

Příprava ultracitlivých senzorů metodou samouspořádání

Ondřej Schejbal, Klaudia Nesládková, Josef Koláčný, Vlastimil
Zlámal

FJFI V Holešovičkách 2, Praha

Ondra.schejbal@centrum.cz, Klaudia.nesladekova@seznam.cz,
6bkolacek@seznam.cz, zlamal.vlastimil.junior@seznam.cz

Abstrakt

Povrchem zesílený Ramanův rozptyl (SERS) je účinná metoda kvalitativního určování látek na základě jejich vibračních spekter, která ještě není plně rozvinuta a na jejím zdokonalení se neustále pracuje. Do budoucna se počítá s jejím využitím pro mnoho zajímavých aplikací, např. včasná diagnostika závažných onemocnění. Naším cílem bylo vytvořit ultracitlivý senzor, jehož funkci jsme měli ověřit pomocí metody SERS.

1. Úvod

Nanotechnologie je multioborová disciplína, která se v poslední době hodně rozvíjí a má široké uplatnění. Nanostruktury lze vytvořit pomocí dvou základních přístupů – top-down a bottom-up. V našem projektu jsme využili přístup bottom-up, konkrétně metodu samouspořádání. Jedná se o efektivní způsob vytvoření nanostruktur. Naším úkolem bylo sestrojít senzor, který funguje na principu zesíleného Ramanova rozptylu (surface-enhanced Raman scattering - SERS). Ramanův rozptyl lze definovat jako nepružný rozptyl záření na molekulách, při kterém dochází k přechodu mezi vibračně-rotacími stavy dané molekuly. Ramanova spektra molekul jsou charakteristická, a proto se dají molekuly dle této metody rozlišovat. Toho lze využít např. ve spektroskopii při rozeznávání složení různých látek. Nevýhodou Ramanova rozptylu je nízká intenzita rozptýleného záření. Signál je, ale možno zesílit využitím kovových nanostruktur, na kterých dochází k tzv. rezonanci lokalizovaných povrchových plazmonů. K tomuto jevu dochází, pokud jsou kovové nanostruktury ozářeny paprskem o frekvenci, která odpovídá rezonanční oscilaci elektronů v této nanostruktuře, a projevuje se výrazným zesílením elektromagnetického pole v blízkosti kovového povrchu. Pokud se v této oblasti vyskytuje adsorbovaná molekula, zesílí se Ramanův signál této molekuly. V některých případech lze detekovat signál od jednotlivých molekul, což není možné dosáhnout žádnou další metodou. Právě díky kombinaci nízkých detekčních limitů a specifity Ramanových spekter se soudí, že SERS bude v budoucnu využíván v biomedicíně nebo k diagnostice.

2. Postup

Nejprve jsme si připravili pipety, jejichž konce jsme ohnuli nad kahanem do tvaru písmene J. Poté jsme si připravili disperzi polystyrenových kuliček (471 ± 13) nm a ethanolu (96%) v poměru 1:1. Následně jsme nanášeli pomocí připravené pipety disperzi na vodní hladinu. Přibližně po hodině nanášení se nám samouspořádáním vytvořila monovrstva

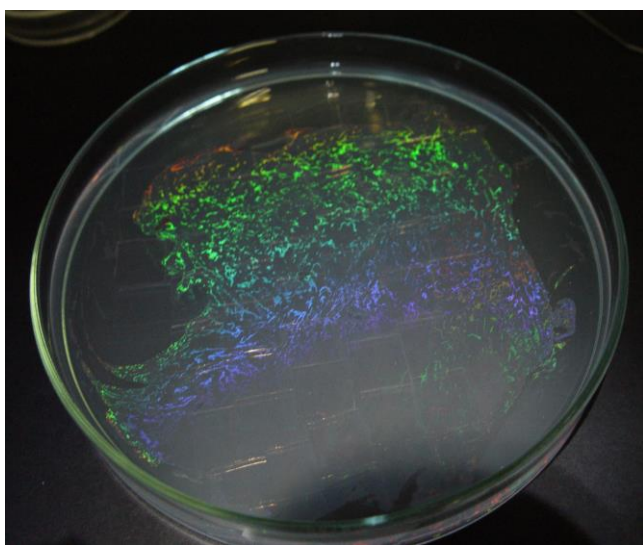
polystyrenových kuliček na hladině vody. Zde se držely kuličky díky povrchovému napětí kapaliny a uspořádávaly se do nejtěsnější hexagonální konfigurace. Vrstvu jsme ještě zkomprimovali pomocí mastného kovového drátku.

Monovrstvy jsme přenesli na laboratorní sklíčka (1x1 cm), která jsme si nařezali diamantovým řezákem. Připravili jsme si vodné roztoky nikotinu o koncentracích 10^{-4} M, 10^{-5} M a 10^{-6} M. S užitím magnetronové naprašovačky JEOL HR 208 jsme nanесли přibližně 20 nm vrstvu zlata na monovrstvu polystyrenových kuliček. Pozlacené vzorky jsme přes noc umístili do připravených roztoků nikotinu, aby se molekuly absorbovali na zlaté vrstvě.

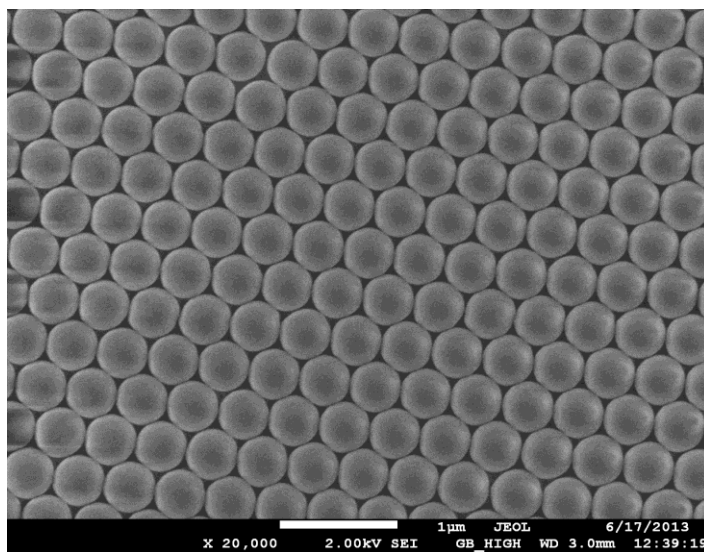
Po 18 hod. jsme vzorky vyjmuli z roztoku a omývali jsme je v destilované vodě po dobu 5 sekund a poté jsme je osušili proudem stlačeného vzduchu. Měřením SERS spekter nikotinu na zlatých vzorcích jsme ověřili funkčnost vytvořeného senzoru. Měření probíhalo na pracovišti Fyzikálního ústavu MFF UK pomocí Ramanova mikroskopu Lab Ram HR 800 od firmy HORIBA Jobin Yvon.

3. Výsledky a diskuse

Podařilo se nám připravit poměrně velké oblasti hexagonálně uspořádaných polystyrenových kuliček (viz obr. 1,2)



Obr. 1: monovrstva polystyrenových kuliček o průměru 471nm na vodní hladině



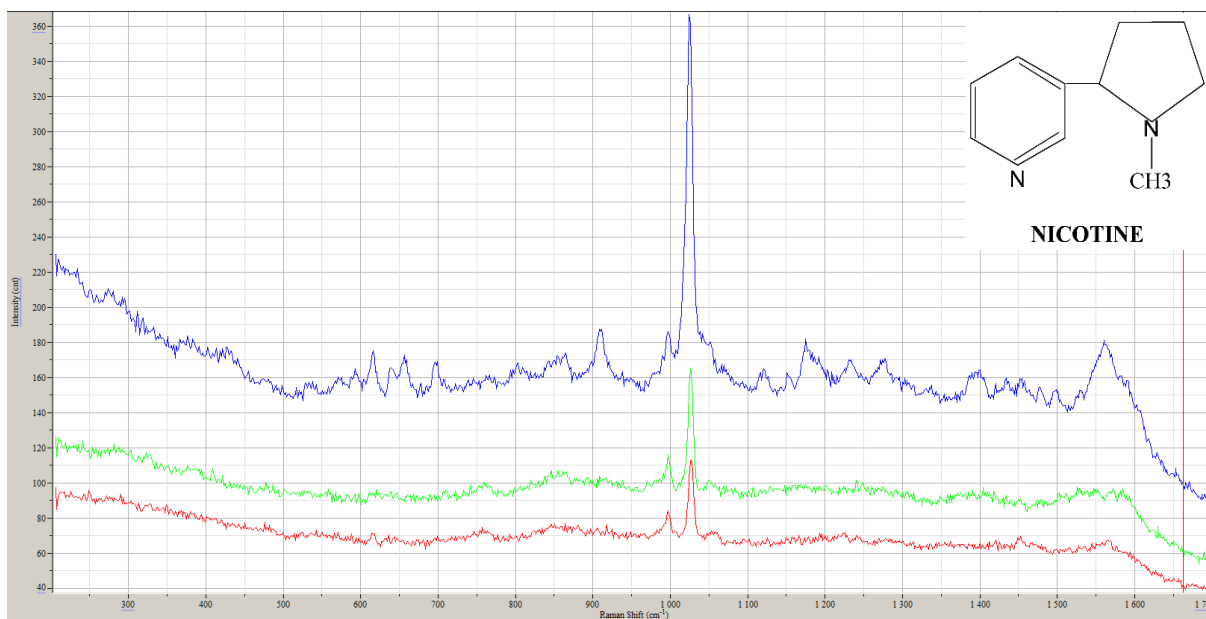
Obr. 2: monovrstva polystyrenových kuliček o průměru 471nm pod elektronovým mikroskopem

Na obrázku č. 3 je námi naměřené SERS spektrum nikotinu pro koncentrace vodných roztoků:

- a) Modrá - 10^{-4} M
- b) Zelená - 10^{-5} M
- c) Červená - 10^{-6} M

Z obrázku je dobře vidět závislost naměřené intenzity na koncentraci roztoků nikotinu.

Ve spektrech je výrazný pás pro hodnotu Ramanova posuvu $1\ 025\ \text{cm}^{-1}$, což odpovídá hodnotě publikované v odborné literatuře zabývající se Ramanovými spektry nikotinu.



Obr. 3: Naměřená SERS spektra pro různé koncentrace roztoků nikotinu.

4. Závěr:

Pomocí metody samouspořádání polystyrenových kuliček na vodní hladině a jejich pozlacení jsme vytvořili funkční SERS senzor. Jeho kvalitu jsme prověřili měřením SERS spekter nikotinu pro různé koncentrace roztoků. Z naměřených spekter je dobře vidět závislost intenzity spekter na koncentraci nikotinových roztoků. I při nejnižší testované koncentraci tj. 10^{-6} M se nám podařilo získat charakteristické spektrum nikotinu.

5. Poděkování

Naše poděkování patří především naší supervizorce Ing. Lucii Štolcové (Katedra fyzikální elektroniky FJFI ČVUT v Praze), která nám tuto problematiku vysvětlila nenásilným a přátelským způsobem, dále pak panu Doc. Markovi Procházkovi a v neposlední řadě děkujeme FJFI ČVUT za možnost účastnit se této akce a za poskytnuté prostory, finance, materiál a techniku.

6. Reference:

[1] Ing. Štolcová Lucie, Analýza a realizace nanostruktur pro povrchem zesílený Ramanův rozptyl 2010/2011