

Membranas de policarbonato: moldes para substratos metálicos eficientes para espectroscopia Raman intensificada por superfície

Daniel C. Rodrigues^{1*} (PG), Gustavo F. S. Andrade² (PQ), Marcia L. A. Temperini¹ (PQ)

¹ Laboratório de Espectroscopia Molecular, Depto. de Química Fundamental, Inst. Química, Un. São Paulo. ² Inst. Ciências Exatas, Depto. Química, Un. Federal de Juiz de Fora. *danielcr@iq.usp.br

Palavras Chave: SERS, Materiais nano-organizados, *Sputtering* de Au.

Introdução

O uso de materiais porosos como moldes para obtenção de estruturas organizadas nas escalas micro e nanométrica é bem estabelecido¹.

Reportamos a obtenção de nanotubos de Au (AuNT) a partir da deposição de Au por *sputtering* sobre membranas porosas de policarbonato (PCM) para utilização como substratos SERS.

Resultados e Discussão

A deposição de Au foi realizada com baixa taxa de deposição para preservar a morfologia dos poros das PCM, com diâmetros de poro (Φ) de 200 nm. A figura 1 apresenta duas micrografias SEM com diferentes magnificações dos AuNT.

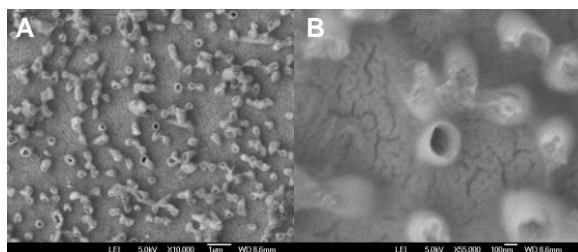


Figura 1. Micrografias SEM dos filmes de Au após retirada da PCM. As barras de escala nas imagens indicam: (A) 1 μ m; (B) 100 nm.

Na figura 1A observa-se a presença de diversos nanotubos com orientações variadas com relação à superfície; isto se deve ao método com o qual os poros são fabricados: as PCMs são bombardeadas por íons de Ar, seguido de ataque com NaOH_(aq), gerando também canais não perpendiculares à superfície¹. Essa geometria é preservada pelo processo de *sputtering*. O diâmetro do nanotubo no centro da figura 1B é 200 nm, o que corresponde ao valor nominal de Φ informado pelo fabricante (Sterlitech), confirmando que a geometria da superfície é preservada com a deposição de Au.

A figura 2 apresenta os espectros SERS nos AuNT obtidos a partir da PCM $\Phi = 200$ nm e Raman normal de uma solução aquosa de 4-mercaptopiridina (4MPy) 10 mM nas mesmas condições. As bandas SERS em 1011, 1059, 1094 e 1211 cm^{-1} são atribuídas respectivamente aos modos $1a_1$ (respiração do anel), $18b_2$ (*rocking* C-H), $12a_1$ (ν CC)/ ν C-S e β (C-H)/ δ (N-H)². A intensificação desses modos indica que a 4MPy está orientada

perpendicularmente à superfície, de acordo com as regras de seleção SERS³. No espectro de solução vêem-se apenas as bandas em 1001 e 1114 cm^{-1} . Os fatores de intensificação SERS (SERS-EF) para estas duas bandas foram calculados (ref. 1) para duas membranas e os resultados estão na tabela 1.

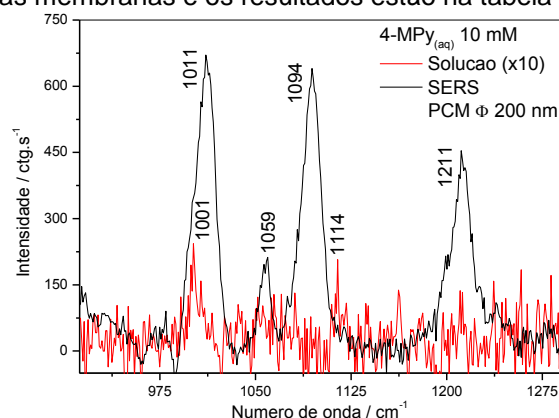


Figura 2. Espectros SERS e Raman (x10) da 4MPy.

Tabela 1. SERS-EFs calculados para a PCM com $\Phi=200$ nm.

Banda SERS / cm^{-1}	SERS-EFs / 10^4	
1011	1,1 \pm 0,4	1,6 \pm 0,6
1094	1,8 \pm 0,5	2,7 \pm 0,9

Os valores acima são dependentes do modo vibracional da molécula prova e são razoáveis em relação a outros substratos SERS obtidos por mascaramento, apesar de apresentam um desvio padrão relativamente alto. Esta técnica será otimizada pela utilização de PCM com diferentes Φ .

Conclusões

Nanotubos de Au foram obtidos por *sputtering* de Au sobre PCMs. Altos valores de EF foram determinados para PCM com $\Phi = 200$ nm. Os próximos passos envolverão a variação do diâmetro dos poros das PCM para otimização do SERS-EF e a determinação dos limites de detecção por SERS dos substratos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq.

¹ Batista, E. A.; dos Santos, D. P.; Andrade, G. F. S.; Sant'Ana A. C.; Brolo, A. G.; Temperini M. L. A. *J. Nanosci. Nanotech.* **2009**, *9*, 3233.

² Baldwin J.; Schühler N.; Butler I. S.; Andrews M. P. *Langmuir* **1996**, *12*, 6389.

³ Moskovits M. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 4408.