

LASER. World of
Photonics 2009

Spektroskopie an der Oberfläche

Der oberflächenverstärkte Raman-Effekt erlaubt Untersuchungen mit hoher Sensitivität, erfordert aber großflächige und plasmonisch aktive metallische Nanostrukturen.

S. H. Christiansen, K. Höflich, M. Becker, V. Sivakov, T. Stelzner und R. Geiger

Pathogene Substanzen schnell und sensitiv nachzuweisen, ist eine zentrale Notwendigkeit in der Medizin, auch wenn es darum geht, Pandemien oder Bioterrorismus zu vermeiden. Die meisten Detektionsverfahren z. B. für Viren basieren auf Antikörpern und sind nicht in der Lage, geringe Konzentrationen bis hin zum einzelnen Virus nachzuweisen. Daher wird mit Hochdruck daran gearbeitet, sensitive Detektionsmethoden zu entwickeln, die schnell, reproduzierbar und sensitiv für Mensch und Tier lebensbedrohliche Viren detektieren können.

Die Raman-Spektroskopie eignet sich grundsätzlich dazu, z. B. Virenstrukturen zu charakterisieren, allerdings schränkt der sehr kleine Streuquerschnitt den Einsatz als bioanalytischen Sensor ein. Der oberflächenverstärkte Raman-Effekt (Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) hat hingegen das Potenzial, zu einem der sensitivsten spektroskopischen Werkzeuge für den direkten Nachweis ganz allgemein adsorbierter Moleküle bis hin zum Einzelmolekül zu werden [1]. SERS basiert im Wesentlichen auf der Anregung von Oberflächenplasmonen in nanostrukturierten Metalloberflächen. Darunter versteht man die kollektiven

Schwingungseigenzustände von Elektronen in Edelmetalloberflächen, z. B. Silber oder Gold. Wird ein Oberflächenplasmon angeregt, verstärkt sich das evaneszente (d. h. das nicht in das Fernfeld übertragene) elektromagnetische Feld auf der Metalloberfläche immens. Dieser Effekt ist an Stellen kleiner Krümmung, insbesondere an Ecken oder Spitzen, besonders ausgeprägt. Moleküle, die sich in der Nähe solcher strukturierten metallischen Oberflächen befinden, lassen sich daher um Größenordnungen stärker anregen als durch direktes Laserlicht. Das setzt allerdings voraus, dass die Moleküle höchstens wenige Nanometer von der mesoskopisch strukturierten Metalloberfläche (dem SERS-Substrat) entfernt sind. Außerdem sollte die Wellenlänge des einstrahlenden Lasers im Bereich einer Plasmonresonanz der Metallnanostrukturen liegen und eine effektive Raman-Anregung der zu detektierenden Moleküle ermöglichen.

SERS ist trotz des ultrasensitiven Detektionslimits bislang kaum in Analyseplattformen für praktische in-situ-Diagnostik zu finden. Denn es ist schwierig, robust, billig und vor allem reproduzierbar Substrate aus metallischen Nanopartikeln herzustellen, deren Oberflächen-

morphologie idealerweise eine große Feldverstärkung erlaubt. Zur Herstellung kommen seit Anfang der Achtzigerjahre verschiedene lithographische Verfahren zum Einsatz, die zwar präzise sind, im Hinblick auf große Flächen aber auch langwierig und teuer.

Einen möglichen Ausweg könnten bei entsprechender Weiterentwicklung Halbleiter-Nanodrähte bieten, die sich auf Waferlevel reproduzierbar und kontrolliert erzeugen lassen und äußerst aktive und sensitive SERS-Substrate mit einer Intensitätsverstärkung von vielen Größenordnungen ermöglichen. Die zur SERS-Substratherstellung verwendeten Verfahren der Nanotechnologie basieren darauf, Nanodrähte aus der Gasphase mit Chemical Vapor Deposition (CVD) abzuscheiden [2] bzw. sie mit chemischen Ätzverfahren herzustellen [3]. Die Atomic Layer Deposition (ALD) erlaubt es dann, metallische Nanopartikel auf den großen Nanodrahtoberflächen zu erzeugen. ALD ist eine selbstlimitierende Schicht- oder Strukturabscheidungs-methode. Diese Verfahren lassen sich großflächig und reproduzierbar nutzen.

Als SERS-Substrate stellen wir z. B. auf Siliziumwafern mittels CVD Teppiche aus Silizium-Nano-

Priv.-Doz. Dr. Silke, H. Christiansen, Katja Höflich, Dr. Michael Becker, Institut für Photonische Technologien, Albert-Einstein-Str. 9, 07745 Jena, und Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Weinberg 2, 06120 Halle; Dr. Vladimir Sivakov, Dr. Thomas Stelzner, Institut für Photonische Technologien, Albert-Einstein-Str. 9, 07745 Jena, Dr. Ruth Geiger, HORIBA Jobin Yvon GmbH, Neuhofstr. 9, 64625 Bensheim

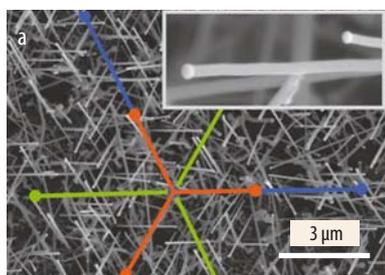
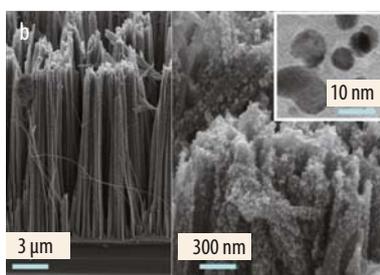
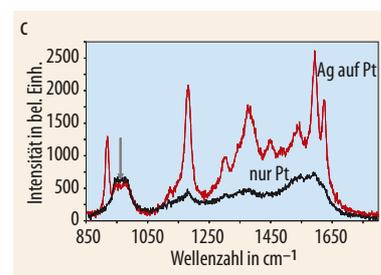


Abb. 1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Silizium-Nanodrähten auf einem Silizium-Substrat (a). Die Nanodrähte wachsen epitaktisch entlang kristallographischer Richtungen (farbig kodiert). Das Inset zeigt die Goldkappen auf den Nanodrähten mit Durchmessern



von 40 – 100 nm. Nanodrähte, die auf einem Siliziumwafer geätzt sind, lassen sich mithilfe von ALD mit Platin-Nanopartikeln überziehen (b, Inset). Für beide Nanodraht-Substrate gilt: Eine hohe Nanodrahtdichte ergibt eine große Oberfläche, die sich mit plasmonisch



aktiven Nanopartikeln aktivieren lässt. Wie die SERS-Spektren zeigen (c), steigt die Raman-Intensität auf der Probe aus b) deutlich an, nachdem die Platin-Nanopartikel (schwarz) mit Silber beschichtet wurden (rot).

drähten her, die an ihrer Spitze eine Goldkappe tragen (Abb. 1a). Die Wachstumszeit bestimmt die Länge der Nanodrähte, die nach 20 Minuten bei 5 bis 10 μm liegt. Diese Art des Wachstums ist typisch, wenn man einen Metallkatalysator (z. B. Gold) wählt, der mit dem wachsenden Halbleiter (z. B. Silizium) ein Eutektikum bildet. Der Goldkatalysator erhöht die Wachstumsrate am Metall-Halbleiter-Kontakt stark, sodass sich eindimensionale Nanostrukturen bilden. Dieser Wachstumsmechanismus ist seit den Sechzigerjahren als Vapor-Liquid-Solid-Wachstum (VLS) bekannt [4]. Die resultierenden Goldkappen sind einkristallin, nanoskalig und lassen sich bei Bedarf selektiv mit einer Nanometer dünnen Silberschicht überziehen (durch Autometallographie) [5]. Die Flächendichte der elektromagnetisch gekoppelten Metall-Nanopartikel kann man weiter erhöhen, indem man auf der großen Nanodrahtoberfläche mithilfe von ALD metallische Nanopartikel aus Platin in großer Dichte erzeugt. Diese sind zwar plasmonisch inaktiv, sie lassen sich aber autometallographisch mit einer Silberhaut überziehen, womit sie dann plasmonisch aktiv werden. Diese metallischen Nanopartikel auf der Oberfläche erlauben es sogar, die noch einfacher und günstiger als mit CVD hergestellten geätzten Silizium-Nanodrähte (Abb. 1b) für SERS zu nutzen.

Viel versprechende Ergebnisse

Zum Nachweis der SERS-Aktivität unserer nanostrukturierten Oberflächen nutzen wir Farbstoffmoleküle wie Methyl-Violett oder Malachit-Grün [5, 6]. Ein Labram HR Spektrometer der Firma Horiba Jobin Yvon, das einfach und flexibel zu handhaben ist und in unserer Konfiguration mit einem Helium-Neon- sowie einem Argon-Ionen-Laser ausgestattet ist, erlaubt es, die SERS-Aktivitäten der hergestellten Materialien zu messen und großflächig zu visualisieren. Unsere Anregungswellenlängen von 633 nm und 514 nm sind an die Resonanzen

der plasmonisch aktiven Gold- und Silber-Nanopartikel angepasst.

Abb. 1c und Abb. 2 zeigen einige Raman-Messungen des stark verdünnten (10^{-5} Mol/Liter) Testmoleküls Methyl-Violett auf unseren großflächig hergestellten SERS-Substraten. Dabei wurden Spektren zwischen 850 und 1750 cm^{-1} , integriert über große Flächen von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, aufgenommen sowie die integrierte SERS-Intensität der Bande bei 1620 cm^{-1} kartiert (Abb. 2).

Auf einer Silizium-Nanodrahtprobe mit silberverstärkten Goldkappen ist die SERS-Intensität über weite Oberflächenteile homogen (Abb. 2). Abgesehen von einem einzelnen „Hot Spot“, d. h. einer Stelle mit überdurchschnittlicher Feldverstärkung, variiert die Intensität über die gesamte Probenfläche relativ wenig (50 %), und die Verstärkung durch das SERS-Substrat ist insgesamt hoch [5, 6]. Bei einem einkristallinen Wafer, der mit Testmolekülen in derselben Verdünnung bedeckt ist, lassen sich neben der Fluoreszenz nur überaus schwache Signale charakteristischer Molekülschwingungen erzeugen.

Auf einer Silizium-Nanodrahtprobe wurden die Nanodrähte mittels ALD mit Platin-Nanopartikeln bedeckt und mit einer Silberhaut versehen. Erst die Silberbeschichtung führt zu plasmonischer Aktivität und damit deutlich stärkerer Raman-Intensität (Abb. 1c).

Diese Ergebnisse zeigen das bemerkenswerte Potenzial für SERS von einfach, schnell und großflächig herzustellenden Nanodrähten, deren große Oberfläche sich mit plasmonisch aktiven, miteinander wechselwirkenden Nanopartikeln bedecken lässt. Wichtiger als das verwendete Material (Gold, Silber oder Metall mit z. B. Silberbeschichtung) ist für maximale Feldverstärkung die Morphologie der Oberfläche der Nanopartikel und die Möglichkeit der Kopplung/ Wechselwirkung zwischen Nanopartikeln. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich Nanodrähte mit und ohne Goldkappen aufgrund ihrer großen Oberfläche gut für die reproduzierbare, großflächige Herstellung sensitiver SERS-

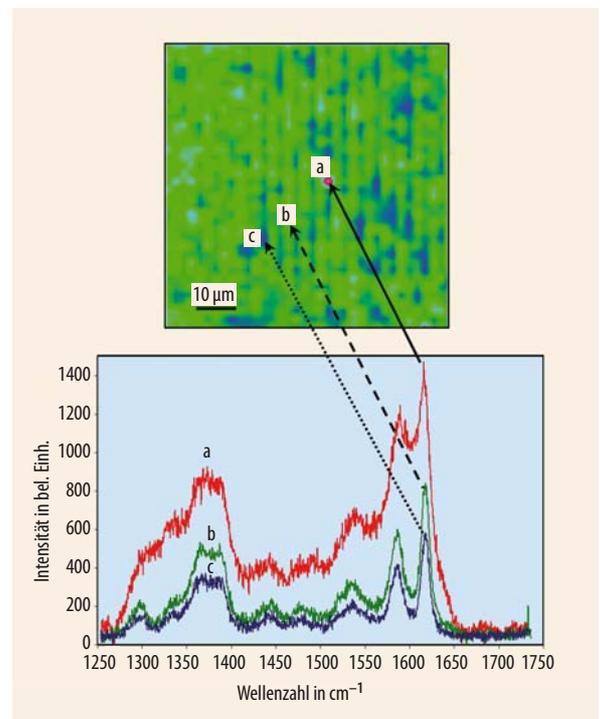


Abb. 2 SERS-Mapping der integrierten Bande bei 1620 cm^{-1} des Methyl-Violett auf einer Silizium-Nanodrahtprobe mit silberverstärkten Goldkappen (oben). Die drei Spektren (unten) gehören zu drei angezeigten Messpunkten a, b und c mit maximaler, mittlerer bzw. geringer SERS-Aktivität.

Substrate eignen, insbesondere wenn man auf ihrer Oberfläche plasmonisch aktive, miteinander wechselwirkende metallische Nanopartikel z. B. mit ALD und Autometallographie aufbringt. Diese Ergebnisse eröffnen eine Reihe interessanter Anwendungsmöglichkeiten für optisch aktive nanotechnologisch erzeugte Strukturen. Dazu gehören SERS-Sensoren integriert auf Lab-on-Chip-Systemen, für photounterstützte Katalyse optimierte Strukturen und weitere Substrate für nichtlineare optische Spektroskopie.

- [1] Als Review geeignet, *M. Moskovits*, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985)
- [2] *T. Stelzner, M. Pietsch, G. Andrae, F. Falk, E. Ose und S. H. Christiansen*, *nanotechnology* **19**, 295203 (2008)
- [3] *V. Sivakov, G. Andrá, A. Gawlik, A. Berger, J. Plentz, F. Falk und S. H. Christiansen*, *Nano Lett.* **9**, 1549 (2009)
- [4] *R. S. Wagner und W. C. Ellis*, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89 (1964)
- [5] *M. Becker, K. Ehrhold, D. Leroose und S. H. Christiansen*, erscheint bei *chemphyschem* (2009)
- [6] *M. Becker, V. Sivakov, G. Andrá, R. Geiger, J. Schreiber, S. Hoffmann, J. Michler, A. Milenin, P. Werner und S. H. Christiansen*, *Nano Lett.* **7**, 75 (2007)