektromágneses sugárzás hatására a szabad elektronok a maghoz képest elmozdulnak, a részecskén belül dipólus jön létre. A Coulomb-erők ez ellen hatnak, ezért a részecskén belül az elektronok koherens rezgése alakul ki (lokalizált plazmonrezgés) lásd 5. ábra. Amennyiben a beeső fény és a plazmonrezgések frekvenciája közel azonos, akkor rezonancia jön létre, mely diszkrét elnyelési sáv(ok) kialakulását eredményezi. Az Au- és Ag-rendszer azért került a figyelem középpontjába, mivel esetükben az elektronsűrűség olyan, hogy a lokalizált plazmonrezgések frekvenciája a látható fény tartományába esik. Az 10-50 nm átmérőjű, gömb alakú Au- és Ag- részecskék esetében erős rezonancia maximum figyelhető meg 550, illetve 400 nm körül. Az plazmon rezonancia hullámhossza számos tényezőtől függ: a fém anyagától, a részecske geometriai tulajdonságaitól (alak, méret), közeg dielektromos tulajdonságaitól. A 4. ábra egy nanorészecske felületén kialakuló plazmon energiáját szemlélteti (szimuláció) [3]



4. ábra Arany nanorészecske időátlagolt EM energiája, 550 nm-es függőleges irányú polarizált fény hatására [10]

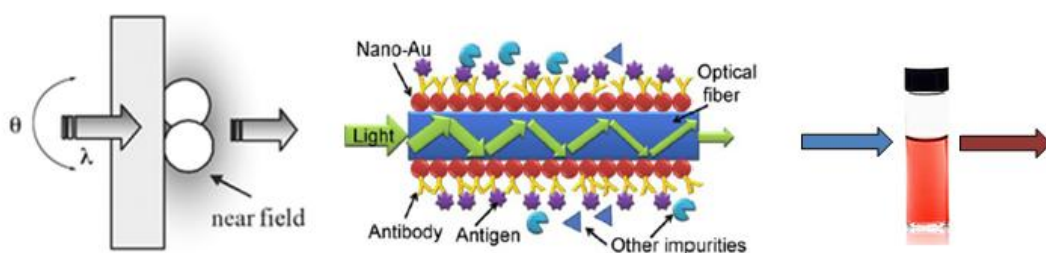


5. ábra Illusztráció a lokalizált felületi plazmon rezonancia (LSPR) hatása fém nanorészecskéken [11]

2.3 Lokalizált felületi plazmon rezonancián alapuló érzékelő

Nanoszerkezeteket széles körben alkalmaznak jelerősítő elemként optikai elvű érzékelőkben, mivel a lokalizált plazmon rezonancia jelenségének kiaknázásával erősíteni lehet az érzékelésben részt vevő elektromos közelteret, így a szenzorelem érzékenysége növelhető. LSPR érzékelés három féle konstrukcióban lehetséges, ahogy az a 6. ábra illusztrációján is látható:

- chip elrendezés (transzmisszív),
- optikai szálak elrendezés (reflexív),
- koloidos elrendezés (transzmisszív).



6. ábra Illusztráció chip, optikai szálak, koloid mérési elrendezés

Ahogy a bevezetőben ismertettem, kutatásaim célja egy kompaktabb, olcsóbb SPR érzékelő fejlesztése, vagyis az elv integrálása anélkül, hogy az érzékenység romlana és lehetőség legyen megtartani az SPR, párhuzamos mérési lehetőségét. Erre a célra csak a chipes (transzmisszív) elrendezés a megfelelő. Ahhoz, hogy az LSPR érzékelő megfelelően működhessen, a következő elvárásokat támasztottam a nanoszerkezeteket hordozó LSPR chippel kapcsolatban:

- A szenzor minél érzékenyebb legyen, azaz az SPR spektrum csúcs eltolódása a különböző vizsgált közegek hatására minél nagyobb legyen. Az SPR szenzorelem érzékenységét a továbbiakban a csúcs eltolódása (nm) / törésmutató egység (RIU) formában definiálom, [nm/RIU] mértékegységgel.
- Az SPR abszorbancia sáv legyen minél keskenyebb, annál pontosabb detektálást tesz lehetővé a szenzor. Ez úgy érhető el, ha a keletkezett nanorészecskék mérete közel azonos nagyságú. Ezt a nanorészecskék méretének szórásával lehetséges jellemezni, ami az SPR spektrum félértékszélességével függ össze. Minél kisebb szórás elérése volt a cél.
- Az arany nanorészecskékkel módosított felületet biológiai érzékelő jelátalakítójaként lesz alkalmazva. Így fontos, hogy minél nagyobb felületet alkossanak a nanorészecskék, minél több receptor molekula tudjon bekötni egy adott felület egységre. Ezt a nanorészecskék felület arányával tudtam karakterizálni, ami a nanorészecskék által képviselt felület és az érzékelő chip teljes geometriai területének az aránya. Ez a paraméter folytonos vékonyrétegeknél általában egy kicsit magasabb, mint 1 a vékonyréteg mikroszkópikus felületi érdessége miatt. A céлом, minél nagyobb felület-aránnyal rendelkező nanorészecske réteg létrehozása.
- A nanorészecskéknek jól kell kötnie a hordozó felületéhez, mert a chip egy mikrofluidikai cellában lesz elhelyezve, ahol a chip felett áramoltatott minta egyszerűen lemossa a gyengén kötő arany nanorészecskéket a felületről.

- A chip optikailag átlátszó kell, hogy legyen, mert azt fényáteresztő optikai elrendezésben szeretném használni, így sokkal egyszerűbb és kompaktabb érzékelő eszköz készíthető a reflexív mérési elrendezéshez viszonyítva.
- A nanorészecskékkel borított chip előállítására használt technológia lehetőleg minél olcsóbb legyen és lehetővé tegye a szenzorelemek reprodukálható gyártását.
- Az SPR képképzéshez egy legalább 1 cm^2 alapterületen kell homogéne létrehozni a naoszerkezeteket, mivel ennek a területnek a mérése folyamatos egy CCD kamera által.

A következő fejezetben áttekintem a nanorészecskék előállítására és felületre rögzítésére alkalmazott főbb technológiákat, majd elemzem őket a felsorolt kritikai szempontok alapján. Végül javaslatot teszek egy általam a szempontok alapján optimálisnak ítélt előállítási technológiára.

2.4 Nanorészecskék előállítási módszerei

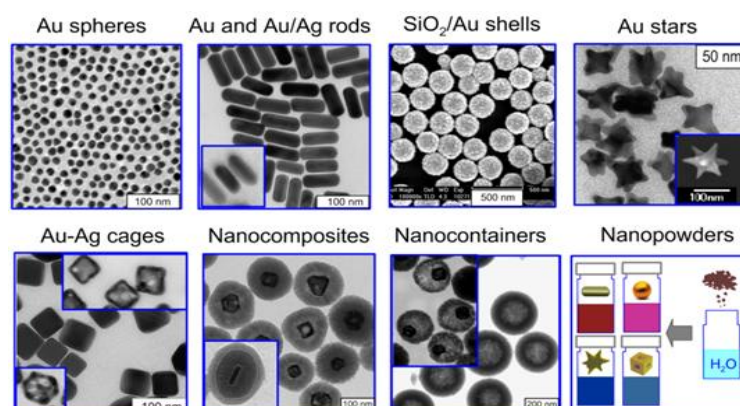
Nagyszámú nanorészecske előállítási módszert ismerünk. Ebben a fejezetben olyan eljárásokat mutatok be, amiket a leggyakrabban alkalmaznak LSPR chip készítéséhez. Ismét fontosnak tartom kiemelni azt, hogy a különböző nanorészecskék mérete és alakja nagyban befolyásolja a plazmonikus tulajdonságaikat így a belőlük fabrikált érzékelő elemek érzékenységet is. Az alábbi táblázatban különböző alakú nanorészecskékhez tartozó érzékenységek láthatók. A táblázatot tanulmányozva megállapítható, hogy 1) az „egzotikusabb” nanoszerkezeteknek pl. nanoketrecnek jellemzően nagyobb a plazmonikus érzékenysége, mint a klasszikus formáknak (pl. nanogömbök); 2) ezen komplexebb alakzatok előállítási költsége jelentősen drágább, továbbá 3) az előállítási technológia nehezen kontrollálható mivolta miatt a belőlük fabrikált eszköz érzékenységének szórása is nagyobb. Sajnos kompromisszumot kell kötnünk, amikor kiválasztjuk a megfelelő technológiát az adott alkalmazáshoz.

Comparisons of sensitivity of several probes, based on literature data.

Nanostructure	Sensitivity
Gold colloidal nanoparticles	071 nm/RIU
Gold nano rods	650 nm/RIU
Hollow gold nano shell	408 nm/RIU
Arrays of gold nanodisk	167 nm/RIU
Gold nanodisk trimers	327 nm/RIU
Gold nanoring	170 nm/RIU
Gold nanoring trimers	374 nm/RIU
Nanocubes	880 nm/RIU
Nanocrescents	345 nm/RIU
Nanostars	165 nm/RIU
Nanocross	879 nm/RIU
Nanobar	218 nm/RIU
Double nanopillars with nanogap	710 nm/RIU
Nanopillar arrays	1000 nm/RIU
Data from the authors	
Gold nanospheres	154–914 nm/RIU
Gold nanorods	601 nm/RIU
Gold/silver nanoalloys	131–625 nm/RIU
Gold nanocages	783–1933 nm/RIU

7. táblázat Különböző formájú nanorészecskékhez tartozó érzékenységek [12]

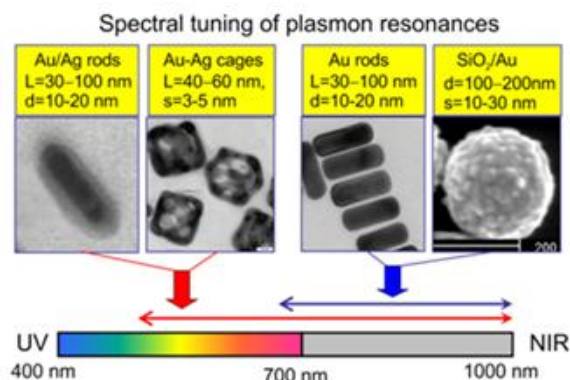
A 8. ábra, pásztázó elektronmikroszkópos képei illusztrálják a táblázatban felsorolt nanorészecskék egy részét. A következő alfejezetekben részletesebben elemzem a jellemző, elterjedtebb előállítási technológiákat.



8. ábra Különböző formájú nanorészecskék [13]

2.4.1 Folyadékfázisú módszerek

A folyadékfázisú eljárások sorába azok az eljárások tartoznak, amelyekben a nanorészecskék folyadék közegben alakulnak ki. A legelterjedtebb technológia, amikor például az arany nanorészecskéket kontrollált kémia redukcióval állítják elő. Ennek során arany-tetraklorid (HAuCl_4) vizes oldatát redukálószerrel (pl. citráttal) kezelik. Az elmúlt évtizedben sikerült ezeket az eljárásokat úgy finomítani, hogy nemcsak keletkező részecskék mérete kontrollálható nagyon szűk mérettartományon belül, hanem a gömb formától eltérő alakzatok is létrehozhatóak. Így pontosan szabályozható (mondhatni hangolható) a keletkezett nanorészecskék plazmon rezonancia spektruma lásd 9. ábra. [4]

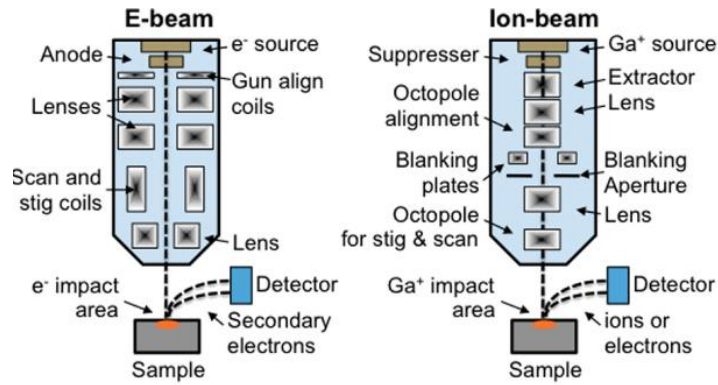


9. ábra Folyadékfázisban előállított nanorészecskék [13]

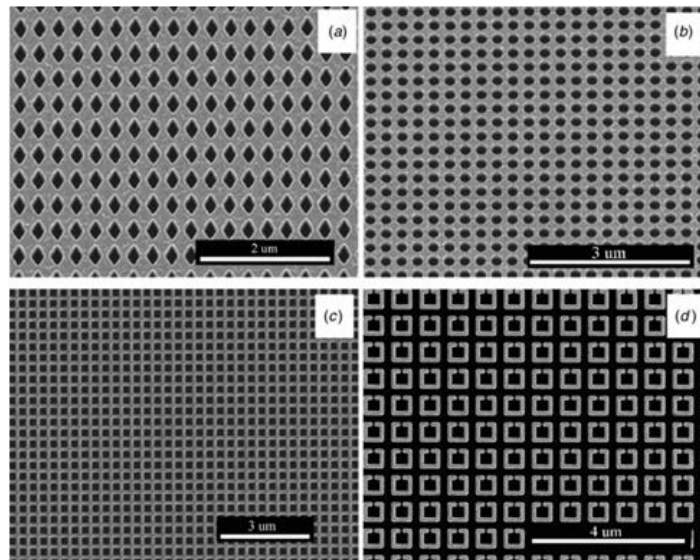
A kompakt LSPR érzékelő megvalósításához, chipes transzmisszív optikai elrendezés a megfelelő, ehhez a kolloidban előállított nanorészecskéket hozzá kell kötni egy szilárd üveg hordozóhoz. Ehhez az üveg felületére egy önszerveződő réteget (például Aninopropyltriethoxysilane-t, röviden APTES-t) kell felvinni, amihez az arany nanorészecskék be tudnak kötni. Ez a szilanizáláson alapuló technológia szakirodalom szinten rendkívül elterjedt, bár több ismert hátránya is van. Az egyik az arany nanorészecskék nem megfelelő kötése az üveg felületére, de meg lehet említeni a réteg inhomogenitását is. A szükséges reagensek magas ára, a redukciós és szilnaizációs protokollok körülményessége további technológiai hátrányok.

2.4.2 Litográfiai eljárások

A litográfiai eljárások, mint például az ionsugaras vagy elektronsugaras litográfiák az egyik legprecízebb technológiák (~ 15 nm-es felbontás érhető el), hogy nano-mintázatot, változatos alakú nanoszerkezeteket hozzunk létre. Egy elektronsugaras és egy ionsugaras litográfiai berendezés felépítése látható a 10. ábrán. Számítógépes szimuláció és számítógép segített layout tervezés segítségével nagyon jól definiált és precíz mintázatokot lehet kialakítani egy hordozó felületén, ilyen mintázatok láthatóak a 11. ábrán. Hátrányuk, hogy nagyobb felületek kialakítása hosszú időt vesz igénybe, márpedig LSPR képalkotó alkalmazásokhoz legalább 1 cm² alapterületű szenzorelemre van szükségünk. Így, bár ezekkel a technológiákkal nagy érzékenységű LSPR struktúrákat lehet kialakítani, nem lehetséges velük gazdaságos szenzorelem gyártása.



10. ábra Elektronsugaras és ionsugaras litográfiai berendezés felépítése [14]



11. ábra Elektron sugaras litográfiával készült nano mintázatok plazmonikai alkalmazásokhoz [15]

2.4.3 Szilárdfázisú módszerek

Az egyik legolcsóbb és legegyszerűbb módja az arany nanorészecskék előállításának, üveg hordozóra vákuumtechnológiai eljárásokkal leválasztott (pl. párologtatott vagy porlasztott) arany vékonyréteg hőkezelése. A hőkezelés hatására, a folytonos arany vékonyréteg átalakul, és izolált arany nanorészecskék keletkeznek. A folyamatot az arany atomok üvegfelületen történő diffúziója jellemzi, sok technológiai paraméter befolyásolja a kialakuló nanorészecskék geometriai tulajdonságait:

- a kiindulási rétegvastagság,
- diffúzió sebessége a felületen (üveg minősége, tisztasága),
- hőmérséklet,
- hőkezelés ideje,
- hűtési meredekség stb.

A technológia potenciális előnyei a következők:

- A vákuumtechnikai vékonyréteg leválasztás és az utólagos hőkezelés jól kiforrott technológiák, melyekkel egyszerre nagy felületen alakítható ki homogén vékonyréteg majd nanorészecskék. Ez a tömegtermelhetőséget javítja, egy szenzorelem gyártási költségei alacsonyabban lehetnek pl. a folyadékfázisú módszereknél.
- A vékonyréteg technológia lehetőséget ad arra, hogy kontakt fém maszk (vagy utólagos fotolitográfia) segítségével különböző mintázatokat alakítsunk ki a chipen, így elkülönített arany érzékelő felületek hozhatóak létre. Ezáltal megvalósítható egy chipen egyidejűleg akár több párhuzamos mérés is, így akár még kompaktabb szenzor készíthető.

A technológia lehetséges hátrányai:

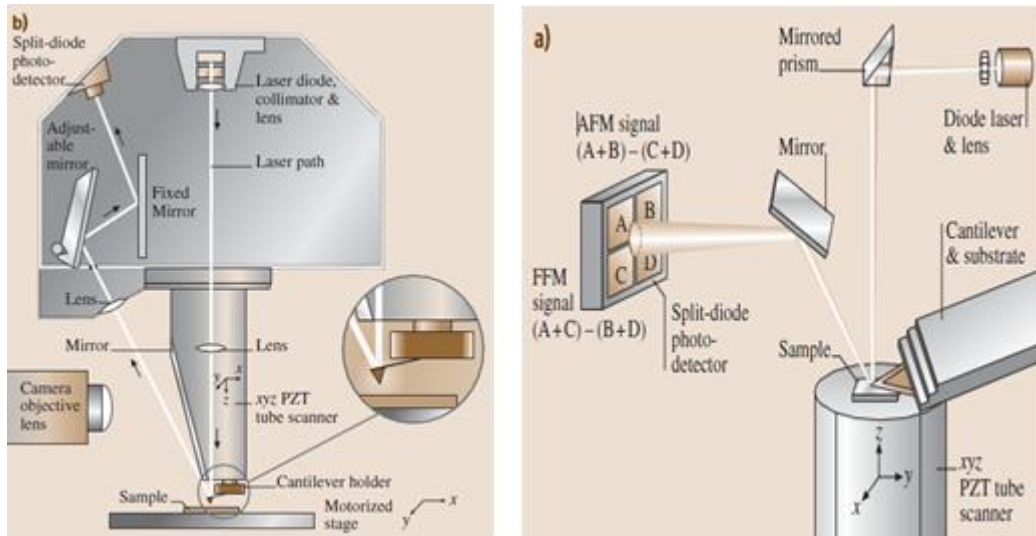
- Jól ismert problémája ennek a gyártási folyamatnak, hogy az arany nanorészecskék nem kötnek jól az üveg felületére. Lehetséges megoldása ennek a problémának, ha az elkészült nanorészecskéket valahogy rögzíteni tudnánk a hordozón vagy át tudnánk transzferálni őket egy másik (pl. egy polimer) hordozóra. Erre a problémára több megoldási javaslatunk is van, amelyek jelenleg szabadalom benyújtásának tárgyát képezik. Jelenlegi TDK dolgozatomban ezért ezeket a technológiákat nem fogom részletesen ismertetni, vizsgálataimmal a nanorészecskék előállítására szorítkozok.

Az itt bemutatott szilárdfázisú nanorészecske előállítási módszer potenciálisan lehetővé teszi olcsó szenzorelemek előállítását. Munkám során ezért részletesen megvizsgáltam a technológiát, méréssorozatot terveztem a leválasztás és hőkezelés technológiai paramétereinek optimalizálására, a létrejövő nanorészecskék érzékenységének maximalizálása céljából.

2.5 Atomerő mikroszkópia

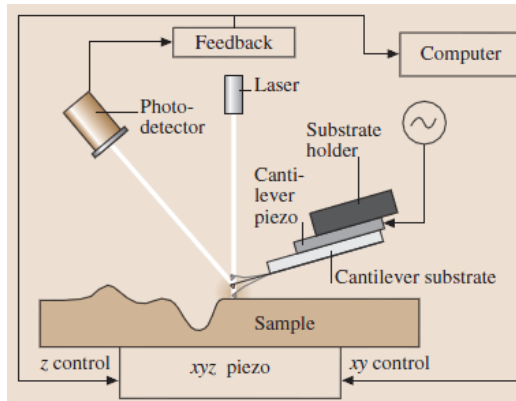
Az elkészült arany nanorészecskéket hordozó chip vizsgálatához nagyon pontos eszközre, speciális mikroszkópos eljárásra van szükség. Az 1980-as években az elektronikai eszközök miniatürizálására és az anyagok nanoszerkezetének megismerésére irányuló törekvés nagy lendületet adott a különböző mikroszkópi technikák, felületvizsgáló eszközök fejlesztésének. A pásztázó tűszondás mikroszkópok (Scanning Probe Microscope – SPM) megjelenésüktől fogva alkalmasnak bizonyultak a nanométeres és az alatti mérettartományokban végzett kutatásokhoz. Én a munkám során, az elkészült chipek karakterizálásához, atomerő mikroszkópot (Atomic Force Microscope – AFM) használtam, az AFM az SPM mikroszkópok családjába tartozik. Az AFM a pásztázó alagútmikroszkópból (Scanning Tunneling Microscope - STM) fejlődött ki, napjainkban az AFM sokkal elterjedtebb, mint az STM. A hasonló működési elvből kiindulva ezen módszereket gyakran egy nagyobb műszerbe integrálják. Jelenleg kapható eszközök 10-15, vagy még több mérési móddal rendelkeznek, magában foglalva az atomerő és alagútmikroszkópokat, a közeltéri optikai mikroszkópot, illetve megvalósíthatnak spektroszkópiai alkalmazásokat.

Az AFM ellentétben a hagyományos mikroszkópokkal, nem az elektromágneses sugárzást használja ki, hanem mechanikai mozgásból alkot képet. A működése hasonló a mikrotűs profilmérőkéhez, azonban annál jóval kifinomultabb eszközről van szó. Az AFM-nél a szonda egy hegyes tű, tipikusan rövidebb, mint $5\mu\text{m}$ magas és a csúcsának átmérője kevesebb, mint 10nm , kialakításának több elterjedt módja van: elektrokémiai maratással, fókuszált ionnyalábbal, elektronsugaras leválasztással, szén nanocső ragasztással. A tű a $100\text{-}500\ \mu\text{m}$ hosszú könnyen hajló kantilever szabad végén helyezkedik el. A tűt a minta felületén mozgatjuk. A tű és a minta felszíne között ható erők okozzák a kantilever elhajlását. A kantilever legfontosabb technológiai paramétere a rugóállandó értéke, ami kialakítástól függően $0,1\ \text{N/m}$ és $100\ \text{N/m}$ közé esik. A minta mozgatását egy piezoelektromos elven működő mozgató egység végzi. Az alkalmazás szempontjából fontos piezoelektromos anyagok között elsősorban kerámiákat és szervesetlen kristályokat találunk (például LiNbO_3 , BaTiO_3). A piezoelektromos együttható tipikus értéke ezeknél az anyagoknál $10^{-11}\ \text{m/V}$ nagyságrendbe esik. Ebből látszik, hogy a piezoelektromos anyagokkal rendkívül pontos pozicionálást végezhetünk el, feltéve, hogy a maximális elmozdulás kicsi. Az AFM felépítését és a képalkotás elvét a 12. ábra illusztrálja.



12. ábra AFM felépítése és képalkotási elve [16]

Egy lézerdióda sugara a minta felületét pásztázó tűhegyet tartó kantilever (rugós tartókonzol) tükröző hátoldalára esik, ahonnan a négyes osztású detektorra verődik vissza (sok esetben egy segédtükrön keresztül). Ha a minta és a szonda között csökken az erőhatás, a kantilever lejjebb hajlik, a fénymutató fényfoltja a detektor alsó szegmense felé mozdul, a felső-alsó detektorpár között a feszültségkülönbség megváltozik, amit a szabályozókör kompenzál a „domborzati” kép felvétele esetén. Az AFM-ben a szabályzást vezérlő kölcsönhatás a minta és a szonda között ható „atomi” erő. Ez az erő a szonda mintához való közelítése során először vonzó, majd taszító jellegű és többféle erő (megosztási erők, Van der Waals-erők, Coulomb-taszítás stb.) keverékeként képzelhető el. Kezdetben a tűszonda és a minta között ható Van der Waals-erők vonzóak, ebben a tartományban ún. non-contact üzemmódú AFM képek készíthetők: a szonda nem érinti a minta felszínét, de ha sikerül az állandó kantilever-lehajlás tartományában tartani a szonda-minta távolságot, az AFM feltérképezi a minta domborzatát. Ezt a tartományt általában rezgetett szondával lehet stabil képalkotásra használni („non-contact” üzemmód). Tovább közeledve a minta felületéhez, a taszító erők jutnak túlsúlyba az erőgörbén. Ebben a tartományban működik a normál, „contact” üzemmódú AFM, de az ún. kopogtató („tapping”) üzemmód is ezt az erőtartományt használja, a tapping mód illusztrációja látható a 13. ábrán.



13. ábra AFM tapping üzemmód [16]

A méréseim során tapping módot használtam. Ebben a képalkotási módban a kantilevert egy meghajtó mechanikai jellel megrezgetjük. A rezgés frekvenciája szabad rezgetésnél közel esik a kantilever sajátfrekvenciájához. Ha ezután a kantilevert közelítjük a mintához, a minta-hegy kölcsönhatás miatt megváltozik a rezgés amplitúdója és a fázisa a meghajtó jelhez képest. Ezt a rezgést mérve és kielemezve alkotja meg a topográfiai képet a számítógép. [5] [6]

3 LSPR chip fejlesztése

Munkám során üveg hordozón állítottam elő arany nanorészecskéket, porlasztott arany vékonyréteg hőkezelésével. Ebben a fejezetben bemutatom az általam készített érzékelő chip gyártásának lépéseit, eszközeit, a chip karakterizálásának folyamatát, a mérések kiértékelését. Szakirodalmi áttekintést követően, megterveztem egy mérésorozatot, amivel optimalizálni tudom, a chip gyártási paramétereit az érzékenység maximalizálásának érdekében.

3.1 Az LSPR chip gyártásának eszközei

Az üveg hordozókat egy Avia UV Nd:YAG lézerrel vágtam 2x2 cm-es darabokra. Ez a méretű chip kompatibilis a tanszéken korábban készített SPR berendezéssel, ez azért hasznos, mert így az általam készített chipek kompatibilisek az SPR chipkekhez készített mikrofluidikai cellákkal is. Az üveg hordozókat izopropil-alkohollal ultrahangos kádban megtisztítottam. Az arany vékonyréteget egy Emitech K-550X magnetronos porlasztóval vittem fel az üveg felületére. A porlasztó katalógusa alapján 50 mA áram mellett 15 nm/min a rétegépülési sebességet biztosít. Sajnos a leválasztott réteg a porlasztás technológiájából kifolyóan nem teljesen homogén, főleg a hordozók szélein tapasztaltam különbséget a rétegvastagságban. A további méréseket, ezt figyelembe véve a chipkek közepén végeztem, ahol a réteg jó közelítéssel homogén volt. A hőkezelés egy kerámia kemencében történt, levegőn.

Az elkészült chipeket egy Veeco (korábban Bruker) di Innova típusú atomerő mikroszkóppal karakterizáltam. A méréseket kontakt és tapping módban végeztem, 256x256-os mintavételi sebesség és 1 Hz pásztázási sebesség mellett. A PID szabályozó értékeit a felhasználói útmutató alapján állítottam be. A tapping módú képalkotás során a használt tú Budget Sensor TAP 150-G típusú volt. A mért adatokat az ingyenesen elérhető Gwyddion 2.27 programmal értékeltem ki. Az optikai spektroszkópiai méréseket egy Avantes Avaspec 2048-4DT típusú spektrofotométerrel és egy Avantes AVALIGHT DHS halogén fényforrás segítségével végeztem 400 nm – 700 nm-es mérési tartományban.

3.2 LSPR chipek gyártása, karakterizálása

Szakirodalmi áttekintést követően, méréssorozatokat terveztem a technológia paramétereinek optimalizálására. A következő alfejezetekben két méréssorozatot mutatok be. Az első méréssorozat esetében a kiindulási rétegvastagság (a porlasztás árama és időtartama által meghatározva) és a hőkezelési hőmérséklet voltak a változtatott paraméterek. A második méréssorozat az elsőből levont következtetésekre épített, itt rögzített hőkezelési hőmérséklet mellett már csak a kiindulási rétegvastagságot változtattam. A hőkezelési időt mindkét mérési sorozat esetén 2 órára választottam, mert az áttanulmányozott cikkek alapján 2 óra hőkezelés után már nagyon minimális strukturális változás történik [7].

3.2.1 Első mérési sorozat

Az első mérési sorozat porlasztási paramétereit a 1. táblázat foglalja össze. A vizsgálataimhoz segítséget kaptam a Debreceni Egyetem Kísérleti Fizikai Tanszékéről is. Az 1-es jelű minta a Debreceni Egyetemen, a többi a BME-ETT-n készült, porlasztással.

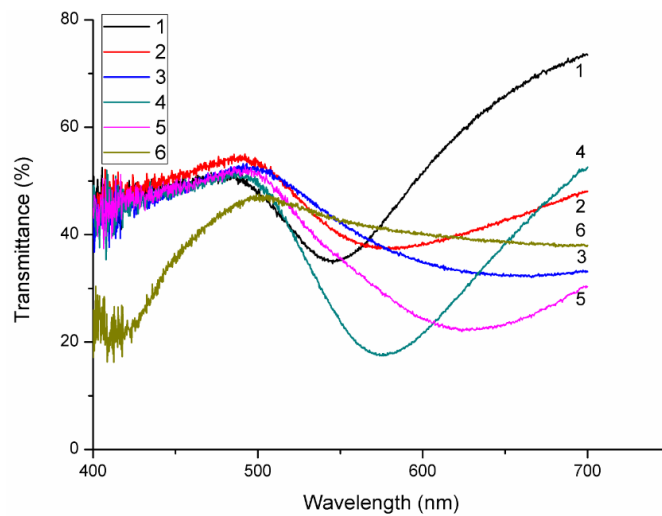
1. táblázat: A porlasztott majd hőkezelt arany vékonyréteg technológiai paramétereit

Minta száma	Porlasztási áram erősség [mA]	Porlasztási idő [s]	Kiindulási réteg vastagság [nm]	Hőkezelési hőmérséklet [°C]
#1	10	30	5-10	450
#2	50	60	15	500
#3	50	90	22	500
#4	50	60	15	600
#5	50	90	22	600
#6	50	120	30	600

A létrehozott chipok abszorbancia spektrumának mérését spektrofotométer segítségével végeztem. A 14. ábrán látható a chipok transzmittancia spektruma, levegő közegben.

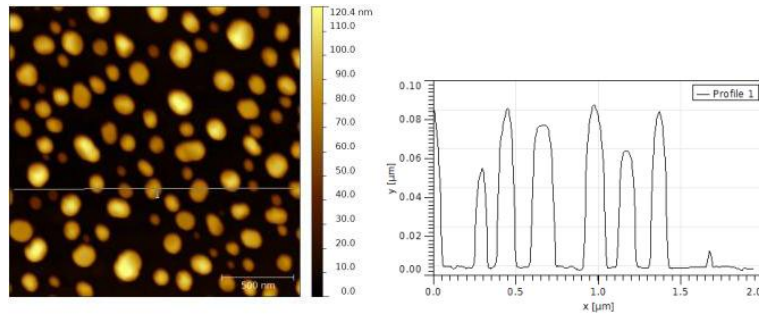
A kapott SPR abszorbancia spektrum legfontosabb paraméterei a következők:

- Az SPR csúcs helye.
- Az SPR csúcs (völgy) félérték-szélessége, ami a vonalprofil maximum értékének felénél vett teljes szélessége (full width at half maximum, FWHM).
- A spektrum csúcs eltolódása a (különböző törésmutatójú) közegek hatására, másképp a szenzor érzékenysége, aminek mértékegysége ($[nm/RIU]$). Az első mérési sorozatban még nem vizsgáltam a spektrum csúcs eltolódását, mert csak levegő közegben mértem.

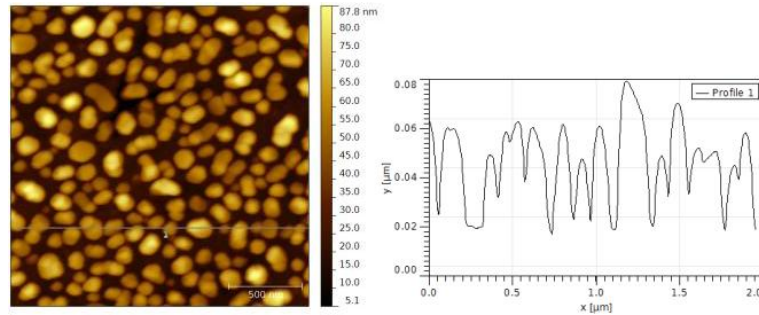


14. ábra Az első mérési sorozatban készült chippek transzmittancia spektruma levegő közegben

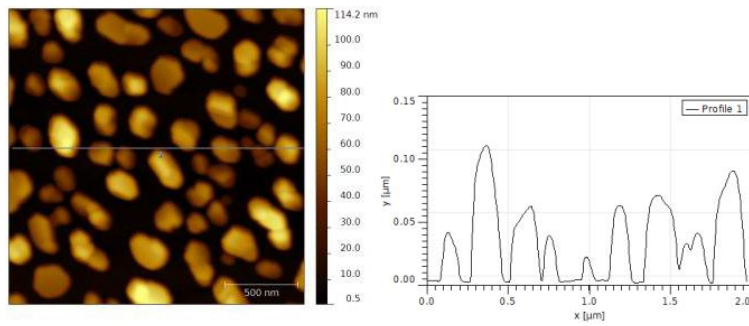
Az elkészült chippeket ezután atomerő mikroszkóppal karakterizáltam. A 15, 16, 17, 18, 19, 20 ábrán az 1, 2, 3, 4, 5, 6-os minta tapping módban készült, AFM képe és vonalmenti profil képe látható. A készült AFM képek alapján azt a következtetést vontam le, hogy nem érdemes $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, vagy annál magasabb hőkezelési hőmérsékletet választani, mert nagyméretű szigetek keletkeztek, amik össze aggregálódtak kis részecskékből álltak össze. Ez látható a 21. ábrán ahol az optikai mikroszkóp képén jól láthatóak a keletkezett arany szigetek. A nanorészecskék felület aránya (azaz az üveghordozó felületének borítottsága) a hőmérséklet növelésével csökkent, ez látható a 2. táblázatban. Szenzorikai alkalmazásoknál fontos, hogy a chip felülete homogén legyen, ezért a második mérési sorozat folyamán csak $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on hőkezelttem.



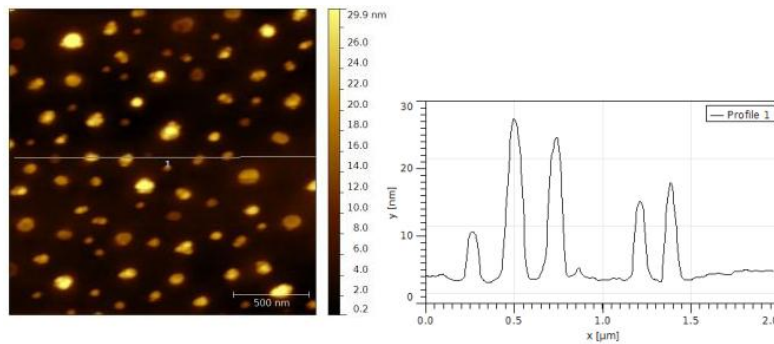
15. ábra 1-es minta tapping módban készült AFM képe ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$), és magasság profilja



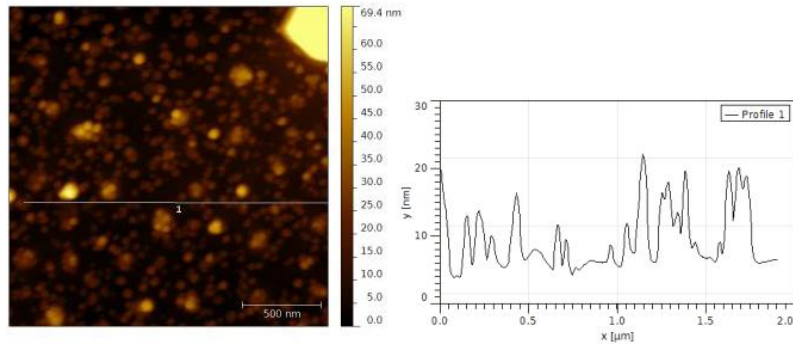
16. ábra 2-es minta tapping módban készült AFM képe ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$), és magasság profilja



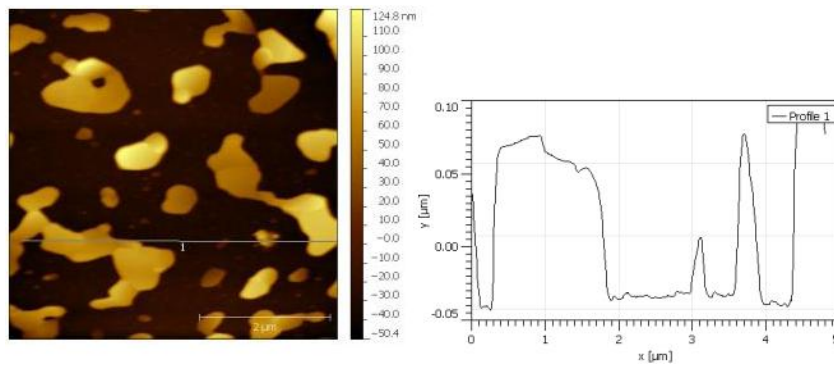
17. ábra 3-as minta tapping módban készült AFM képe ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$), és magasság profilja



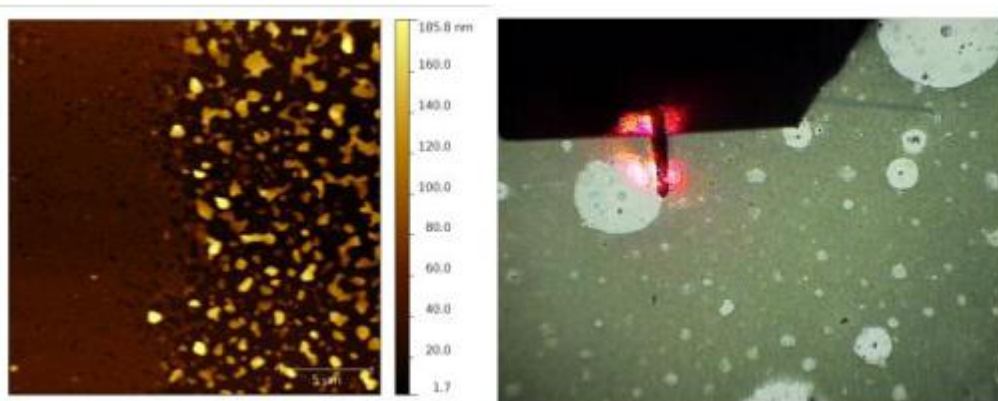
18. ábra 4-es minta tapping módban készült AFM képe ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$), és magasság profilja



19. ábra 5-ös minta tapping módban készült AFM képe ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$), és magasság profilja



20. ábra 6-os minta tapping módban készült AFM képe ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$), és magasság profilja



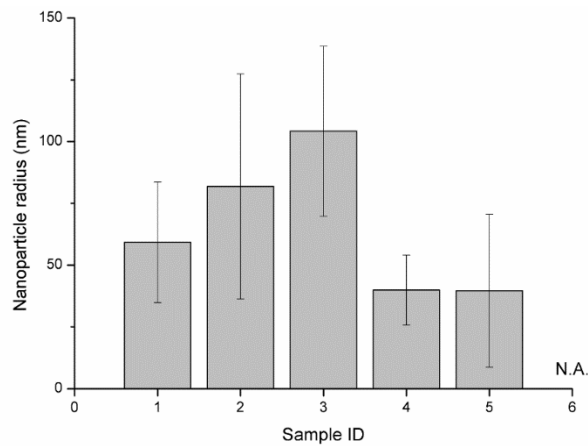
21. ábra 6-os minta tapping módban készült AFM képe ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) és az optikai mikroszkóp képe látható az AFM tőről mérés közben

Az első méréssorozat számszerű eredményeit a 2. táblázat foglalja össze. Az eredményeket összevetve a 14. ábra transzmittancia spektrumaival kijelenthető, hogy bioérzékelős alkalmazásokra csak az $500 \text{ }^\circ\text{C}$ hőkezelés alatt készült hordozók a megfelelőek. Ezért a második méréssorozathoz ezt a rögzített hőmérsékletet választottam a további vizsgálatokhoz.

2. táblázat A felületet borító nanorészecskék geometriai tulajdonságainak számszerű összefoglalása az AFM-es képek alapján

Minta száma	Abszorbanca csúcs [nm]	Felület arány	Átlagos részecske sugár [nm]	Részecske sugár szórása [nm]
#1	549	0,6725	59,21	24,39
#2	582	0,805	81,8	45,54
#3	650	0,708	104,2	34,34
#4	578	0,14	39,9	14,16
#5	630	0,521	39,7	30,9
#6	N.A.	0,4	N.A.	N.A.

A 22. ábra grafikonon illusztrálja a részecskeméretet és szórást az egyes mintákra.



22. ábra A különböző technológiai paraméterekkel előállított nanorészecskék részecskemérete és a méret szórása, a már bemutatott AFM-es képek alapján számolva.

3.2.2 Második mérési sorozat

A második mérési sorozat porlasztási paramétereit a 3. táblázatban foglaltam össze.

3. táblázat: A porlasztott majd hőkezelt arany vékonyréteg technológiai paramétere

Minta száma	Porlasztási áram erősség [mA]	Porlasztási idő [s]	Kiindulási réteg vastagság [nm]	Hőkezeltési hőmérséklet [°C]
#1	50	30	7.5	500
#2	50	50	12.5	500
#3	50	60	15	500
#4	50	90	22	500

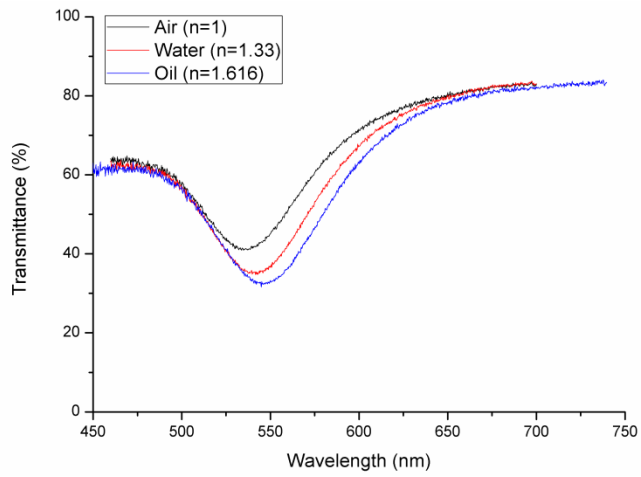
A létrehozott érzékelők érzékenységének mérését spektrofotométer segítségével végeztem. A gyártott érzékelők érzékenységét a frissen készült arany nanorészecskéken három különböző közegben (levegő, víz és immerziós olaj) mértem, melyek törésmutatói (1; 1.33; 1.616) ismertek voltak. Az üveghordozó az arany nanorészecskékkel fejjel lefelé volt behelyezve egy mikroszkóp tárgylemezre, ahol úgynevezett „szendvics” szerkezetben középen a mérendő közeg volt.

Ismert, hogy a nagyobb nanorészecske méret a spektrum csúcsot nagyobb hullámhosszak felé tolja el. A nagyobb félérték-szélesség a nanorészecskék méretének nagyobb szórásával kapcsolható össze. A félérték-szélesség a részecske méret növekedésével is nő kis mértékben. Szenzoralkalmazásoknál, alacsony kiinduló SPR hullámhossz és keskeny félérték-szélesség a kívánatos, ami kis nanorészecske méretet és egyenletes méret eloszlást jelent. Kis nanorészecske méretet a kiinduló porlasztott arany réteg vastagságának a csökkentésével tudtam elérni. A mérési eredmények számszerűen a 4. táblázat hasonlítja össze.

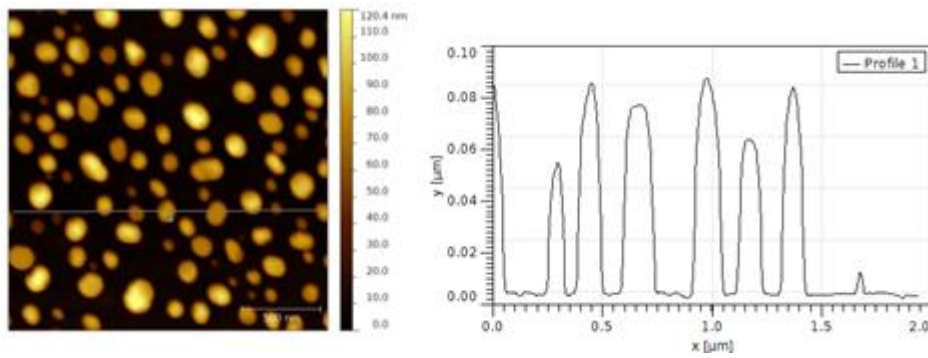
4. táblázat: A chippek SPR abszorbanca csúcsainak helye, valamint a számított érzékenységek

Minta száma	SPR abszorbanca csúcs helye			Érzékenység [nm/RIU]
	Levegő (n=1) [nm]	Víz (n=1.33) [nm]	Olaj (n = 1.616) [nm]	
#1	534	542	547	21.1
#2	531	548	573	68.2
#3	546	570	596	81.2
#4	581	599	630	79.5

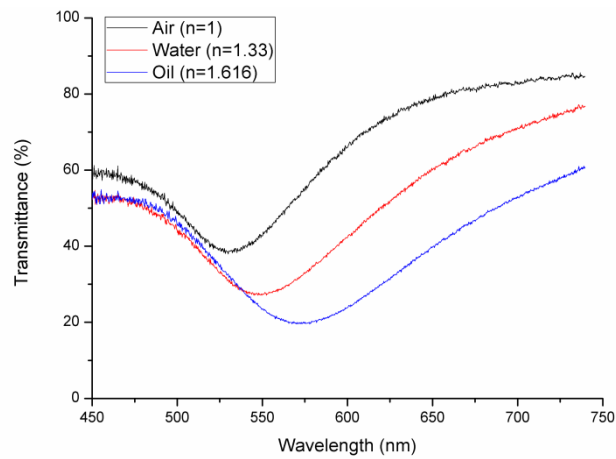
Az első mintánál a kiindulási réteg vastagság körülbelül 7.5 nm, a 24. ábrán látható a hőkezelés utáni AFM kép. Az 1-es mintán voltak a legkisebb nanorészecskék, ezen mértem a legkisebb érzékenységet (21 nm/RIU) is, ami a 4.táblázaton látszik. A kis érzékenység összefügg azzal a ténnyel, hogy itt volt a legkisebb az arany nanorészecskék aránya a felülethez képest (körülbelül 0.67). Az a feladat, hogy nagyobb területen legyenek nanorészecskék, de közben ne nőjön az átlagos méretük, nehezen megvalósítható. Kompromisszumot kell kötni, ha növelem a porlasztott réteg vastagságát, a hőkezelés során igaz, hogy nagyobb felület arányt érek el, de nagyobbak lesznek a részecskék is.



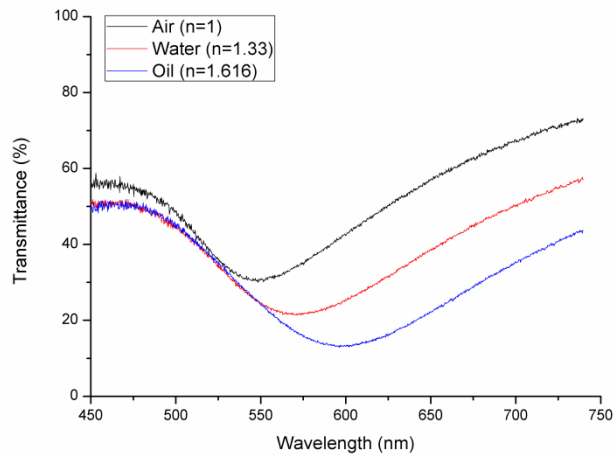
23. ábra: 1-es minta abszorbanca spektruma



24. ábra: 1-es minta tapping módban készült AFM képe ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$), és magasság profilja

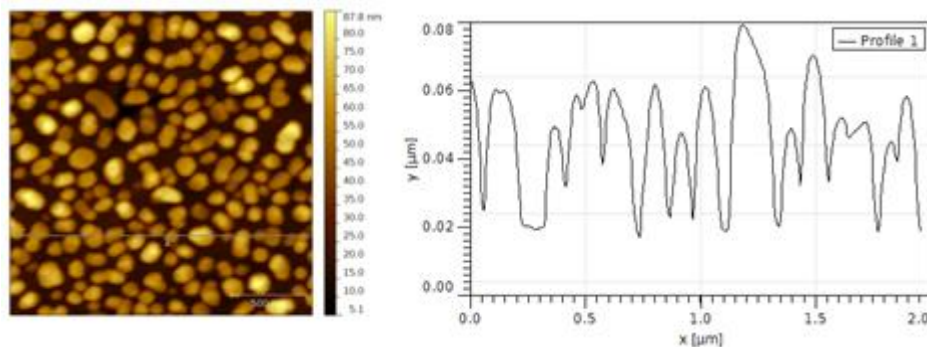


25. ábra: 2-es minta abszorbanca spektruma



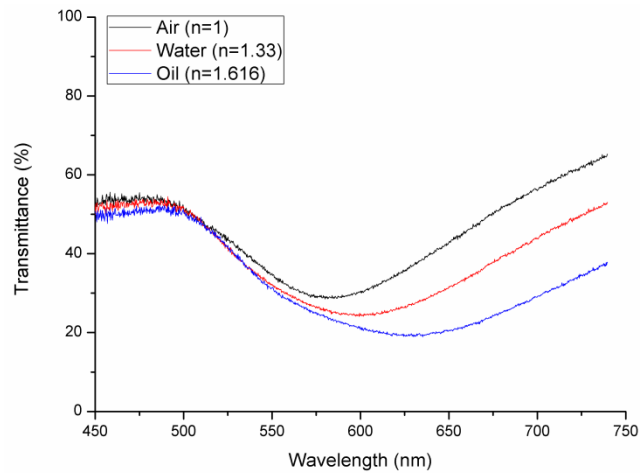
26. ábra: 3-as minta abszorbanca spektruma

A 25. és 26. ábrán a 2-es és 3-as minta abszorbanca spektruma látható. Látszik, hogy a kiindulási spektrum, amit levegőben mértem csak keveset változott, miközben az érzékenység (körülbelül 68 nm/RIU és 81 nm/RIU) jelentősen nőtt. Ez a hosszabb porlasztási időnek volt köszönhető. Nagymértékben nőtt a nanorészecskék felületi aránya, miközben a részecske méret nem növekedett jelentősen. A 27. ábrán látható a 3-as mintáról készült AFM kép.



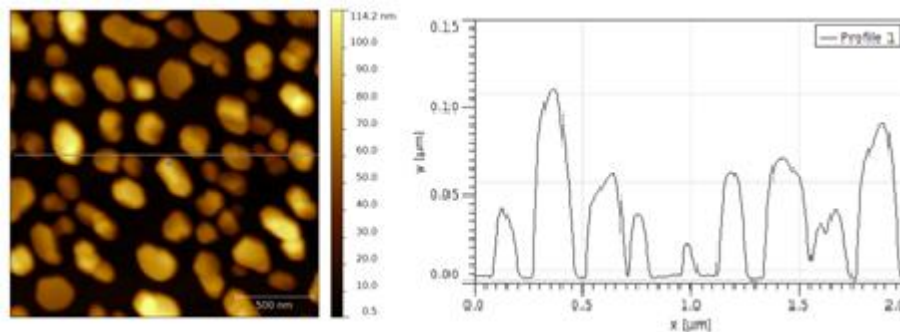
27. ábra: 3-as minta tapping módban készült AFM képe ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) és magasság profilja

Ez bizonyítja, hogy a részecskék felület aránya (0,8) nőtt, sajnos a spektrum félérték szélessége is nőtt, ami nem kívánt jelenség. A porlasztási idő további növelése még szélesebb spektrumhoz vezetett, ezzel együtt a részecske méret is nagyobb lett. Ez figyelhető meg a 28. és 29. ábrán, ahol a 4-es minta spektruma és AFM képe látható. A 30. és 31. ábrán a négy minta SPR abszorbanca csúcsa és félérték szélessége látható a törésmutató függvényében.

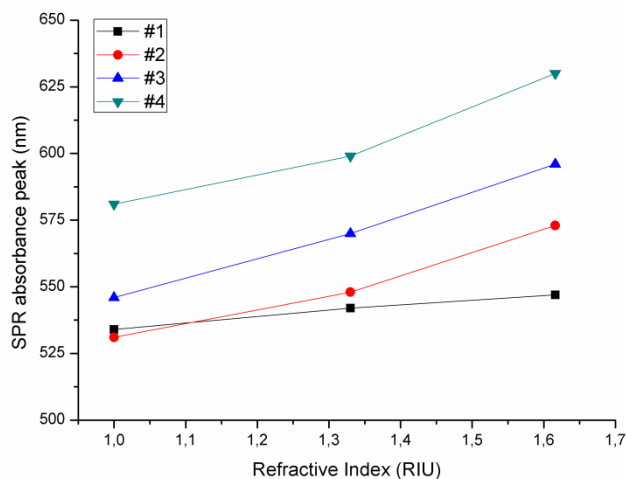


28. ábra: 4-es minta abszorbanca spektruma

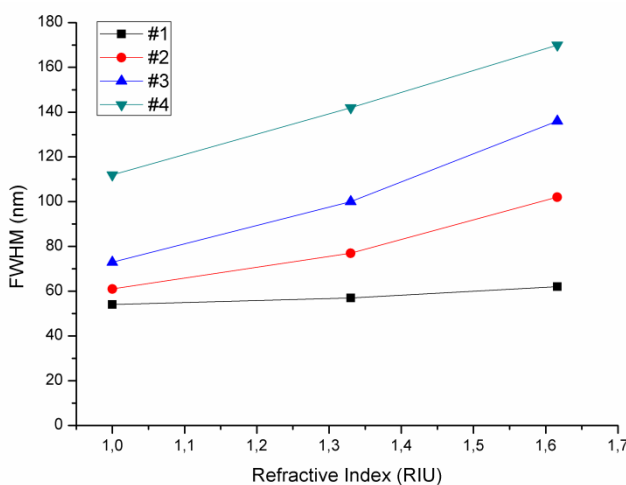
Az atomerő mikroszkópos képeken jól látható, hogy az arany nanorészecskék alakja nem tökéletes gömb, és jelentős szórást mutat mind az alakjuk, mind a méretük (ez okozza a spektrum félérték-szélességének növekedését). Feltételezhető, hogy az előállítás technológiai paraméterei közül a hűtési meredekség befolyásolhatja leginkább a részecskék alakját és eloszlását, de ezt a hatást kísérletileg még nem vizsgáltuk.



29. ábra: 4-as minta tapping módban készült AFM képe ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) és magasság profilja



30. ábra: A négy minta SPR abszorbanca csúcsa látható a törésmutató függvényében.



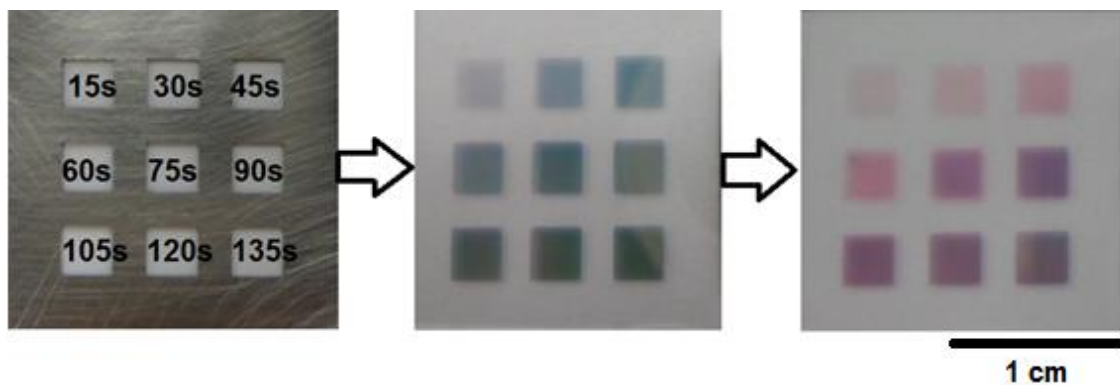
31. ábra A négy minta félérték szélessége látható a törésmutató függvényében.

A mérésekből azt a konklúziót vontam le, hogy nem érdemes 60 másodpercnél nagyobb porlasztási időt (3-as minta) választani, mert a spektrum ennél a pontnál elkezd kiszélesedni.

Összefoglalásként kiemelendő, hogy bár az elért legjobb érzékenységünk (80 nm/RIU – 3-as minta) nem közelíti meg komplex nanoszerkezetekkel (pl. nanoketrecekkel) elérhető érzékenységet, mégis meghaladja az irodalomban talált hasonló technológiával készült chippek érzékenységét [7]. A technológia egyszerűsége és költséghatékonyasága bizonyos alkalmazási területekre így kielégítő érzékenységű, de olcsó chipet szolgáltat. Közben tovább dolgozunk a technológiai optimalizálásán és az említett problémák (pl. nanorészecskék tapadása az üveg felületre) megoldásán.

3.3 Maszkolási technológia alkalmazása

A vákuumtechnológia lehetőségeinek demonstrálására egy mintát készítettem, amin szemmel is jól látható a különböző kiindulási arany réteg vastagság hatása a hőkezelés után keletkező nanorészecske méretre. A porlasztási technológia lehetőséget ad arra, hogy fém maszk segítségével különböző mintázatokat alakítsak ki a chipen. Az kialakított mintázatok lehetőséget biztosítanak arra, hogy a chipen párhuzamosan több mérést is lehessen végezni. Egy Avia UV Nd:YAG lézerrel egy stencilbe apertúrákat vágtam ki. A maszk mérete 2x2 cm-es volt, amelyen 3x3 db egyenlő méretű négyzetet vágtam ki. Az így kialakított fém maszkot az üveg hordozóra helyeztem, külön-külön letakarva az egyes kis négyzeteket 9 különböző porlasztási paramétert tudtam kipróbálni egy chipen. A porlasztási paraméterek a következők voltak: 50mA áram mellett, 15 s-től 135 s-ig 15 s-os lépésként változtattam a porlasztás idejét. Majd 500 °C-on 2 órát hőkezelttem a chipet. Ez látható a 32. ábrán Így biztosítani lehetett az azonos gyártási paramétereket. Az ábrán látható, hogy a maszkolási technológia jól alkalmazható a chip gyártásánál, lehetőséget ad változatos minták kialakítására. . Az elkülönített arany érzékelő felületek miatt, megvalósítható egy chipen egyidejűleg akár több párhuzamos mérés is, így akár még kompaktabb szenzor készíthető.

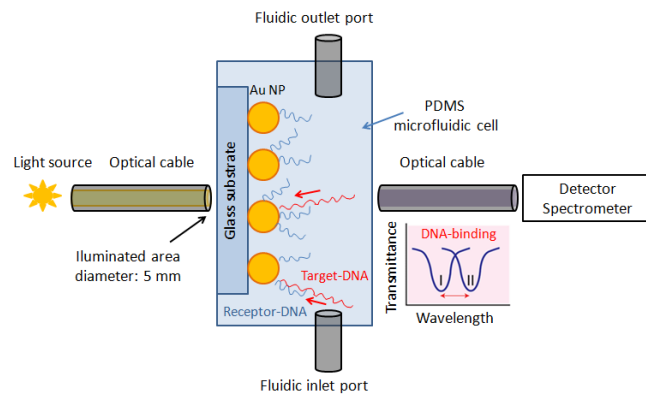


32. ábra: Az első ábrán a fém maszk látható és az egyes porlasztási idők, a második képen a porlasztott arany rétegek hőkezelés előtt, majd hőkezelés után

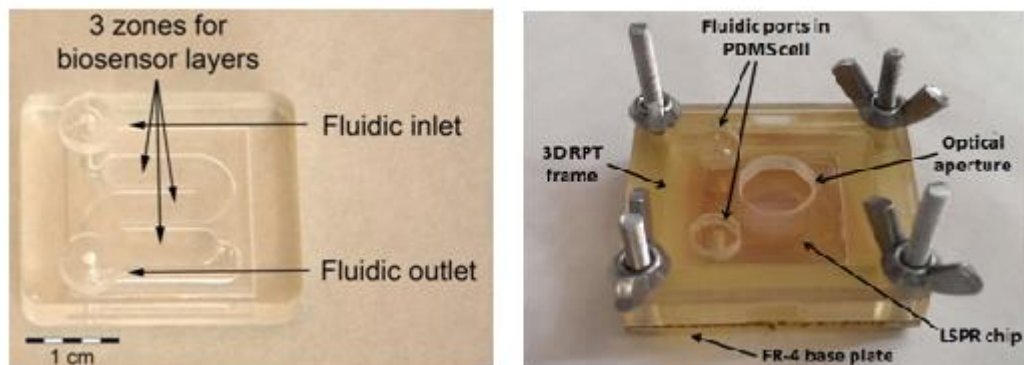
3.4 Mérő platform prototípus

A tanszéken korábban az SPRi eszköz számára elkészített mikrofluidikai cellák felhasználásával egy mérő platform prototípust készítettünk. Ezzel a mérő egységgel további méréseket lehet majd végezni, segítségével modellezni tudom majd egy biológiai érzékelő működését.

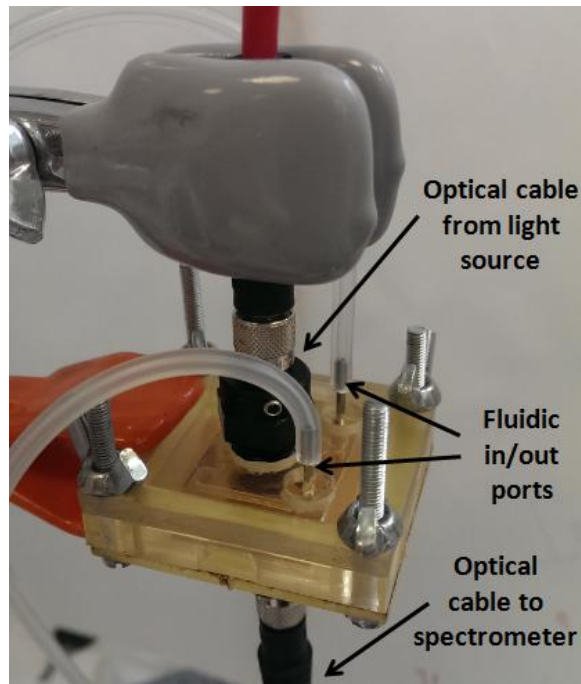
A platform tartalmaz egy PDMS (polidimetilsziloxán) alapú fluidikai mérő cellát, ahova az elkészült chipet lehet behelyezni, egy fluidikai be és kimenetet és egy be és kimenetet a spektrofotométer optikai kábelének. A fluidikai cella tartó kerete 3D nyomtatással készült egy Objet Geometries Eden 250 típusú nyomtatóval. A nyomtatáshoz használt alapanyag FullCure 720 típusú, míg a segédanyag FullCure 705 típusú volt. A nyers PDMS elkészítéséhez Sylgard 184 típusú kikeményítő anyagot adtunk Sylgrad 184 típusú szilikon elasztomerhez 1/10 m/m arányban. A PDMS fluidikai cella öntéséhez szintén 3D nyomtatott öntőformákat használtunk. A 33. ábrán, egy illusztráción látszik a mérési elrendezés.



33. ábra: Illusztráció az LSPR érzékelő mérési elrendezéséről

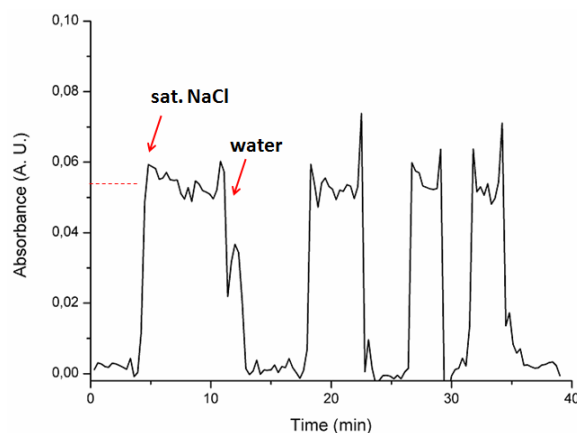


34. ábra: A polydimethylsiloxane (PDMS) mikrofluidikai cella, ami egy 3 dimenziós RPT technológiával készült formában lett kiöntve és az összeszerelt mérő cella prototípus látható



35. ábra: Az összeszerelt mérési elrendezés az optikai és fluidikai csatlakozásokkal

A 34. és 35. ábrákon látható az összeszerelt mérési elrendezés a fluidikai és optikai csatlakozásokkal. Az elrendezés teszteléséhez ismert törésmutatójú oldatokat változtattunk a cellában, miközben folyamatosan monitoroztuk a fényelnyelést. A vizsgálathoz a második méréssorozat optimálisnak ítélt, 3-as számú mintadarabját használtuk. Az elnyelési spektrum alapján a 600 nm-t választottuk rögzített mérési hullámhossznak, ezzel illusztrálva egy rögzített hullámhosszon mérő LSPR érzékelő működését. A változtatott oldatoknak (ioncserélt víz és telített NaCl oldat) ismert a törésmutatója (1.33 valamint 1.395). A törésmutató változás következtében tapasztalt elnyelés változás látható a 36. ábrán.



36. ábra: Bevezető mérés az összeszerelt mikrofluidikai cellában. Az abszorbancia érték változása ioncserélt víz és telített NaCl oldat változtatásával.

A bevezető mérés célja mindössze egy potenciális egy hullámhosszon mérő LSPR érzékelő működésének illusztrálása volt. A mérésen jól látható a cellában rekedt buborékok zavaró hatása. A cella és a mérési elrendezés tökéletesítése szintén folyamatban van.

4 Összefoglaló

A lokalizált felületi plazmon rezonancia jelenségét kihasználva, ígéretes lehetőséget mutatkozik arra, hogy a jövőben kompakt, kisméretű érzékelő eszközöket hozzunk létre. Üveg felületre porlasztott, majd hőkezelt arany nanorészecskék alkalmazása LSPR érzékelő elemeként, biztosíthatja egy olcsó és érzékeny bioérezkelő létrehozását. Munkám során a célom a porlasztás és hőkezelés technológiai paramétereinek optimalizálása volt a szenzorelem érzékenységének maximalizálása céljából. Az elkészített legjobb érzékelő chip érzékenysége 81nm/RIU volt 600 nm hullámhosszúságú gerjesztés mellett. Ezt a következő gyártási paraméterekkel sikerült elérni:

- kiindulási réteg vastagság: 15 nm
- hőkezelési hőmérséklet: 500 °C
- hőkezelési idő: 2 óra

Az elkészített mérő platform prototípussal lehetőség nyílik érzékelő tesztek végzésére és így élesben kipróbálni az elkészített chipet.

Fontosnak tartom kiemelni, hogy munkámból konzulensem két nemzetközi konferenciára is írtunk angol nyelvű cikkeket (International Synopsis for Design and Technology in Electronic Packaging 2013, valamint International Spring Seminar on Electronics Technology 2014). A cikkek címe „Investigation of Thermally Generated gold Nanoparticles with AFM”, illetve „Development of a localised surface plasmon resonance sensor based on gold nanoparticles” volt. A munka értékét jelzi, hogy a konferenciákon konzulensem által tartott előadások „Excellent poster award” (SIITME 2013), illetve „Best presentation award” (ISSE 2014) díjat nyertek.

Irodalomjegyzék

- [1] Gyurcsányi E.: Szenzorok az analitikai kémiában, Magyar Tudomány, 2002/12, 1614. o.
- [2] Gyurcsányi, E.: Új irányok a biomolekuláris felismerés detektálásában, Magyar Kémiai Folyóirat – Előadások , 111 évfolyam, 3. szám, 2005. szeptember, 138. o.
- [3] Csanády A., Kálmán E., Konczos G.,: Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába, ELTE Eötvös kiadó, 247.o.
- [4] Csanády A., Kálmán E., Konczos G.,: Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába, ELTE Eötvös kiadó, 32.o.
- [5] Dr.Mojzes I.,Molnár L., Nanotechnológia, Műegyetem kiadó, 2007
- [6] Csanády A., Kálmán E., Konczos G.,: Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába, ELTE Eötvös kiadó, 32.o
- [7] A. Serrano, O. Rodríguez de la Fuente, M. A. García : Extended and localized surface plasmons in annealed Au films on glass substrates, Journal of Applied Physics, Vol. 108, pp. 074303, 2010.
- [8] Matthew A. Cooper: Optical biosensors in drug discovery, Nature Reviews Drug discovery 1, 515-528, July 2002
- [9] Oncescu V., Mancuso M., Erickson D., Cholesterol testing on a smartphone, Lab Chip 759-763 o., 2014
- [10] Bushman B., Encyclopedia of Nanotechnology, Springer, 2132 o.
- [11] Mathieu L Juan, Maurizio Righini, Romain Quidant: Plasmon nano-optical tweezers, Nature Photonics 5, 349-356 o., 2011
- [12] M.H: Tu et al. 2014
- [13] N.Khlebtsov e. al. 2013
- [14] Nathan C Lindquist et al. 2012
- [15] W. Yuee et al. 2012
- [16] Bahrat Bushman, Handbook of Nanotechnology, Sringer, 334 o.

