

## **Dispersión Raman mejorada en superficie mediada por la adsorción de nanopartículas metálicas generadas con láser sobre óxido de grafeno**

Sergio Molina-Prados<sup>1</sup>, Ana Cros<sup>2</sup>, Gladys Minguez-Vega<sup>1</sup> y Núria Garro<sup>2</sup>

<sup>1</sup> GROC-UJI, Institut de Noves Tecnologies de la Imatge (INIT), Universitat Jaume I (Av. Sos Baynat, s/n, 12071, Castelló, España)

<sup>2</sup> Institut de Ciència dels Materials (ICMUV), Universitat de València (Av. Catedràtic Beltran 2, 46980, Paterna, España)

Contacto: [molinapr@uji.es](mailto:molinapr@uji.es), [nuria.garro@uv.es](mailto:nuria.garro@uv.es)

La espectroscopia Raman proporciona una huella dactilar de la composición y la estructura de la mayoría de los materiales de forma rápida y no destructiva. Sin embargo, la eficacia de la dispersión Raman es mucho menor que la de otros procesos ópticos. Así bien, la señal Raman pueden ser indetectable cuando la cantidad de material a analizar es baja o hay otras señales de fondo que enturbian su detección, como la fluorescencia. Una forma de aumentar la intensidad de la señal Raman es gracias al fenómeno conocido como dispersión Raman mejorada en superficie (SERS), una técnica espectroscópica que llega a mejorar la eficiencia de dispersión hasta en 9 órdenes de magnitud. Este fenómeno se explica por el acoplamiento de la luz con los plasmones de las nanoestructuras metálicas<sup>1</sup>. Uno de los inconvenientes del SERS son las inconsistencias en las intensidades y la aparición de picos espúrneos. Así bien, una solución prometedora es el uso de materiales bidimensionales, como el grafeno, como sustrato SERS. La estructura híbrida de grafeno y nanopartículas (NPs) de metal se ha denominado sustrato G-SERS. De este modo, en este estudio proponemos el uso de un sustrato basado en láminas de óxido de grafeno (GO) decoradas con NPs metálicas coloidales sintetizadas mediante la técnica de ablación láser<sup>2</sup> en líquidos para una posible mejora del fenómeno SERS de la molécula de azul de metileno (MB). Una correcta distribución y adsorción de las NPs sobre las láminas de GO puede mejorar la reproducibilidad de las medidas SERS.

En este estudio demostramos cómo en circunstancias en las que la dispersión Raman proporciona una señal tenue y la detección de moléculas orgánicas en bajas concentraciones es prácticamente inidentificable, el uso de sustratos SERS con NPs de oro (Au) y plata (Ag) con y sin GO ha mejorado la intensidad de la señal Raman. Debemos comentar que con el depósito de MB sobre los sustratos SERS y G-SERS, además de la correcta selección de longitudes de onda, la intensidad del efecto Raman aumenta obteniendo el espectro característico del MB, tal y como se muestra en la Fig. 1a). La cuantificación del factor de mejora (EF) se ha realizado integrando el área bajo los picos de mayor intensidad y compararlos con los espectros del Raman convencional. Es por ello por lo que tanto el uso de sustratos SERS como G-SERS evidencia el aumento de la señal Raman. Por otro lado, al emplear sustratos G-SERS, mejoramos la reproducibilidad de las medidas al reducir la variación relativa del EF medio al realizar diversos espectros, ver Fig. 1b).

Estos sustratos se han caracterizado mediante mapas de dispersión Raman y AFM, Microscopía de Fuerza Atómica, realizados sobre las mismas zonas de la muestra (colocalización). De este modo, podemos obtener mapas de las zonas de alta intensidad SERS mientras que realizamos las técnicas de AFM y Microscopía de Fuerza con Sonda Kelvin (KPFM) para obtener la topografía y el potencial superficial del material<sup>3</sup>.

Esta novedosa técnica nos permite observar la deposición del MB sobre los sustratos G-SERS y la intensidad integrada en cada una de las diferentes zonas, concluyendo que la región de alta intensidad se encuentra sobre las láminas de GO decorados con NPs, mientras que no es posible detectar el Raman del MB en ausencia de estas, ver Figs. 1c)-e). Así, una de las claves para que se produzca el efecto SERS es la correcta distribución de las NPs para estructurar uniforme y homogéneamente las superficies de los sustratos. Los sustratos SERS crean pequeñas islas por la aglomeración de las NPs al verse atraídas entre ellas, esto genera zonas de alta intensidad conocidas como *hot spots* muy restringidas donde se intensifica la señal y también zonas muy amplias donde la señal Raman es indetectable debido a la baja concentración de NPs. En cambio, con la deposición de nanopartículas en láminas de GO se consigue una distribución más homogénea de estas, nanoestructurando la superficie del sustrato, aumentando así la cantidad de zonas de alta intensidad que mejoran los espectros. Además, al emplear sustratos G-SERS la superficie de estos abarca una decena de micras, creando una región lo suficientemente grande para que la reproducibilidad de las medidas mejore.

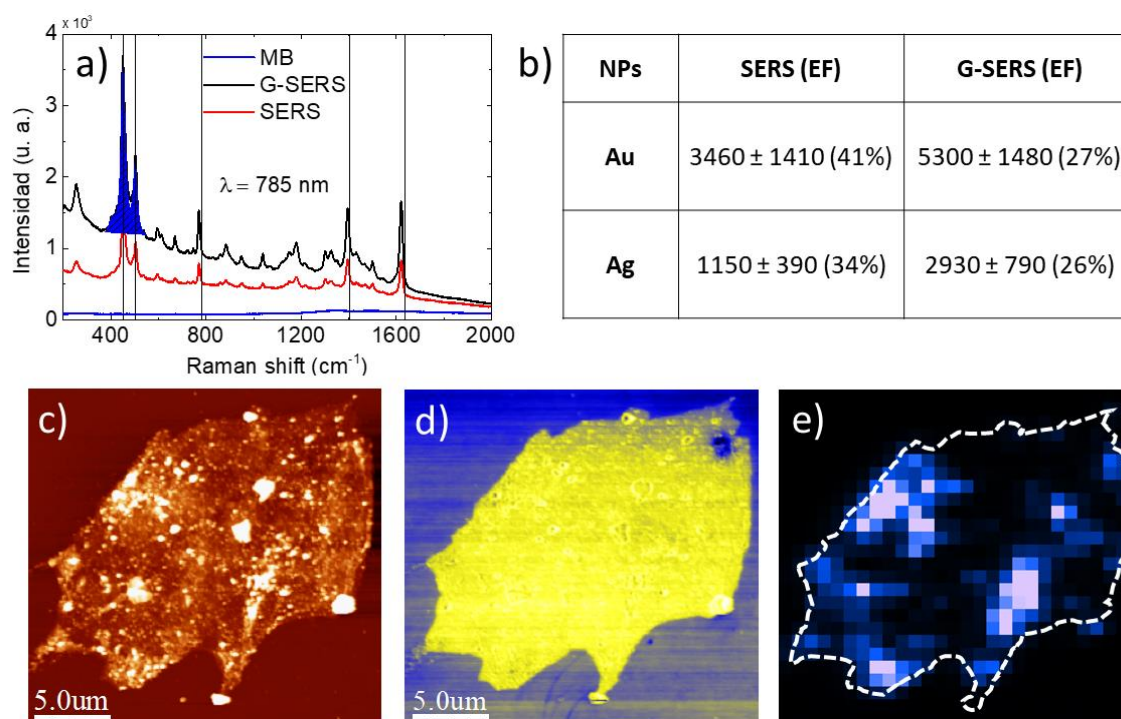


Figura 1: a) Espectros de MB empleando dispersión Raman convencional, sustratos SERS y G-SERS con NPS de Au. b) Tabla de valores de los factores de mejora medios en función del sustrato SERS o G-SERS y el material empleado en la síntesis de NPs. c) Imagen de la topografía superficial de una lámina de GO decorada con NPs de Au, escalada de 0 a 100 nm. d) Imagen del potencial superficial, CPD de 0 a 190 mV. e) Mapa de las zonas de alta intensidad SERS debido a la existencia de *hot spots* en la lámina.

**AGRADECIMIENTOS:** Los autores agradecen a Serveis Centrals d'Instrumentació Científica (SCIC) de la Universitat Jaume I el uso de los láseres y al Servei Central de Suport a la Investigació Experimental (SCSIE) de la Universitat de València por el uso de los equipos empleados de caracterización Raman - AFM.

<sup>1</sup>B. Sharma and R. Frontiera; *Materials Today*, **15**, 16 (2012).

<sup>2</sup>R. Torres-Mendieta and D. Ventura-Espinosa; *Scientific Reports*, **6**, 30478 (2016).

<sup>3</sup>W. Melitz and J. Shen; *Surface Science Reports*, **66**, 1 (2011).