

# PŘÍPRAVA SERS-AKTIVNÍCH MĚDĚNÝCH SUBSTRÁTŮ KATODICKOU REDUKCÍ A VYHODNOCENÍ JEJICH STRUKTURY POMOCÍ MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL

ALŽBĚTA KOKAISLOVÁ<sup>a\*</sup>, SOŇA  
BRÁZDOVÁ<sup>a</sup>, VADYM PROKOPEC<sup>a</sup>,  
MARTIN ČLUPEK<sup>a</sup>, JITKA ČEJKOVÁ<sup>b</sup>  
a PAVEL MATĚJKA<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ústav analytické chemie, <sup>b</sup> Ústav chemického inženýrství,  
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická  
5, 166 28 Praha 6  
alzbeta.kokaislova@seznam.cz

Došlo 3.7.08, přijato 2.12.08.

Klíčová slova: spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu, měděný SERS-aktivní substrát, samoskladná monovrstva, mikroskopie atomárních sil

## Úvod

Spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (angl. surface enhanced Raman scattering – SERS spectroscopy) je analytická metoda využívající zvýšení intenzity signálů Ramanova rozptylu při interakci elektromagnetického záření s molekulami, které se nacházejí v blízkosti nanostrukturovaného povrchu některých kovů. Citlivost této metody je dostatečná pro studium filmů a monovrstev organických látek vázaných na površích kovů.

Mechanismus SERS-efektu nebyl dosud plně objasněn. S vysokou pravděpodobností jde o kombinaci elektromagnetického a chemického (molekulárně-rezonančního) zesílení, přičemž elektromagnetické zesílení má na celkovém zesílení větší podíl<sup>1</sup>.

Pro dosažení optimálního zesílení signálu je podstatné, aby povrch kovového substrátu byl nanostrukturní. Pro přípravu těchto povrchů lze použít mnoho různých postupů, např. vakuové napaření nebo naprášení jemných částic kovů na mikrostrukturovaný povrch z vhodného materiálu (křemík) nebo elektrochemické metody, jako cyklická voltametrie (angl. oxidation-reduction cycles – ORC)<sup>2</sup>, nebo vytvoření nanostrukturovaného kovového povlaku na

hladkém kovovém povrchu katodickou redukcí kovu z lázně vhodného složení při vhodném proudu<sup>3</sup>.

Míra zesílení signálu se u různých kovů, které tvoří povrch SERS-aktivního substrátu, liší. Nejintenzivnějšího zesílení je dosaženo, pokud je frekvence oscilací elektronů v povrchu kovu blízká frekvenci excitačního laserového záření. Pro excitační záření ve viditelné a blízké infračervené oblasti je tato podmínka nejlépe splněna u substrátů, jejichž povrch je připraven ze zlata, stříbra<sup>4</sup> nebo mědi<sup>5</sup>.

Pro ověření SERS-aktivity je na povrch kovového substrátu nanesen modelový analyt. U zlatých, stříbrných a měděných substrátů jsou nejčastěji používány sloučeniny, jejichž molekuly obsahují thioskupiny –SH. Tyto látky se váží ke kovovému povrchu prostřednictvím kovalentní vazby síra-kov. Na povrchu kovu tak může vzniknout tzv. samoskladná monovrstva analytu (angl. self-assembled monolayer – SAM)<sup>6</sup>. Modelovými analyty mohou být i sloučeniny, které ve svých molekulách obsahují primární, sekundární nebo terciární aminoskupiny (–NH<sub>2</sub>, –NH–, >N–). Pokud je kovový substrát SERS aktivní, je možné detegovat sloučeninu tvořící monovrstvu pomocí Ramanovy spektroskopie.

Aby bylo možné vyhodnotit závislost míry zesílení Ramanova signálu na strukturálních parametrech povrchu SERS-aktivního substrátu, je třeba vyhodnotit jeho povrch v nanoměřítku. Pro tento účel je velmi vhodná mikroskopie atomárních sil (angl. atomic-force microscopy – AFM), jejíž předností je možnost získat trojrozměrný obraz povrchu až s atomárním rozlišením v reálném čase bez speciálních úprav vzorku a následně vyhodnotit jeho průměrnou drsnost.

## Experimentální část

### Použité chemikálie

Při experimentech byly použity tyto chemikálie: pentahydrát síranu měďnatého p. a. (Penta), kyselina sírová 97% p. a. (Penta), peroxid vodíku 30% p. a. (Penta), methanol p. a. (Penta), kyselina 16-merkaptohexadekanová min. 90% (Sigma–Aldrich), 4-aminothiofenol 90–95% (Fluka), vodný roztok amoniaku 25% p. a. (Penta), hydroxid sodný p. a. (Penta), platinové terčičky (Safina), práškový oxid hlinitý (Sigma–Aldrich), práškový uhličitán vápenatý (Penta). Dále byla použita redestilovaná voda a měděný plech.

### Příprava SERS-aktivních měděných substrátů katodickou redukcí

Byly testovány různé způsoby přípravy SERS-aktivních měděných substrátů. Jako podklad pro SERS-

\* Alžběta Kokaislová se s touto prací úspěšně zúčastnila soutěže O cenu firmy Merck 2008.

aktivní měděný povrch byl při všech experimentech použit platinový terčík (průměr 10 mm, tloušťka 2 mm). Před každým experimentem byl povrch terčíku zbaven předchozí kovové vrstvy pomocí metalografického papíru a následně vyleštěn práškovým oxidem hlinitým a uhlíčanem vápenatým. Pro odstranění zbytků brusných materiálů a případných stop analytu naneseného při předchozím experimentu byl terčík na přibližně 30 min ponořen do směsi 97% kyseliny sírové a 30% peroxidu vodíku v poměru 3:1 v/v. Poté byl důkladně opláchnut redestilovanou vodou.

V aparatuře pro přípravu měděných povrchů byl jako zdroj proudu použit stabilizovaný zdroj Tesla, procházející proud byl měřen digitálním ampérmetrem. Platinový terčík byl připojen k zápornému pólu zdroje, ke kladnému pólu byla připojena elektroda z měděného plechu. Obě elektrody byly vloženy do elektrolytu, který sloužil jako elektrochemická lázeň.

Při experimentech byly střídavě používány dvě lázně

různého složení: lázeň č. 1 byla připravena rozpuštěním 25 g pentahydrátu síranu měďnatého ve 100 ml redestilované vody a okyselením vzniklého roztoku 2,5 ml 97% kyseliny sírové, lázeň č. 2 byla připravena smísením roztoku 12,5 g pentahydrátu síranu měďnatého v 50 ml redestilované vody s roztokem 4 g hydroxidu sodného ve 100 ml redestilované vody a rozpuštěním vzniklé sraženiny v 25% vodném roztoku amoniaku.

Při použití lázně č. 1 bylo vystřídáno několik sekvencí proudových hustot, při použití lázně č. 2 byla aplikována pouze jedna sekvence proudových hustot (tab. I).

Po ukončení pokovování byly povrchy připravené z lázně č. 1 opláchnuty redestilovanou vodou a methanolem, povrchy připravené z lázně č. 2 byly opláchnuty zředěnou kyselinou sírovou (97% kys. sírová + redestilovaná voda, 1:4 v/v) a poté rovněž redestilovanou vodou a methanolem.

#### Depozice modelových analytů na povrch připravených měděných substrátů

Jako modelové analyty byly použity dvě různé sloučeniny obsahující thioskupinu: kyselina 16-merkaptohexadekanová (16-MHDA) a 4-aminothiofenol (4-ABT). Depozice analytu na povrch substrátu byla provedena vložením substrátu do roztoku 1 mg 4-ABT nebo 1,5 mg 16-MHDA vždy ve 4 ml metanolu a ponecháním ve tmě, a to nejméně po dobu 24 h.

Po vyjmutí z roztoku byl povrch substrátu vysušen proudem plynného dusíku. Předpokládalo se, že na povrchu vznikl film tvořený molekulami analytu. Pro zjištění přítomnosti monovrstvy analytu byly povrchy některých substrátů opláchnuty proudem methanolu, aby byly z povrchu odstraněny molekuly analytu, které nebyly k povrchu vázány kovalentní vazbou. Po opláchnutí byl povrch substrátu vysušen proudem plynného dusíku.

#### Měření Ramanových spekter na povrchích měděných substrátů

Ramanova spektra byla měřena na disperzním spektrometru LabRam (Dilor Jobin–Yvon, Francie) vybaveném externím argonovým laserem pro excitační vlnovou délku 488 nm, interním helium-neonovým laserem pro excitační vlnovou délku 633 nm, CCD detektorem a softwarem LabSpec pro záznam naměřených spekter. Použité spektrální rozlišení bylo  $2\text{ cm}^{-1}$ .

#### Mikroskopie atomárních sil

Morfologie povrchu připravených substrátů byla studována mikroskopem atomárních sil Ntegra (NT-MDT, Rusko). K vyhodnocení průměrné drsnosti byl použit software Nova 1.0.26. (NT-MDT, Rusko).

Tabulka I  
Postupy přípravy SERS-aktivních měděných povrchů katodickou redukcí

Postup č.	Lázeň č.	Proud [mA]	Čas [min]
1	1	2	10
		5	40
		10	10
		20	14
		25	5
2	1	5	20
		10	15
		20	10
		25	5
3	1	5	3
		10	3
		15	3
		20	30
4	1	5	3
		10	3
		15	3
		20	3
		25	30
5	2	10	2
		20	2
		30	2
		40	2
		50	2
		60	2
		70	30

## Výsledky a diskuse

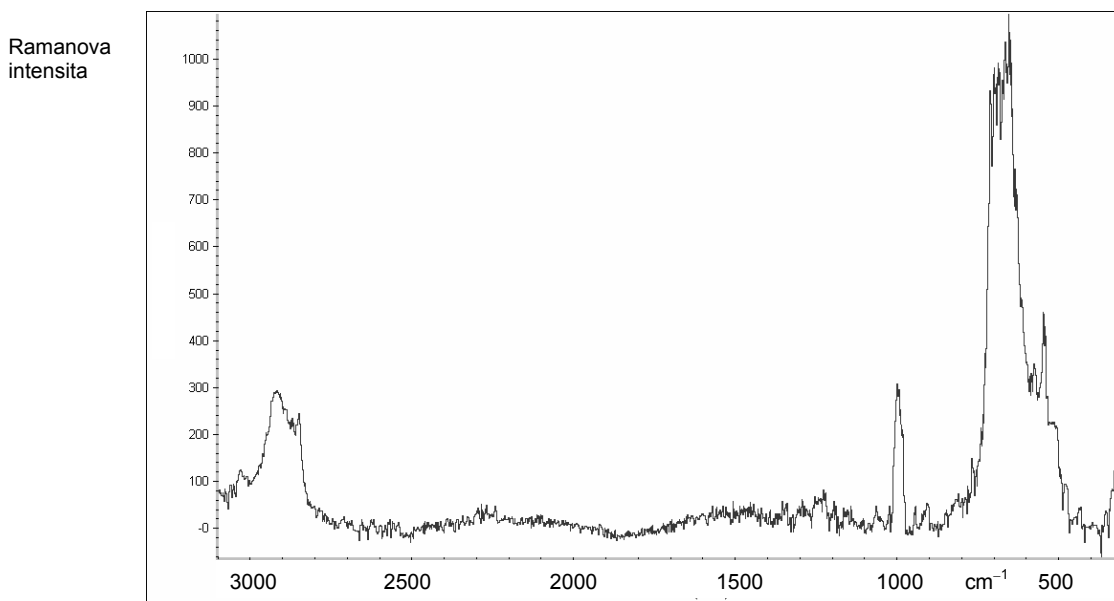
### Ramanova spektra

Ramanovou spektroskopii byly na měděných površích detegovány 16-MHDA i 4-ABT.

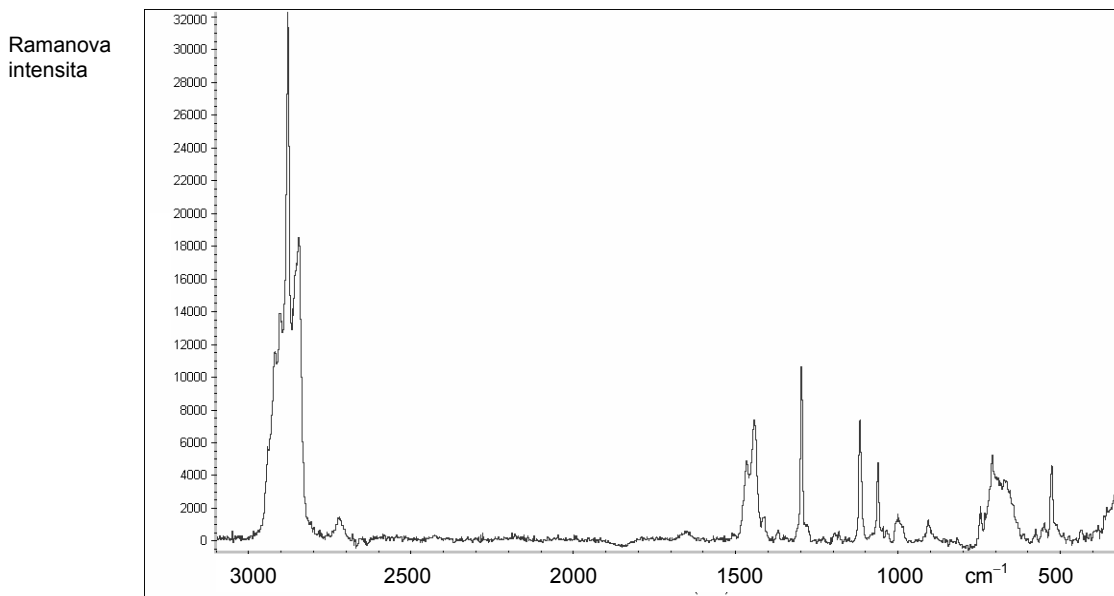
Spektra 16-MHDA naměřená na površích přípravných aplikací postupů č. 1–4 se od sebe navzájem lišila jen nepatrně. Z pásů příslušejícím vibračním přechodům jed-

notlivých charakteristických skupin v molekule 16-MHDA byly ve všech spektrech patry pouze tři a ani jejich intenzita nebyla vysoká (obr. 1). Alifatický řetězec molekuly se nachází nejbližší povrchu, proto pásy odpovídající vibračním přechodům těchto skupin jsou nejvíce zesíleny.

Spektrum 16-MHDA naměřené na povrchu substrátu připraveného postupem č. 5 (obr. 2) se od předchozích spekter výrazně lišilo přítomností pásů příslušejících vib-



Obr. 1. Spektrum kyseliny 16-merkaptohexadekanové naměřené na povrchu substrátu připraveného postupem č. 3, excitační vlnová délka 488 nm



Obr. 2. Spektrum kyseliny 16-merkaptohexadekanové naměřené na povrchu připraveném postupem č. 5, excitační vlnová délka 488 nm

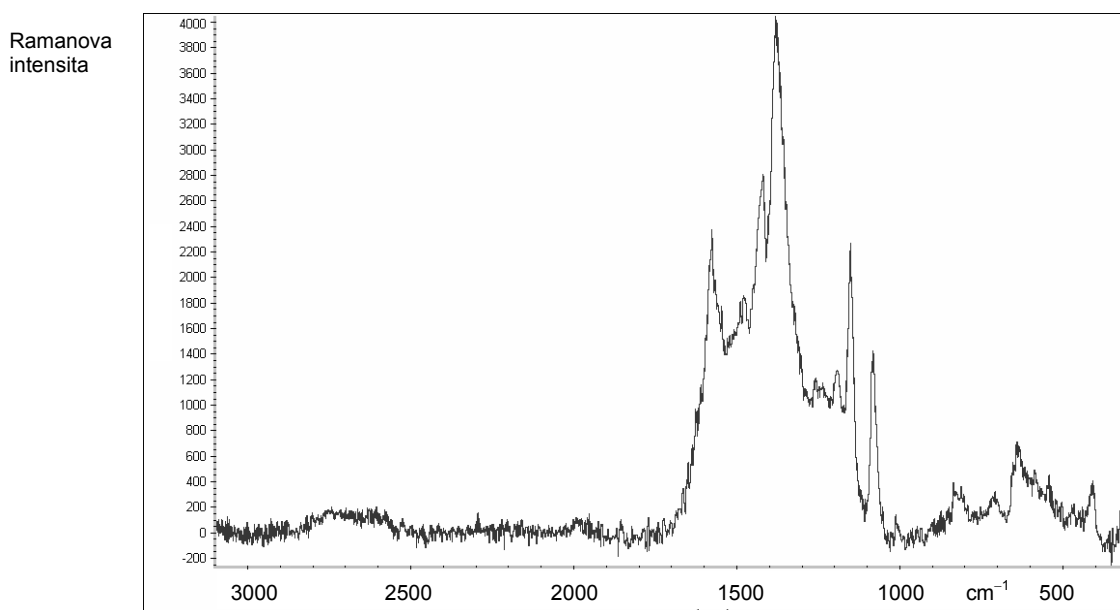
racím charakteristických skupin molekuly a vysokou intenzitou signálu Ramanova rozptylu v oblasti  $2950\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ .

Spektra 4-ABT byla naměřena na površích substrátů připravených postupy č. 4 a 5. V obou spektrech byly přítomny pásy charakteristických skupin molekuly 4-ABT, ve spektru naměřeném na povrchu substrátu připraveného postupem č. 5 (obr. 4) měly přibližně  $6\times$  vyšší intenzitu

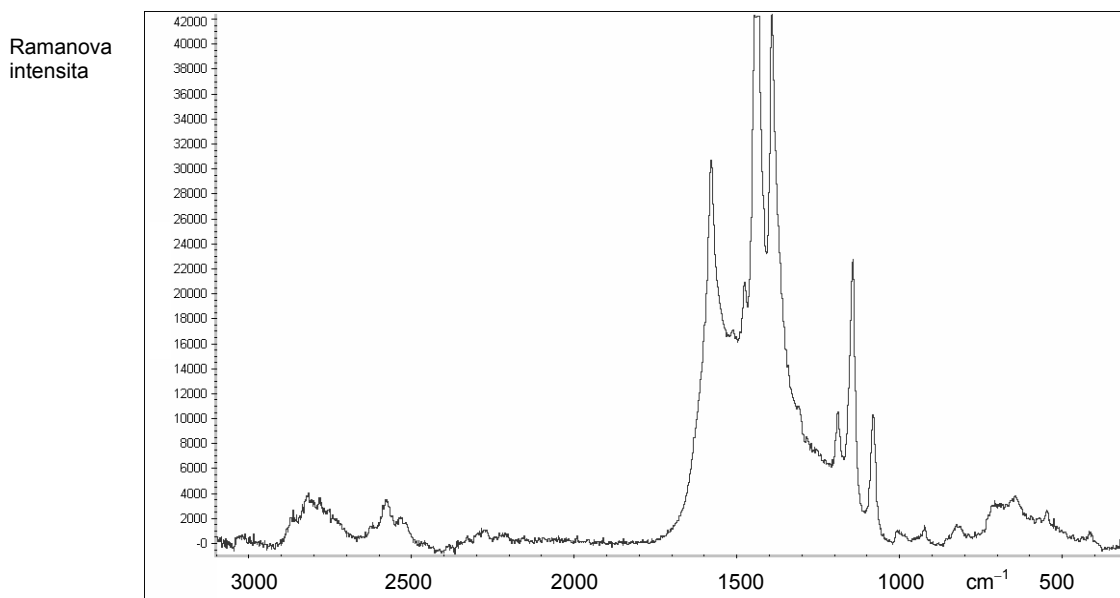
než ve spektru naměřeném na povrchu substrátu připraveném postupem č. 4 (obr. 3).

Vyhodnocení strukturních parametrů povrchů připravených substrátů pomocí AFM

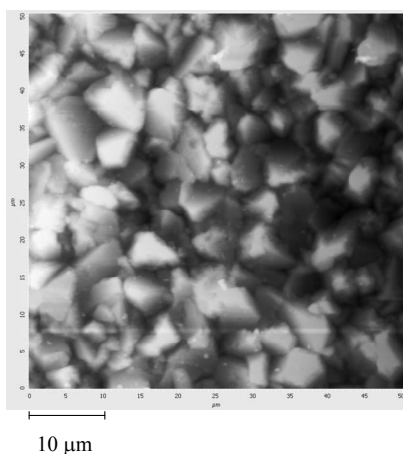
Postupy pro přípravu SERS-aktivních substrátů č. 1–4 se nelišily v počátečním a konečném proudu, ale v délce trvání jednotlivých časových intervalů, při nichž byl proud



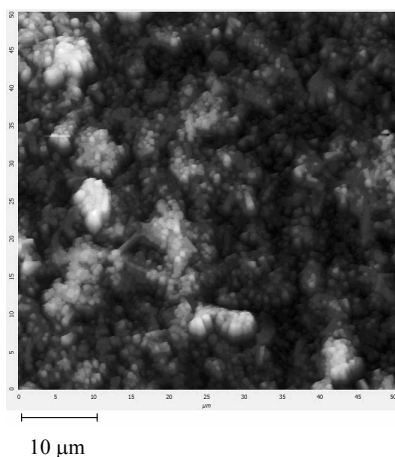
Obr. 3. Spektrum 4-aminothiolenolu naměřené na povrchu substrátu připraveného postupem č. 4, excitační vlnová délka 488 nm



Obr. 4. Spektrum 4-aminothiolenolu naměřené na povrchu substrátu připraveného postupem č. 5, excitační vlnová délka 488 nm



Obr. 5. AFM snímek povrchu substrátu připraveného postupem č. 3



Obr. 6. AFM snímek povrchu substrátu připraveného postupem č. 5

udržován konstantní, což ovlivňuje strukturu a tvar tvořených nanostruktur. Bylo proto možné očekávat, že celková morfologie povrchů jednotlivých substrátů v nanoměřítku bude odlišná.

Povrchy substrátů připravených podle postupů č. 1–4 byly tvořeny vždy krystaly tetraedrického tvaru (obr. 5), které na všech površích dosahovaly přibližně stejné velikosti, pouze na povrchu substrátu připraveném postupem č. 2 byly krystaly zřetelně větší než na ostatních površích. Průměrná drsnost povrchu se pohybovala od  $255 \pm 7$  nm (postup č. 4) po  $805 \pm 60$  nm (postup č. 2).

Morfologie povrchu substrátu, který byl připraven podle postupu č. 5, byla zcela odlišná od morfologií povrchů připravených všemi předchozími postupy. Povrch substrátu byl tvořen částicemi oválného tvaru (obr. 6), které místy vytvářely agregáty. Průměrná drsnost povrchu byla  $650 \pm 29$  nm. Povrch připravený postupem č. 5 měl vyšší průměrnou drsnost než povrchy připravené postupy č. 1, 3 a 4.

## Závěr

Míra SERS-aktivity nově připravených měděných substrátů je závislá na morfologii jejich povrchů. Původním předpokladem bylo, že optimální zesílení signálu poskytují kovové povrchy, které jsou tvořeny částicemi o rozměrech v řádu jednotek až stovek nanometrů. Tento předpoklad byl částečně potvrzen, nicméně se ukázalo, že velikost částic tvořících povrch není jediným parametrem rozhodujícím o SERS-aktivitě daného substrátu.

Příprava měděných substrátů katodickou redukcí různými postupy, vyhodnocení jejich SERS-aktivity a následné studium morfologie jejich povrchů pomocí AFM ukázaly, že povrchy vykazující nízkou intenzitu zesílení signálu jsou tvořeny drobnými krystaly, zatímco povrchy vykazující vysokou intenzitu zesílení jsou tvořeny kulovitými částicemi. Povrchy tvořené krystaly vykazují podobnou intenzitu zesílení signálu bez ohledu na rozměry krystalů.

Z výsledků provedených měření vyplývá, že pro přípravu SERS-aktivního měděného substrátu katodickou redukcí na platinovém povrchu je vhodná elektrochemická lázeň obsahující  $[\text{Cu}(\text{NH}_4)_3]^{2+}$ , která umožňuje připravit povrch tvořený částicemi mědi vhodného tvaru a velikosti.

## LITERATURA

1. Campion A., Kambhampati P.: *Chem. Soc. Rev.* 27, 241 (1998).
2. Kudelski A.: *J. Raman Spectrosc.* 34, 853 (2003).
3. Bozzini B., D'Urzo L., Mele C., Romanello V.: *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 17, 915 (2006).
4. Člupek M., Prokopec V., Matějka P., Volka K.: *J. Raman Spectrosc.* 39, 515 (2008).
5. Zawada K., Bukowska J.: *Surf. Sci.* 507–510, 34 (2002).
6. Cavalleri O., Gilbert S. E., Kern K.: *Surf. Sci.* 377–379, 931 (1997).

A. Kokaislová<sup>a</sup>, S. Brázdová<sup>a</sup>, V. Prokopec<sup>a</sup>, M. Člupek<sup>a</sup>, J. Čejková<sup>b</sup>, and P. Matějka<sup>a</sup> (<sup>a</sup>Department of Analytical Chemistry, <sup>b</sup>Department of Chemical Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague): **Preparation of SERS-Active Copper Substrates by Cathodic Reduction and Evaluation of their Structure by Atomic Force Microscopy**

Copper substrates active in surface enhanced Raman scattering (SERS) were prepared by cathodic reduction, using a massive platinum target as cathode. Two electrochemical baths (with 16-sulfanylhexadecanoic acid or 4-aminobenzene-1-thiol) and several steps with different current densities were tested. For testing SERS activity of the prepared substrates, model analytes were deposited from their methanolic solutions on the surface of each substrate. After deposition, Raman spectra of substrate surface were measured. If the substrate was SERS-active, the model analyte could be detected at monolayer level. Average roughness of substrate surface was evaluated and surface morphology was imaged using atomic force microscopy.