

## Makroskopische, plasmonische Substrate für sensitive oberflächen-verstärkte Raman-Spektroskopie

Moritz Tebbe, Nicolas Pazos-Perez\* und Andreas Fery\*

Physikalische Chemie II, Universität Bayreuth

### Einleitung

Die Detektion und Identifikation von sehr niedrigen Molekülkonzentrationen ist eine zentrale Herausforderung in verschiedenen Anwendungsbereichen. Insbesondere Sensoren für die Detektion von toxischen Verbindungen sind von großem Interesse für industrielle Anwendungen. Oberflächen-verstärkte Raman-Spektroskopie (SERS) ist eine etablierte spektroskopische Methode, die es erlaubt auch noch geringste Verbindungsmengen nachzuweisen. Die Methode beruht auf der klassischen Raman-Spektroskopie in Kombination mit einem Substrat, das in der Lage ist einfallendes Licht stark zu verstärken und so das Molekül anzuregen. In den letzten Jahren haben verschiedene Arbeitsgruppen makroskopische Anordnungen von plasmonischen Partikeln genutzt, um sehr effiziente und homogene Substrate für die oberflächen-verstärkte Raman-Spektroskopie zu erzeugen. Diese Substrate nutzen zum einen den Effekt der Feldverstärkung zwischen elektromagnetisch koppelnden metallischen Nanopartikeln und zum anderen die Möglichkeit großflächige homogene Substrate über Selbstanordnungstechniken kostengünstig herzustellen. In unserer [Publikation](#) aus dem Juni 2013 in der Zeitschrift *Angewandte Chemie Internationale Edition* stellen wir ein neuartiges Verfahren vor, das auf der großflächigen Anordnung von Gold-Nanopartikeln in regelmäßige pyramidale Strukturen basiert. Mit dieser Technik ist es möglich homogene Substrate mit einer hohen Feldverstärkung zu erzeugen, die sich in der Kombination mit einem speziellen Ankermolekül als Plattform für die Detektion von Kohlenmonoxid-Molekülen mit Konzentrationen unterhalb von 20 ppm eignet.

### Herstellung der Substrate

Die Methode zur Herstellung von pyramidal angeordneten Nanopartikeln ist in Abbildung 1 (A) schematisch gezeigt. Im ersten Schritt wurden periodisch angeordnete, invertierte Pyramidenstrukturen auf p-dotierten Silizium-Substraten erzeugt. Dies wurde mittels di-

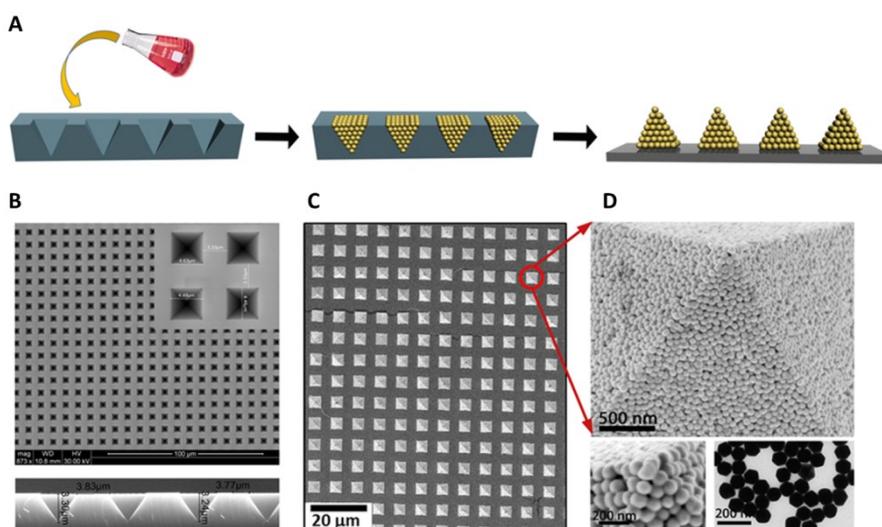


Abb. 1: (A) Schematische Darstellung der Herstellung von pyramidal angeordneten Nanopartikeln. (B) REM Aufnahme von leeren, inversen pyramidalen Strukturen hergestellt mittels Lithographie. (C) REM Bild des makroskopischen plasmonischen Films nach dem Druck auf Silikon-Kautschuk. (D) Hochaufgelöstes REM-Bild einer Pyramide bestehend aus Gold-Nanopartikeln und TEM-Bild der Gold-Nanopartikel Bausteine. Übernommen von Referenz: Alba, M. et al.; *Angewandte Chemie Internationale Edition* 2013, 52 (25), 6459-6463.

rekter Laser-Lithographie und einem anschließendem Ätz-Schritt erreicht. So konnten abhängig von der Ätzzeit Pyramiden mit Dimensionen von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  hergestellt werden (Abbildung 1(B)). Nach einem Reinigungsschritt mit Sauerstoff-Plasma wurden die Formen mit einer hochkonzentrierten Goldnanopartikel-Lösung überschichtet.

Durch kontrollierte Trocknung in einer Feuchtigkeitskammer konnte eine kristalline Struktur, bestehend aus dicht gepackten, regelmäßig angeordneten monodispersen plasmonischen Nanopartikeln, durch Selbstanordnung erzeugt werden (Abbildung 1(C-D)). Der zugrundeliegende Anordnungsmechanismus basiert auf dem positiv geladenen, organischen Tensidmolekül CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid). Die getrockneten kristallinen Strukturen wurden auf verschiedene Substrate übertragen, unter anderem auf Glas, Silizium und doppelseitiges Klebeband. Als interessantestes Substrat wurde Silikonkautschuk identifiziert, da dies

universell einsetzbar ist. Die hergestellten plasmonischen Substrate haben makroskopische Ausdehnungen und bestehen aus Pyramiden mit Dimensionen von 4,5  $\mu\text{m}$  Kantenlänge und 8  $\mu\text{m}$  Periodizität. Diese Größe erlaubt es, die Strukturen mit einem klassischen optischen Mikroskop zu untersuchen und ermöglicht eine detaillierte Charakterisierung der lokalen optischen Verstärkungseigenschaften der Strukturelemente.

### SERS Messungen

Um die optischen Eigenschaften der hergestellten Substrate zu untersuchen, wurden UV/Vis-Spektren der angeordneten Nanopartikel mit Nanopartikeln in Lösung verglichen (Abbildung 2(A)). Es zeigte sich, dass die Filme aus dichtgepackten Gold-Nanopartikeln verglichen mit den Partikeln in Lösung eine deutlich rot-verschobene Plasmonenresonanz aufweisen. Unter Zuhilfenahme von Simulationen kann daher von einem koppelnden System ausgegangen werden. Des Weiteren zeigte sich in Simula-

tionen, dass das elektromagnetische Nahfeld an den Spitzen der Pyramiden stark gebündelt und daher stark verstärkt wurde. Um die Feldverstärkung und somit die Sensoreigenschaften zu untersuchen wurde ein etabliertes Referenzmolekül, 1-Naphthalenthio, verwendet. Dieses bindet kovalent an die Goldoberfläche und bildet dort eine Monolage. Außerdem eignet es sich aufgrund seiner charakteristischen Raman-Signale (Abbildung 2(B)) zur Untersuchung der Signalintensitäten. Vergleicht man die orts aufgelöste relative Feldverstärkung an der Substratoberfläche, indem man die Intensitätsverteilung mit Hilfe eines hochauflösenden konfokalen Raman-Mikroskops bei einer charakteristischen Wellenzahl misst, erkennt man eine starke Intensitätsverstärkung an den Pyramidenspitzen (Abbildung 2(C), rot = hohe Intensität). Bei genauerer Untersuchung zeigt sich, dass die Intensität hier um den Faktor 100 vergrößert ist, relativ zu einer ebenen Gold-Nanopartikellage, die sich zwischen den pyramidalen Kristallen befindet (Abbildung 2(D)).

#### Kohlenmonoxid-Detektion

Für SERS Anwendungen ist neben der hohen Feldverstärkung ein weiterer wesentlicher Punkt zu beachten. Da die hohen Verstärkungsfaktoren nur in großer Nähe zur Oberfläche wirken, muss das zu unter-

suchende Molekül nah an die Oberfläche gebracht werden, um mit dem Feld wechselwirken zu können. Neben dieser Voraussetzung ist es außerdem von Interesse ein Substrat herzustellen, das reversible Verknüpfung mit dem zu untersuchenden Molekül eingeht, um mehrere Messungen hintereinander durchführen zu können. Im Falle von einfachen Molekülen, die keine Ankergruppe besitzen, müssen beide Funktionen ebenfalls von dem Substrat übernommen werden. Um diese Anforderungen zu erfüllen, wurde ein spezielles Molekül entwickelt und synthetisiert. Dieses Molekül kann mit Hilfe einer Thiol-Funktion an die Goldoberfläche verankert werden und eine Monolage bilden. Außerdem besitzt es, basierend auf einem Eisen-Porphyrin Komplex (TDPP), die Fähigkeit, das giftige Gas Kohlenmonoxid aus der umgebenden Atmosphäre reversibel zu binden und nah an die Oberfläche der Gold-Struktur zu bringen (Abbildung 3). Hier kann es aufgrund der hohen Feldverstärkung an den Pyramidenspitzen mittels SERS detektiert, bzw. analysiert werden. Verfolgt man das konzentrationsabhängige Intensitätsverhalten, bei einer für diesen Kohlenstoffmonoxid-Komplex charakte-

ristischen Wellenzahl (Abbildung 3(A)), kann eine lineare Abhängigkeit der Intensität von der Konzentration des zu analysierenden Moleküls gemessen werden (Abbildung 3(B)). Dies beweist die hohe Sensitivität des Sensors, die unterhalb eines Grenzwertes von 20 ppm und daher unter dem kritischen Schwellenwert für physiologische Vergiftungserscheinungen liegt. Es zeigt sich außerdem, dass der Sensor zeitabhängig (Abbildung 3(C)) und reversibel (Abbildung 3(D)) geschaltet werden kann, wenn die Oberfläche zyklisch mit Luft bzw. Kohlenmonoxid gespült wird.

Die Kombination aus der hohen Feldverstärkung und der reversiblen Bindung von Kohlenmonoxid ergibt einen hochsensiblen, wirtschaftlichen Sensor für geringste Konzentrationen, der sich hervorragend für tragbare optische Sensor-Systeme eignet und somit großes Potential für eine Anwendung in der Industrie hat.

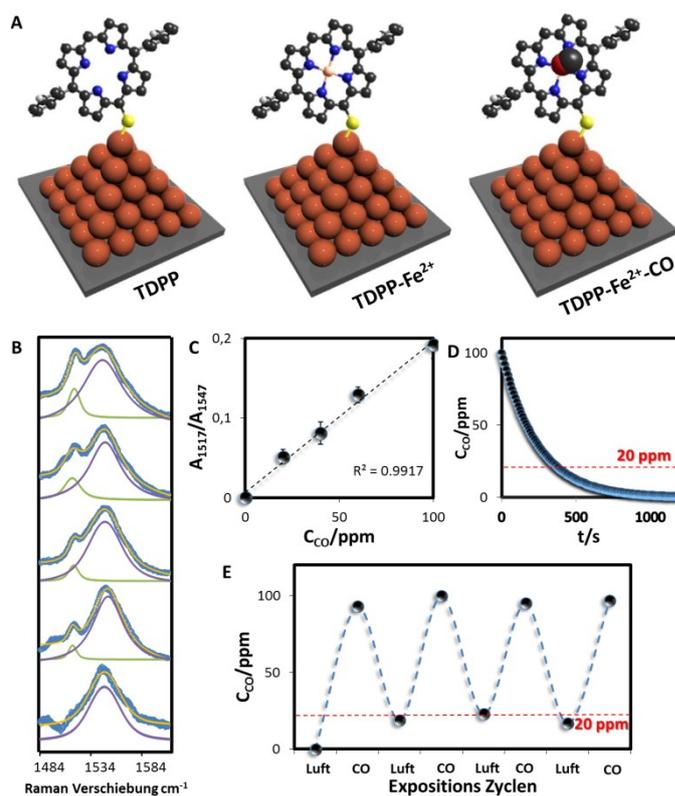


Abb. 3: (A) Schematische Abbildung des Kohlenmonoxid-sensors bestehend aus dem plasmonischen Film und einem Eisen-Porphyrin (TDPP) Verbindung. (B) Normierte Dekonvolution der Streckschwingungen des Pyrrolrings. Experimentelle Spektren (blau) mit von unten nach oben zunehmender Kohlenmonoxidkonzentration. (C) Linearer Plot der Fläche unter der Kurve aufgetragen gegen die Kohlen-monoxidkonzentration. (D) Signalabfall aufgrund des Austausches von Kohlenmonoxid gegen Sauerstoff. (E) Cyclische Schaltung des Sensors durch mehrmaligen Austausch von Kohlenmonoxid gegen Luft. Mit Änderungen übernommen von Referenz: Alba, M. et al.; *Angewandte Chemie International Edition* 2013, 52 (25), 6459-6463.

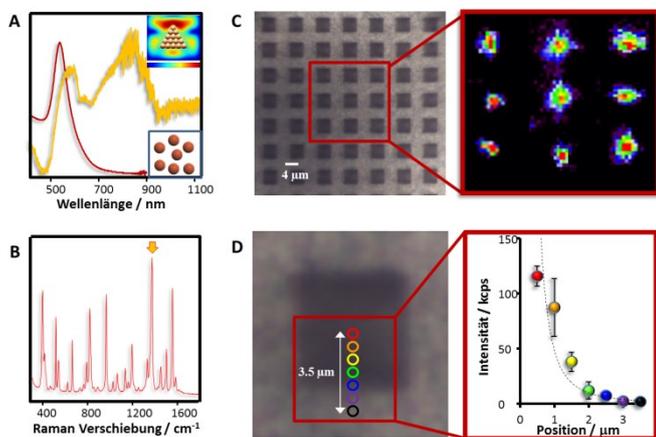


Abb. 2: (A) Normiertes UV/Vis Spektrum der Goldpartikel in Lösung (rot) und als Pyramiden angeordnet (gelb). Der Einschub zeigt eine simulierte Verteilung des elektrischen Nahfeldes an der Pyramidenspitze. (B) Repräsentatives SERS Spektrum von 1-Naphthalenthio gemessen auf der Substratoberfläche der Goldpyramiden. (C) Optisches Bild und orts aufgelöste SERS Messungen bei einer fixierten Wellenzahl (Pfeil in (B)). Die Signalstärke steigt zur Pyramidenspitze an und zeigt hier die größte Intensität. (D) Optisches Bild einer einzelnen Pyramide und orts aufgelöste Intensitätsverteilung an verschiedenen Positionen der Pyramide. Alle Spektren wurden aufgenommen mit einem hochauflösenden konfokalen Raman-Mikroskop (Wellenlänge: 785 nm, Aufnahmezeit: 10 ms, Leistung auf der Probe: 10  $\mu$ W, Auflösung: 500 nm). Mit Änderungen übernommen von Referenz: Alba, M. et al.; *Angewandte Chemie International Edition* 2013, 52 (25), 6459-6463.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt von dem Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2011-23167, TEC2012-34397, dem Consolider Hope CSD2007-00007) der Generalitat de Catalunya (2009-SGR-549), der Xunta de Galicia (INBIOMED-Feder "unha maneira de facer Europa", Parga Pondal contract to B.V.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 840, TP B5 und dem European Research Council (ERC-2012-StG 306686 METAMECH und FP7/2008 Metachem 228762-2).

## Patent

"Procedimiento para la fabricación de supercristales coloidales con campos electromagnéticos altamente localizados y su utilización para la detección y monitorización de analitos.", P26763ES00-27032013, Spain, **2013**.

## Referenzen

1. Pazos-Perez, N.; Ni, W. H.; Schweikart, A.; Alvarez-Puebla, R. A.; Fery, A.; Liz-Marzan, L. M., *Highly uniform SERS substrates formed by wrinkle-confined drying of gold colloids*. *Chemical Science* **2010**, 1 (2), 174-178;

2. Schweikart, A.; Pazos-Perez, N.; Alvarez-Puebla, R. A.; Fery, A., *Controlling inter-nanoparticle coupling by wrinkle-assisted assembly*. *Soft Matter* **2011**, 7 (9), 4093-4100;
3. Mueller, M.; Tebbe, M.; Andreeva, D. V.; Karg, M.; Alvarez Puebla, R. A.; Pazos Perez, N.; Fery, A., *Large-Area Organization of pNIPAM-Coated Nanostars as SERS Plat-forms for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Sensing in Gas Phase*. *Langmuir* **2012**, 28 (24), 9168-9173
4. Alba, M.; Pazos-Perez, N.; Vaz, B.; Formentin, P.; Tebbe, M.; Correa-Duarte, M. A.; Granero, P.; Ferré-Borrull, J.; Alvarez, R.; Pallares, J.; Fery, A.; de Lera, A. R.; Marsal, L. F.; Alvarez-Puebla, R. A., *Macroscale Plasmonic Substrates for Highly Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering*. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52 (25), 6459-6463.

## Weiterführende Links

[Universität Bayreuth, Physikalische Chemie II](#)

Wiley Online Library:

[Macroscale Plasmonic Substrates for Highly Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering](#)