

Modificação de superfícies metálicas para SERS: Au modificado por Pb

Dalva L. A. de Faria* (PQ) e Andrea Cavicchioli² (PQ)

¹Laboratório de Espectroscopia Molecular – Instituto de Química – USP

*dlafaria@iq.usp.br

Av. Lineu Prestes, 748 – Butantã – São Paulo – SP CEP 05508-900

²Escola de Artes, Ciências e Humanidades – USP

Av. Arlindo Bettio, 1000 – São Paulo – SP CEP 03828-000

Palavras Chave: SERS, Au, Pb, Raman

Introdução

Desde a descoberta do efeito SERS, há mais de 30 anos, um dos desafios da técnica consiste em obter superfícies que tenham como característica altos fatores de intensificação do espalhamento de radiação e reprodutibilidade no seu desempenho. Isso porque a atividade SERS da superfície depende muito de características morfológicas em escala nanométrica da superfície metálica. Várias abordagens foram e vem sendo usadas com esse propósito e, mais recentemente, métodos de nanoengenharia vem sendo usados com relativo êxito na preparação de superfícies com ultrasensibilidade. Nesta investigação uma nova abordagem é proposta buscando a criação de descontinuidades na superfície através da inserção de átomos na estrutura cristalina de metais que apresentem atividade SERS, neste caso a inserção de chumbo em ouro policristalino.

Resultados e Discussão

Foram utilizadas microbalanças de quartzo (MBQ), que possuem em cada face um eletrodo de ouro. A literatura mostra que a deposição de Pb sobre Au policristalino leva à inserção de Pb na estrutura cristalina do substrato metálico, formando uma liga de espessura sub-nanométrica¹. As camadas mais externas de chumbo sofrem oxidação formando uma película de óxido com quantidades variáveis de carbonato, dependendo da concentração de CO₂ e da umidade relativa a que o filme fica exposto². A remoção da camada superficial de óxido-carbonato pode ser feita empregando-se solução de ácido acético mas os átomos de Pb que foram incorporados à estrutura do substrato metálico e não sofreram oxidação permanecem nela, formando descontinuidades de dimensões atômicas.

Através de *sputtering* foi depositado sobre um dos eletrodos da MBQ uma fina camada (ca. 20 nm) de Pb. O cristal foi armazenado em dessecador até que a oxidação completa do filme de Pb (tipicamente uma semana, verificado por espectroscopia Raman e microscopia óptica); essa camada de óxido-carbonato foi removida com solução de ácido acético seguido de enxágüe

extensivo com água desionizada. Os cristais foram então secos com jato de N₂ e colocados na solução (10⁻⁶ mol/L) do analito (ftalocianina de cobalto tetrasulfonada) por cerca de 20 minutos, após o que foram exaustivamente enxaguados com água desionizada e levados a exame por microscopia Raman (Microscópio Renishaw, $\lambda_0 = 632,8$ nm). Como apenas um dos eletrodos foi recoberto com Pb, o mesmo cristal tem no outro eletrodo uma referência de intensidade, uma vez que passou pelo mesmo procedimento, exceto a deposição de chumbo.

Os fatores de intensificação em relação à superfície não recoberta com Pb foram de 1 ordem de grandeza, indicando de forma inequívoca que a inserção do Pb afeta a atividade SERS da superfície de ouro. A intensificação também pode ser observada em filmes de Pb recém depositados, uma vez que nas bordas do mesmo (de espessura sub-nanométrica) as bandas referentes às vibrações do PbO são bastante intensas, provavelmente porque a camada de óxido está mais próxima da superfície modificada de Au.

Conclusões

Uma nova abordagem na preparação de superfícies SERS ativas de ouro foi utilizada através da inserção de átomos de chumbo na estrutura cristalina de ouro depositado sobre quartzo. Essa estratégia proporcionou um aumento de uma ordem de grandeza no efeito SERS da molécula sonda utilizada.

As próximas etapas envolvem a otimização do processo de inserção e a caracterização do efeito da presença de Pb na morfologia da superfície de ouro.

Agradecimentos

À Fapesp (06/) pelo suporte financeiro (DLAF) e ao CNPq pela bolsa de produtividade (DLAF).

¹ Bouzidi, L. e Slavin, A.J. *Surface Sci.* 2005, 580, 195.

² Niklasson, A.; Johansson, L. –G. E Svensson, J. –E, J. *Electrochem. Soc.* 2005, 152, B525.