

Vývoj substrátů pro spektroskopii založenou na povrchem zesíleném Ramanově rozptylu (SERS)

Karel Kouba¹

¹Katedra fyzikální elektroniky, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze, koubakar@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

Spektroskopie založená na povrchem zesíleném Ramanově rozptylu (SERS) je vysoce citlivá metoda pro určování chemického složení. Principem je využití substrátů ve formě tenkých metalo-dielektrických nanostrukturovaných vrstev. V těsné blízkosti povrchu kovu dochází k řádovému nárůstu intenzity EM pole a tím i k zesílení Ramanova rozptylu na molekulách, které se zde nacházejí. Pro praxi je klíčové vyvinout substráty s vysokým zesílením, dobrou reprodukovatelností a nízkými výrobními náklady. Za tímto účelem lze s výhodou využít metod samouspořádání dielektrických nanočástic. Uspořádaná pole nanočástic pak poslouží jako masky pro depozici kovu, který zprostředkovává zesílení.

Klíčová slova: SERS-aktivní substrát; samouspořádání; nanočástice; monovrstva; zlato.

Úvod

Ramanův rozptyl je druhem neelastického rozptylu světla, ke kterému dochází při interakci fotonu s molekulou. Část energie fotonu je předána molekule, která je tak za normálních podmínek excitována na vyšší vibrační energetickou hladinu. V takovém případě mluvíme o Stokesově Ramanově rozptylu. Při vyšší teplotě, kdy jsou molekuly na vyšších vibračních energetických hladinách, může být energie naopak předána od molekuly fotonu. Dojde tak k sestoupení molekuly na nižší vibrační hladinu a rozptýlený foton získá odpovídající energii. V tomto případě jev nazýváme anti-Stokesův Ramanův rozptyl. V obou případech lze z rozdílu energie, resp. vlnové délky mezi dopadajícím a rozptýleným zářením, určit na jakých molekulách nastal rozptyl, a tedy jaké je chemické složení vzorku. Toto je možné, neboť energetické rozdíly mezi vibračními hladinami jsou vysoce specifické pro dané vibrační módy příslušející různým molekulám.

Praktickou nevýhodou Ramanova rozptylu je to, že se jedná o velmi slabý jev. Typicky pouze jedna deseti-miliontina z intenzity excitačního záření odpovídá Ramanově rozptylu. Možností, jak zvýšit intenzitu rozptylu je umístění analytu na substrát, jehož povrch tvoří kovová nanostruktura. Jestliže jsou charakteristické rozměry a morfologie nanostruktury vhodně zvoleny, může dojít k řádovému nárůstu intenzity rozptýleného záření na molekulách, které se nacházejí v těsné blízkosti povrchu kovu. Tento jev se nazývá povrchem zesílený Ramanův rozptyl (SERS).

Teoretické vysvětlení původu zesílení spoléhá na dva hlavní mechanismy. Prvním je elektromagnetický mechanismus, který vysvětluje zesílení Ramanova rozptylu jako důsledek zesílení intenzity elektromagnetického pole v místě molekuly díky přítomnosti kovové nanostruktury. Kovová nanostruktura zároveň slouží jako nano-anténa, která zesiluje i rozptylové záření pocházející od molekuly [1], [2]. Typickým příkladem nanostruktury používané pro SERS je monovrstva kovových nanočástic na povrchu dielektrické podložky. Pro dosažení maximálního zesílení je třeba vhodně zvolit rozměry nanočástic. Příliš velké částice umožní excitaci vyšších multipolárních módů, u kterých pole rychle ubývá se vzdáleností a projevují se zde vyšší ztráty. U příliš malých částic zase dochází k poklesu efektivní vodivosti. Maximálního zesílení pole je zpravidla dosaženo v místech s nejvyšší prostorovou křivostí nanostruktury, zejména pak v úzkých mezerách mezi jednotlivými nanočásticemi. Nejdůležitější podmínkou je však, aby molekuly analytu byly v co největší blízkosti (řádově jednotek nanometrů) povrchu kovu. Druhým

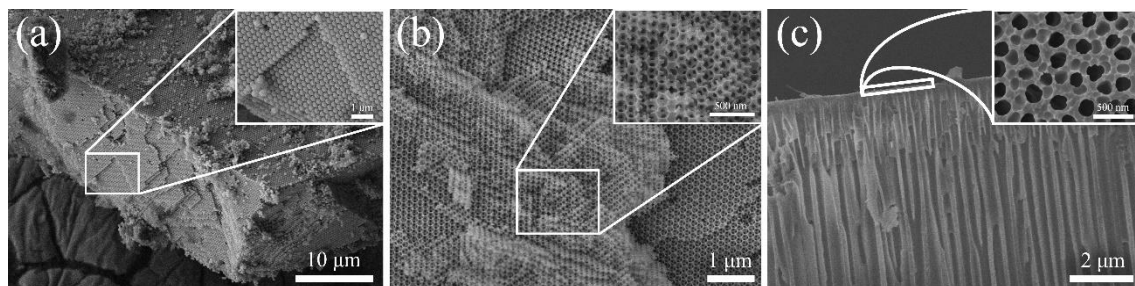
hlavním mechanismem vysvětlujícím zesílení je chemický mechanismus. Zde je vyžadováno, aby molekula byla přímo chemicky navázaná na povrchu kovové nanostruktury. Takto může vzniknout komplex s přenosem náboje (tzv. CT-komplex) s výrazně pozměněnou polarizovatelností oproti původní molekule před tím, než došlo k chemisorpci na kov. Pokud dojde k nárůstu polarizovatelnosti, dojde i ke zvýšení účinného průřezu Ramanova rozptylu. Velikost chemického zesílení signálu se odhaduje řádově na $10 - 10^3$ zatímco elektromagnetické zesílení signálu může dosahovat až 10^{10} . [1]

Materiály a metody

Hlavními požadavky, které klademe na SERS substráty jsou:

- Vysoké zesílení v širokém spektrálním rozsahu
- Vysoká prostorová homogenita zesílení
- Časová stálost parametrů
- Dobrá reprodukovatelnost
- Vysoká termální stabilita
- Vysoká chemická stabilita
- Nízký signál pozadí
- Nenáročná příprava a nízká výrobní cena

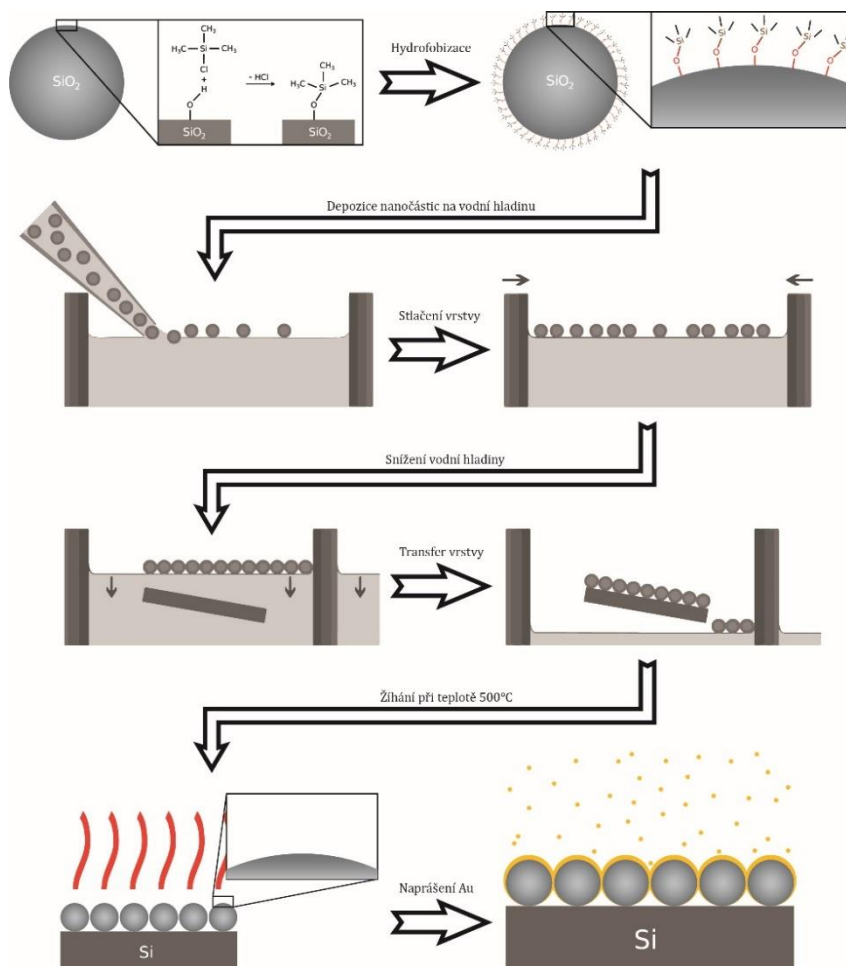
Jako jedna z ideálních kombinací materiálů, které splňují uvedené požadavky, se jeví oxid křemičitý a zlato. Zlato umožňuje excitaci silných plazmonových rezonancí ve viditelném a blízkém infračerveném spektru a zároveň je jeho velkou výhodou chemická inertnost. Oxid křemičitý je také vysoce chemicky inertní, termálně stabilní a nevytváří silný signál pozadí. Funkcí SiO_2 je vytvoření podpůrné struktury, či masky pro depozici Au. Zlato může být deponováno například naprašováním, galvanicky, nebo jinými metodami. Příklad několika takových struktur je na Obr. 1.



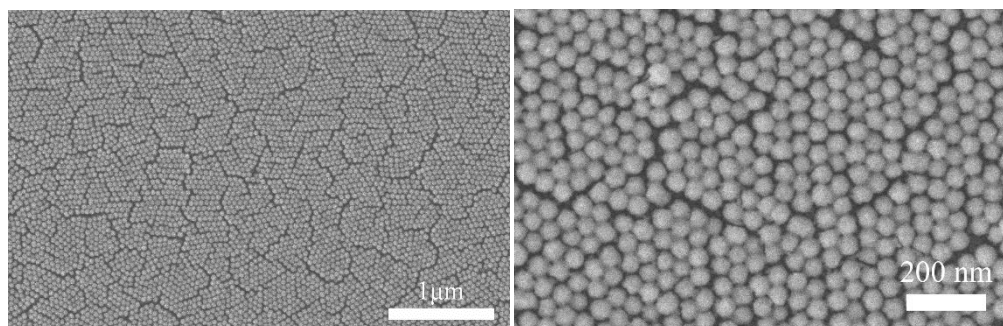
Obr. 1. SEM Snímky různých struktur použitelných jako šablony pro přípravu SERS substrátů (a) opál tvořený polystyrenovými mikrosférami (b) SiO_2 inverzní opál (c) porézní Al_2O_3 . [3]

V rámci této práce jsme se zaměřili na přípravu SERS substrátů typu MFON (Metal Film Over Nanosphere) založených na SiO_2 a Au. Jde o snadno připravitelné substráty, získané depozicí tenké vrstvy zlata na povrch těsně uspořádané vrstvy nanosfér na rovinné podložce. Postup přípravy substrátů je zachycen na Obr. 2. Prvním krokem byla hydrofobizace komerčně dostupných SiO_2 nanočástic pomocí trimethylchlorosilanu (TMSC). Druhým krokem byla jejich depozice na vodní hladinu v Petriho misce. Díky hydrofobizaci provedené v prvním kroku se nyní nanočástice udržely na hladině a nepotopily se přesto, že jejich hustota je vyšší než hustota vody. Dalším krokem bylo stlačení nanočástic do těsně uspořádané monovrstvy. Poté následovalo snížení úrovně vodní hladiny a transfer na křemíkové podložky předem připravené pod hladinou. Aby byly odstraněny hydrofobizační obaly, které by jinak mohly vytvářet nežádoucí píky při

spektrálních měřeních, byly substráty dále žháný při teplotě 500°C po dobu dvou hodin za přístupu vzduchu. Pro vytvoření SERS aktivní vrstvy bylo v posledním kroku na substrát deponováno 20 nm Au pomocí magnetronového naprašování s využitím naprašovačky Cressington 208HR. Pro transfer substrátu mezi aparaturami nebylo používáno žádné ochranné atmosféry. Detailní pohled na povrch připraveného substrátu je na Obr. 3.



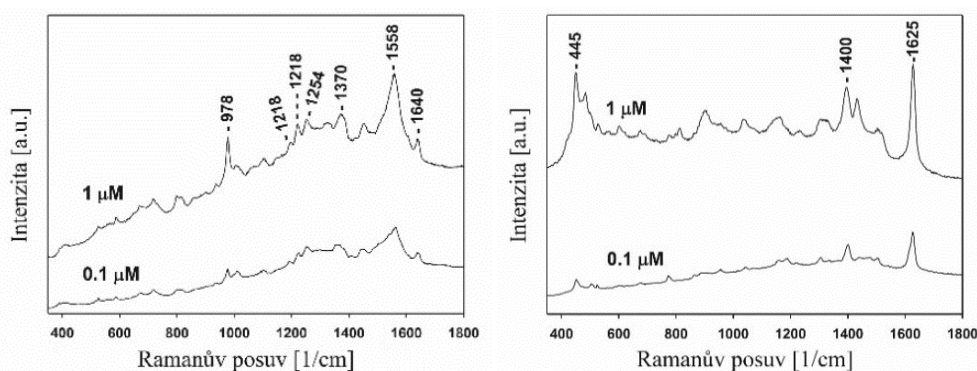
Obr. 2. Jednotlivé kroky postupu přípravy SERS aktivního substrátu typu MFON na bázi SiO₂ nanočástic a zlata. [4]



Obr. 3. SEM snímky povrchu SERS aktivního substrátu typu MFON tvořeného monovrstvou SiO₂ nanosfér o průměru 50 nm s naprašovanou vrstvou zlata o tloušťce 20 nm.

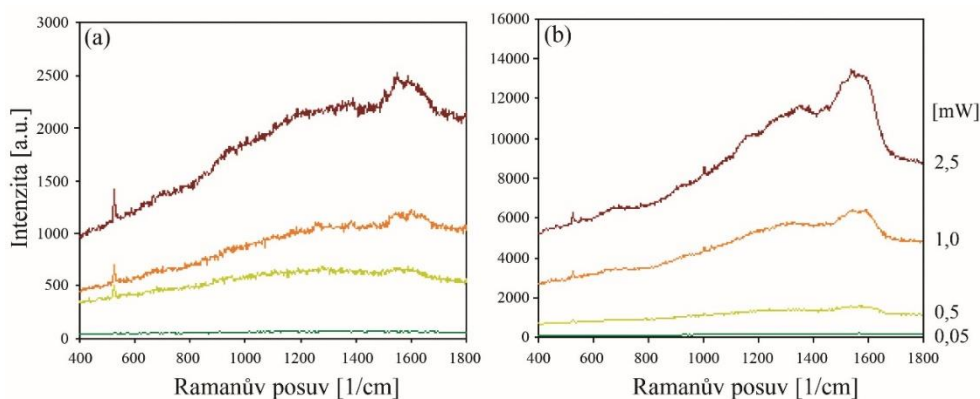
Výsledky

Aktivita, citlivost a termální stabilita připravených substrátů byla ověřena spektroskopickým měřením s několika analyty a při různých koncentracích. Měření byla provedena na Ramanově mikrospektrometru LabRam HR800 vybaveném CCD detektorem chlazeným kapalným dusíkem. Jako excitační zdroj byl použit He-Ne laser s vlnovou délkou 632,8 nm. Svazek byl zaostřen na povrch substrátu do stopy o průměru přibližně 1,2 μm pomocí objektivu 100 \times (NA = 0,9). Doba pro akumulaci spekter byla 60 sekund. Na Obr. 4 jsou zachycena spektra naměřená na dvou biologicky významných látkách a sice na kationickém porfyrinu 5,10,15,20-tetrakis(1-methyl-4-pyridyl)porfyrin se zkráceným označením TMPyP a na barvivo methylenová modř, zkráceně MB.



Obr. 4. SERS spektra naměřená na připravených MFON substrátech s dvěma různými analyty (a) TMPyP (b) MB. [4]

Pro ověření termální stability substrátů byla provedena měření při různých výkonech laseru s připravenými MFON substráty a pro srovnání také s obdobnými substráty, kde byly místo SiO_2 nanočástic použity polystyrenové (PS) mikrosféry o průměru 107 nm. Naměřená spektra pro substráty bez analytu jsou na Obr. 5.



Obr. 5. Spektra naměřená na MFON substrátech bez analytu (a) 50 nm SiO_2 nanosféry pokryté 20 nm Au (b) 107 nm PS mikrosféry pokryté 20 nm Au pro 4 různé výkony svazku. [4]

Závěr

Byla vyvinuta metoda pro přípravu SERS aktivních substrátů typu MFON na bázi sférických nanočástic z oxidu křemičitého o průměru 50 nm a zlata deponovaného ve formě 20 nm silné vrstvy pomocí magnetronového naprašování. Citlivost a termální stabilita substrátů byla ověřena provedením spektroskopických měření. Měření s analyty TMPyP a MB ukázala vysokou citlivost připravených substrátů. Měření se substráty bez analytu ukázalo na dobrou termální stabilitu a nízký signál pozadí. Ve srovnání s obdobným substrátem na bázi PS mikrosfér byl signál pozadí u substrátu na bázi SiO₂ až pětikrát slabší a zároveň se u něj v takové míře nevyskytovala široká spektrální maxima okolo 1200 – 1700 cm⁻¹ odpovídající uhlíkové sp² fázi. Ta v případě substrátu na bázi PS mikrosfér pravděpodobně vznikala při vyšších intenzitách laseru termálním rozkladem polystyrenu.

Reference

- [1] RU, E. L., ETCHEGOIN, P. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects. Boston: *Elsevier*, 2009.
- [2] T. V. Shahbazyan, M. I. Stockman. Plasmonics: Theory and Applications. *Springer Netherlands*, 2013.
- [3] KOUBA, K. Vývoj aktivních substrátů pro spektroskopii založenou na povrchem zesíleném Ramanově rozptylu. Studie k dizertační práci, KFE FJFI ČVUT, 2020.
- [4] KOUBA, K., PROŠKA, J., PROCHÁZKA, M. Gold Film over SiO₂ Nanospheres—New Thermally Resistant Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Spectroscopy. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Grantové agentury České republiky (č. 18-10897S), granty SGS 161-1611311D000, 161-1611617D000 a 161-1611916D000 a projektem CAAS CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000778 (podprogram LASE).