

SERS-active substrates based on plasmonic nanomaterials

Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) spectroscopy is a powerful analytic tool that combines molecular specific information provided by Raman scattering with the signal-enhancing power of plasmonic nanostructures — SERS-active substrates. The SERS effect relies mainly on an enhanced electromagnetic field arising from the collective oscillation of conduction-band electrons or plasmons excited on the surface of nanoparticles of noble metals under laser irradiation. It provides express analysis of various materials, solving the problem of detection, identification, and structural study of target substances at concentrations down

to a single molecule in many areas of human life, such as medicine, biology, forensics, ecology and pharmaceuticals, etc. Of special interest is the detection and study of bioorganic macromolecules using SERS spectroscopy, in particular, proteins with anti-septic properties, since they are promising in the development of nanomaterials for the prevention and therapy of bacterial and viral diseases.

Two types of reliable and spectra-reproducible plasmonic nanostructures demonstrating an outstanding activity in SERS-spectroscopy were developed in the course of joint research conducted by JINR (Dubna, Russia) and BSUIR (Minsk, Belarus). The

Fig. 1. SEM images of SERS-active nanostructures based on (a, b) Ag particles and (c, d) Ag dendrites on porous silicon.

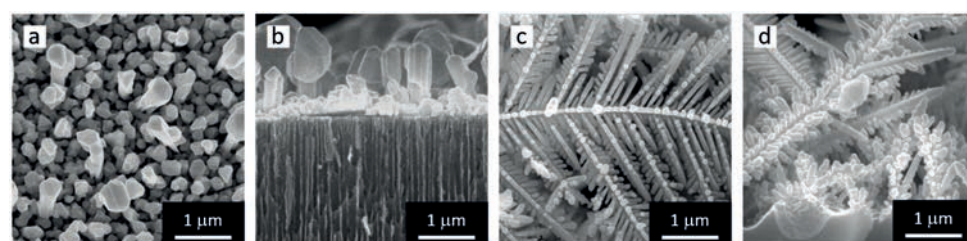


Рис. 1. СЭМ-изображения ГКР-активных подложек на основе (а, б) частиц серебра и (в, г) дендритов серебра на пористом кремнии.

ГКР-активные подложки на основе плазмонных наноматериалов

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР-спектроскопия) — это мощный аналитический инструмент, который позволяет получить специфическую информацию о структуре молекул благодаря регистрации сигнала комбинационного рассеяния света от них, усиленного плазмонными наноструктурами — ГКР-активными подложками. ГКР-эффект в основном обеспечивается за счет аномально сильного электромагнитного поля, возникающего в результате коллективных колебаний электронов зоны проводимости или плазмонов, возбуждаемых на поверхности наночастиц благородных металлов под действием лазерного излучения. Он обеспечивает экспресс-анализ различных веществ, позволяя детектировать, идентифицировать и исследовать структуру целевых химических соединений в сверхнизких концентрациях

вплоть до единичных молекул для решения задач многих областей жизнедеятельности человека, таких как медицина, биология, криминалистика, экология и фармацевтика и т. д. Особый интерес вызывает обнаружение и изучение биологических макромолекул с помощью ГКР-спектроскопии, в частности, белков, обладающих антисептическими свойствами, поскольку они перспективны для разработки наноматериалов с целью профилактики и терапии бактериальных и вирусных заболеваний.

В ходе совместных исследований в ОИЯИ (Дубна, Россия) и БГУИР (Минск, Беларусь) были разработаны два типа надежных и воспроизводимых плазмонных наноструктур, демонстрирующих высокую активность в ГКР-спектроскопии. Первая наноструктура представлена частицами Ag с бимодальным распределением по раз-

first nanostructure is represented by Ag particles with bimodal size distribution in nano- and microscale ranges (Fig. 1). It was designed to provide reliable detection of both low-molecular and high-molecular compounds due to the combined contribution of surface plasmons in nanoparticles and multiple reflection of light between microscale particles. The second nanostructure is a coating of silver dendrites designed for imaging of individual molecules of analytes on their surface due to abnormally strong surface plasmon resonance in tiny gaps between dendritic branches. SERS-active nanostructures are formed by immersion deposition and have a uniquely long shelf life of up to three years, because the underlying template made of porous silicon gives them a negative surface po-

tential. Furthermore, the porous silicon template enables accurate control of morphology of the SERS-active nanostructure if the proper combination of its doping level and formation regimes are selected. The details of designing and producing SERS-active substrates can be found elsewhere [1, 2]. All stages of production of SERS-active substrates based on Ag nanostructures and porous silicon are cost-effective and fully compatible with conventional silicon technology.

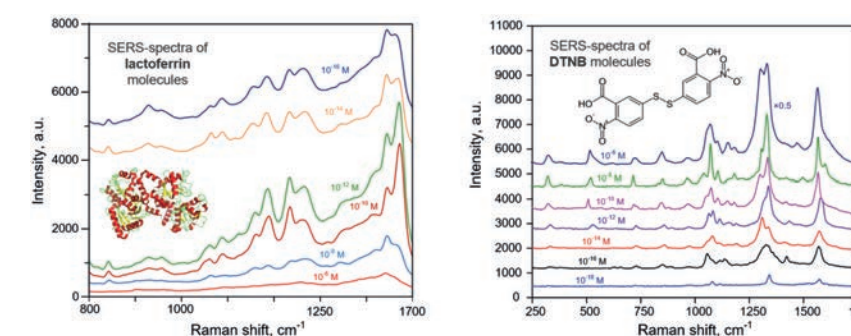
The successful combination of the highly sensitive Raman microspectrometer CARS at FLNP with these SERS-active substrates made it possible to obtain SERS spectra of bioorganic molecules from 10^{-6} – 10^{-18} M solutions (Fig. 2).

Fig. 2

SERS-spectra of lactoferrin molecules on Ag particles and DTNB molecules on Ag dendrites.

Рис. 2

ГКР-спектры молекул лактоферрина на частицах серебра и ДТНБ на дендритах серебра.



мерам, принадлежащим нано- и микрометровому диапазонам (см. рис. 1). Она была разработана для обеспечения надежного детектирования как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений за счет комбинированного вклада поверхностных плазмонов в наночастицах и многократного отражения света между микрочастицами. Вторая наноструктура представляет собой покрытие из дендритов серебра, разработанное для визуализации отдельных молекул аналитов на их поверхности благодаря аномально сильному поверхностному плазмонному резонансу в малых зазорах между ветвями дендритов. ГКР-активные наноструктуры формируются методом иммерсионного осаждения и обладают уникально длительным сроком хранения до трех лет, поскольку используемый в качестве их основы шаблон из пористого кремния придает им отрицательный поверхностный по-

тенциал. Кроме того, пористый кремний позволяет точно контролировать морфологию ГКР-активной наноструктуры при правильном выборе типа и уровня легирования исходного кремния, а также режимов формирования пор. Детальное описание процедур формирования ГКР-активных наноматериалов можно найти в следующих работах [1, 2]. Все этапы изготовления ГКР-активных подложек на основе наноструктур из серебра и пористого кремния экономически выгодны и полностью совместимы с традиционной кремниевой технологией.

Успешная комбинация высокочувствительного рамановского микроскопа-спектрометра «CARS» в FLNP с указанными ГКР-активными подложками позволили зарегистрировать ГКР-спектры органических и биоорганических молекул в растворах с концентрацией 10^{-6} – 10^{-18} M (рис. 2).