



**Fabricación de sustratos metálicos para mejoramiento de la espectroscopia Raman**  
Mónica Monserrat Martínez García<sup>1</sup>, Pablo Eduardo Cardoso Ávila<sup>1</sup> y Juan Luis Pichardo Molina<sup>1</sup>

1 Centro de Investigaciones en Óptica, A. C.. monsemtzgca@cio.mx pecardoso@cio.mx, jpichardo@cio.mx

## RESUMEN

La espectroscopia Raman mejorada mediante superficies (SERS) permite la detección de analitos en bajas concentraciones. El presente trabajo muestra el método de fabricación de sustratos plasmónicos de bajo costo y alta reproducibilidad para la detección de analitos tanto en líquido como en sólido. Se sintetizaron nanopartículas (NPs) cúbicas cóncavas de oro mediante un método de recrecimiento de semilla, para posteriormente caracterizarlas en tamaño y morfología mediante microscopia electrónica de barrido. Las NPs de oro fueron depositadas por goteo sobre un sustrato de aluminio que previamente fue electropulido y funcionalizado. Rodamina 6G fue elegida como analito para probar la eficiencia de los sustratos. Los espectros Raman de los sustratos fueron obtenidos en dos momentos distintos: al colocar la gota de rodamina 6G sobre el sustrato (análisis en líquido) y al secarse (análisis en sólido). En ambos casos, la señal Raman fue obtenida en diferentes puntos de la gota para probar la homogeneidad de éstos. Nuestros resultados muestran que mediante un proceso simple y de bajo costo, es posible fabricar sustratos altamente reproducibles y homogéneos, permitiendo alcanzar un límite de detección de hasta  $10^{-14}$  M para Rodamina 6G.

## 1. INTRODUCCIÓN

La espectroscopia Raman proporciona información importante de las moléculas, tales como su estructura, información de la superficie, entre otras. Sin embargo, esta señal es varios órdenes de magnitud más débil que la señal de fluorescencia, haciendo difícil la aplicación de la técnica en la mayoría de los casos.

Luego del descubrimiento de la técnica de mejoramiento raman por superficie (SERS) por Fleischmann *et al* en 1974(1), diversos grupos se han dedicado a probar nuevas metodologías para crear sustratos en los cuales se logre alta reproducibilidad y sensibilidad que permita la obtención de espectros de manera sencilla y de bajo costo (1,2).

SERS es una técnica espectroscópica altamente sensible a las mediciones en la superficie, en la cual se da un mejoramiento en la dispersión raman, debido a la adsorción de moléculas con partículas metálicas presentes en superficies rugosas (3,4,5).

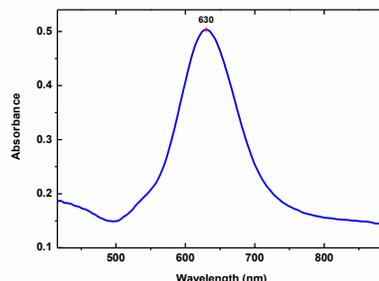
Existen un sin número de trabajos en los cuales se enfocan en el estudio de sustratos usando nanopartículas metálicas con varias morfologías para aplicaciones SERS, tales como nanoesferas, nanocubos, así como agregados y arreglos dimensionales. El estudio de sustratos SERS se ha ampliado, especialmente por sus potenciales aplicaciones en el campo de la biología, medicina medio ambiente y contaminación de alimentos(1,2).

En el presente trabajo se analiza el mejoramiento de la señal raman por superficie en sustratos de aluminio con depósito de nanocubos cóncavos de oro, el cual presenta alta homogeneidad, así como alta sensibilidad, permitiendo detecciones de rodamina 6G del orden de  $10^{-14}$  M.



## 2. PARTE EXPERIMENTAL

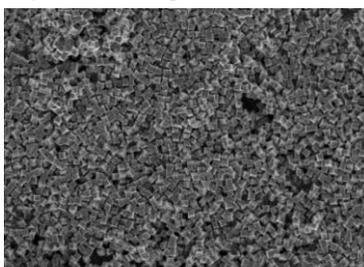
La preparación de las nanopartículas cúbico-cóncavas de oro, se realiza por método de reducción, tal como viene descrito en (5). Se sintetizan las semillas, para luego agregarlas a una solución de crecimiento y recrecerlas. Los nanocubos cóncavos se lavaron mediante centrifugación, para remover el exceso de surfactante, que pueda interferir con la señal raman del analito.



**Figura 1 Espectro de absorción de la solución de nanocubos cóncavos de oro. El pico máximo se encuentra centrado en 630nm.**

El espectro de absorción de la solución de nanopartículas, teniendo su pico máximo en 630nm. La caracterización en morfología y tamaño, se realizó mediante microscopía de barrido electrónico (SEM, model JSM -7800F JEOL), encontrando que el tamaño promedio de los nanocubos es  $58 \pm 7$ nm. La morfología y uniformidad de depósito se pueden ver en la figura(2). En dicha figura, se puede apreciar tanto la concavidad como la uniformidad de depósito de las nanopartículas sobre el sustrato.

Los nanocubos de oro se depositaron en sustratos de aluminio. Los cuales primero fueron sometidos a un proceso de electropulido. Luego, se funcionalizó su superficie con APTS ((3-



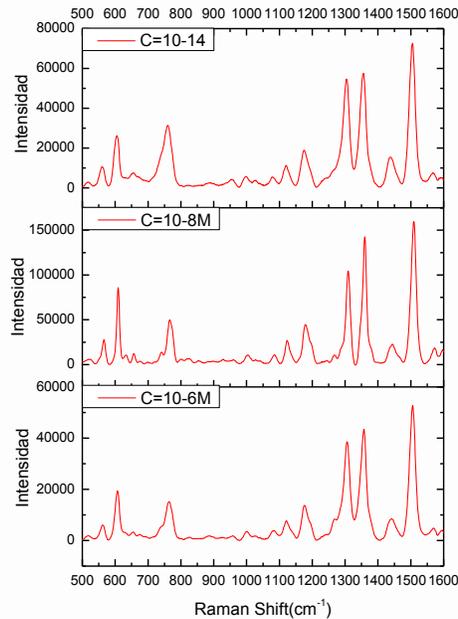
**Figura 2 Microscopía de Barrido electrónico de nanocubos cóncavos de oro, depositados sobre un sustrato de aluminio electropulido. El tamaño promedio de las nanopartículas es  $58 \pm 7$ nm.**

Aminopropyl)triethoxysilane) 6 en metanol al 5% y se secaron a una temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$ . Luego de esto, se les depositó una solución de nanocubos cóncavos mediante goteo, se espera a que sequen y se les deposita una segunda gota sobre la primera.

El espectro Raman de los sustratos se analizó mediante un microscopio Raman *Renishaw InVia*. La adquisición de los espectros se realizó en la línea láser de 785nm, con el objetivo de microscopio de 20X, a una razón de 20 acumulaciones y 1s de tiempo de integración, y con una potencia media del láser de 4W.

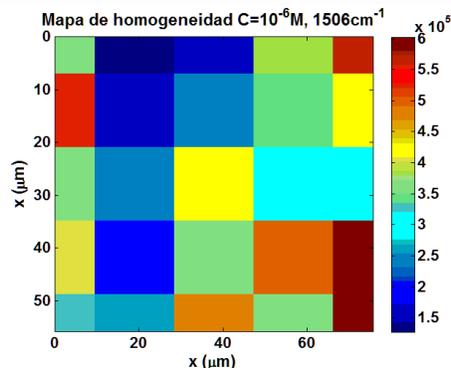


Una gota de Rodamina 6G de 3 $\mu$ L con concentraciones de 10<sup>-6</sup>M, 10<sup>-8</sup>M y 10<sup>-12</sup>M, se depositó sobre la gota seca de nanocubos, y se midió su espectro Raman en líquido. El espectro Raman promedio de dichas mediciones se muestra en la figura (3).



**Figura 3 Espectro Raman promedio de del análisis de R6G en líquido para concentraciones de 10<sup>-6</sup>M, 10<sup>-8</sup>M y 10<sup>-14</sup>M.**

Una vez seca la gota de rodamina depositada sobre los nanocubos, también se obtiene su espectro Raman, en un área de 5 $\mu$ m $\times$ 5 $\mu$ m, bajo las mismas condiciones que el espectro de muestras en líquido. en la figura () se muestra un mapa de intensidades para la concentración de 10<sup>-6</sup>M, en el cual se ve la homogeneidad de la señal raman, lo que se traduce en una homogeneidad en el depósito de las nanopartículas .



**Figura 4 Mapa de homogeneidad de intensidad raman, para la banda de 1506cm-1, en la concentración de R6G de 10-6M.**



### 3. CONCLUSIONES

Este trabajo presenta una manera alternativa de preparar sustratos sers se logró crear un sustrato SERS funcionalizado con APTS. El cual presenta alta homogeneidad, fácil de preparar y de costo accesible. Primero el sustrato fue sometido a electropulido, para luego funcionalizar su superficie con apts y después se les depositó por goteo nanopartículas cóncavas de oro. Se utilizó rodamina 6g como analito, y se midió su espectro raman en condiciones líquidas, y cuando se secó sobre la gota de las nanopartículas, logrando analizar concentraciones de  $10^{-6}$ m,  $10^{-8}$ m y  $10^{-14}$ m.

### BIBLIOGRAFÍA

- (1) Cao, Y., Li, D., Jiang, F., Yang, Y., & Huang, Z. (2013). Engineering metal nanostructure for SERS application. *Journal of Nanomaterials*, 2013.
- (2) Sharma, B., Fernanda Cardinal, M., Kleinman, S. L., Greeneltch, N. G., Frontiera, R. R., Blaber, M. G., ... & Van Duyne, R. P. (2013). High-performance SERS substrates: Advances and challenges. *MRS bulletin*, 38(08), 615-624.
- (3) Anuratha, M., Jawahar, A., Umadevi, M., Sathe, V. G., Vanelle, P., Terme, T., ... & Benial, A. M. F. (2014). Orientation of N-(1-(2-chlorophenyl)-2-(2-nitrophenyl) ethyl)-4-methylbenzenesulfonamide on silver nanoparticles: SERS studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131, 261-267.
- (4) Han, Xuemei, et al. "Highly sensitive, reproducible, and stable SERS sensors based on well-controlled silver nanoparticle-decorated silicon nanowire building blocks." *J. Mater. Chem.* 22.28 (2012): 14127-14132.
- (5) Brust, M., Bethell, D., Kiely, C. J., & Schiffrin, D. J. (1998). Self-assembled gold nanoparticle thin films with nonmetallic optical and electronic properties. *Langmuir*, 14(19), 5425-5429.
- (6) Zhang, J., Langille, M. R., Personick, M. L., Zhang, K., Li, S., & Mirkin, C. A. (2010). Concave cubic gold nanocrystals with high-index facets. *Journal of the American Chemical Society*, 132(40), 14012-14014.