

## CHARAKTERYSTYKA POWIERZCHNI MATERIAŁÓW NANOSTRUKTURALNYCH Z UŻYCIEM POWIERZCHNIOWO WZMOCNIONEJ SPEKTROSKOPII RAMANA

### CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED MATERIALS SURFACES WITH SURFACE-ENHANCED RAMAN SPECTROSCOPY

**Damian K. Chlebda**

Uniwersytet Jagielloński

Wydział Chemii

ul. Ingardena 3

30-060 Kraków

e-mail: damian.chlebda@uj.edu.pl

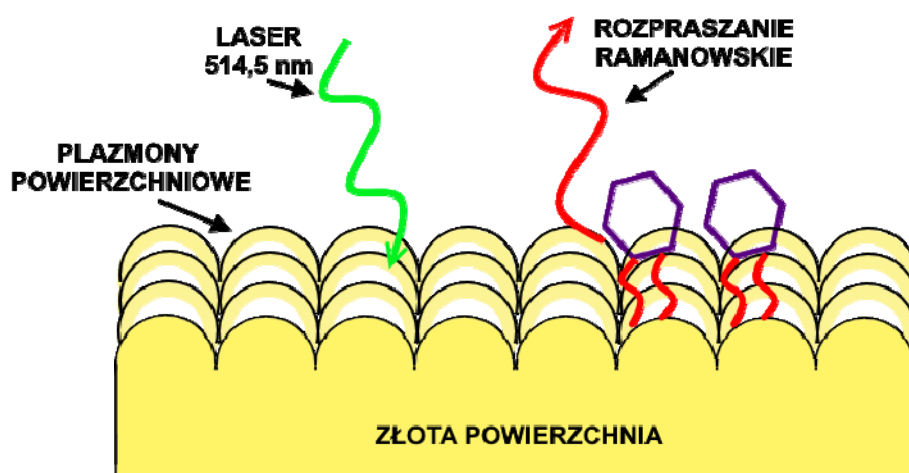
**Abstract:** Nowadays, surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) is being considered as a rapid and powerful vibrational spectroscopy technique for chemical analysis of materials. The Very high incensement in the intensities of the Raman signal allows for application of that method for chemical analysis of nanostructured surfaces covered with suitable enhancing substrates. For SERS measurements, the substrate plays an essential role because it provides a localized metal surface plasmon resonance enhancement of analyte molecules. Moreover, the use of SERS has a great potential to overcome the Raman spectroscopy weaknesses connected with intensity problems and, therefore, can be applied to the field of heterogeneous catalysts. This article reviews the application of nanoparticles substrates as a ground for SERS enhancement. The article also focuses on the recent progress in SERS characterization of catalytic materials. Recent developments in the field of catalytic material characterization for selected tested molecules allow for performing valuable and reproducible SERS experiments on working catalysts in the reaction environment.

**Keywords:** surface-enhanced Raman spectroscopy, nanostructured metal, SERS, surface spectroscopy, catalysis, nanomaterials.

#### Wprowadzenie

Klasyczne ujęcie spektroskopii ramanowskiej posiada istotne ograniczenie jej stosowalności przez stosunkowo niską czułość. Samo zjawisko rozproszenia ramanowskiego będące podstawą rejestracji widm ramanowskich jest słabsze od promieniowania wzbudzającego, które go wywołuje o około  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  razy. Dodatkowo dla wielu materiałów fluorescencja, następująca po ich naświetleniu, uniemożliwia zebranie widma nadającego się do interpretacji. Dzieje się tak ponieważ przekrój poprzeczny rozpraszania ramanowskiego jest 14 razy mniejszy od fluorescencji, w konsekwencji również sygnał ramanowski dla większości przypadków jest mniejszy, niż emisja fluorescencji. Odkrycie zjawiska SERS (ang. *surface-enhanced Raman spectroscopy*) pozwoliło uzyskać olbrzymie wzmocnienie rejestrowanego sygnału ramanowskiego rzędu  $10^{11}$  lub nawet więcej, dla molekuł zaadsorbowanych na powierzchni metali szlachetnych o szorstkiej teksturze. Dzięki wykorzystaniu opisanego zjawiska znacznie poszerzono stosowalność techniki ramanowskiej, zwłaszcza w naukach chemicznych. Wysoki współczynnik wzmocnienia sygnału oznacza, że

spektroskopia ramanowska może być wykorzystywana nawet do pomiaru pojedynczych cząsteczek. Podczas pomiaru SERS powierzchnię materiałów pokrywa się warstwą metalu szlachetnego, a najczęściej wykorzystywanym w tym celu jest złoto oraz srebro, ponieważ wtedy wzmocnienie może być obserwowane z użyciem źródeł wzbudzenia z zakresu światła widzialnego. W literaturze pojawiają się także doniesienia o zastosowaniu w tym celu również innych metali takich jak miedź [8], platyna czy pallad [1]. Zjawisko SERS (rys. 1) prowadzące do olbrzymiego wzmocnienia sygnału powodowane jest mechanizmem tłumaczonym poprzez dwa efekty – elektromagnetyczny i chemiczny. Według założeń mechanizmu elektromagnetycznego, zwanego również LSPR (ang. *localized surface plasmon resonance*), efekt ten pochodzi ze wzmocnienia pola elektromagnetycznego światła wskutek wzbudzenia rezonansu elektromagnetycznego w strukturze metalicznej powierzchni. Spowodowane jest to przez kolektywne oscylacje gazu elektronowego (zwane również plazmonami) na powierzchni przewodnika [6]. Sama chropowatość powierzchni w nanoskali ma wpływ na wartość wzmocnienia.



Rys. 1. Schemat przedstawiający zasadę działania zjawiska SERS.

Istotnymi elementami są zarówno rozmiar, jak i kształt powierzchni cząsteczek. Dane eksperymentalne potwierdzają przewidzianą zależność – im silniej pofałdowana powierzchnia cząstek, tym silniejsze jest obserwowane wzmocnienie sygnału ramanowskiego. Jego największa wartość przypada na szczególnie miejsca w strukturze powierzchni cząstek, tzw. „hot spots” zlokalizowane na granicy pomiędzy cząsteczkami, bądź klastery. Efekt LSPR maleje do sześciastu odległości od powierzchni metalu, jednak wciąż jego zasięg sięga wielu nanometrów. Dodatkowo efekt ten jest niezależny od typu analizowanego materiału czy metalu.

Drugi rozpatrywany efekt mający udział w technice SERS ma charakter chemiczny. Efekt ten wynika z powstania rezonansowych, pośrednich stanów elektronowych poprzez transfer ładunku w tzw. centrach aktywnych pomiędzy elektronowymi stanami pośrednimi. Jest to możliwe na skutek utworzenia kompleksu adsorbant-adsorbent, a więc utworzenia wiązania chemicznego pomiędzy zaadsorbowanym analitem a metalem. W takim układzie możliwe jest przejście ładunku elektrycznego pomiędzy powierzchnią metalu a analitem. Efekt chemiczny pochodzący głównie z nakładania się funkcji falowych analitu i metalu ma mniejszy zasięg, niż efekt elektrochemiczny i w przeciwieństwie do niego silnie zależy od typu i właściwości analitu.

Oba efekty prowadzą do znaczonego wzmocnienia sygnału ramanowskiego mierzonych analitów, przy czym udział każdego z opisanych mechanizmów jest różny. Największy wkład wykazuje efekt elektromagnetyczny i wynosi on  $\sim 10^4$ , natomiast udział efektu chemicznego w zjawisku SERS wynosi  $\sim 10^2$ . Wysoka czułość jest wielką zaletą SERS, jest również ściśle zależna od zastosowanego typu powierzchni wzbudzającej ten efekt oraz jej wielkości, jak i charakterystyki obecnych na niej „hot spots”. Dodatkową zaletą SERS jest znaczna redukcja tła pochodzącego od emisji fluorescencji próbki, wynikająca z tego, że SERS tworzy bezpromieniste ścieżki rozpadu, gdy analit jest chemicznie

zaadsorbowany na powierzchni aktywnej w SERS. Osiągnięcie maksymalnego sygnału podczas pomiaru SERS wymaga optymalizacji wielu elementów eksperymentu. Są nimi: odpowiednie przygotowanie próbki, dobranie powierzchni wzmacniającej sygnał i metody jej naniesienia na próbkę. Istotnym aspektem jest także odpowiednie dobranie źródła wzbudzenia. Powierzchnie wzmacniające sygnał mogą składać się z cząsteczek o różnej strukturze od nanodrutów po trójwymiarowe koloidalne roztwory. Każda forma ma swoje właściwości wzmacniające i wzbudzające tworzenie się plazmonów powierzchniowych [10]. Wymóg kontaktu analitu z powierzchnią jest jednym z czynników, przez który technika SERS pomimo olbrzymiego wzmocnienia sygnału nie jest wykorzystywana powszechnie w badaniach chemicznych. Kontakt analitu z powierzchnią dla niektórych materiałów może prowadzić do sytuacji, gdzie stopień powinowactwa materiałów ma istotne znaczenie. Niektóre materiały mogą zostać zaadsorbowane nieodwracalnie w strukturę metalu na powierzchni, podczas gdy dla innych adsorpcja może być bardzo słaba. Różnice te są poważnym utrudnieniem prowadzenia pomiarów ilościowych. Sam problem adsorpcji nie jest jedynym, istnieje również możliwość zajścia reakcji chemicznej lub fotochemicznej pomiędzy analitem a metalem na powierzchni, zaburzając tym samym wynik analizy. Innym czynnikiem do rozważenia, jest wybór odpowiedniego źródła wzbudzenia. Maksymalne wzmocnienie sygnału można osiągnąć, gdy laser jest dostosowany do rezonansu plazmonowego. Wykazano doświadczalnie, że maksymalne wzmocnienie występuje, gdy częstotliwość plazmonowa jest nieco przesunięta ku czerwieni w stosunku do stosowanej długości fali lasera [10]. Przy technice SERS otrzymywane wzmocnienie sygnału może być tak znaczące, że zwykle nie potrzeba dużej mocy wyjściowej lasera na końcu układu, aby uzyskać wartościowe informacje. Sygnał może okazać się tak intensywny, że przy dużej mocy lasera nastąpi przesycenie detektora. W wielu przypadkach duża moc lasera nie jest zalecana by nie zmienić lub zniszczyć badanej próbki.

## Opis zagadnienia

### *Nowe nanostrukturalne materiały wykorzystywane jako baza dla efektu SERS*

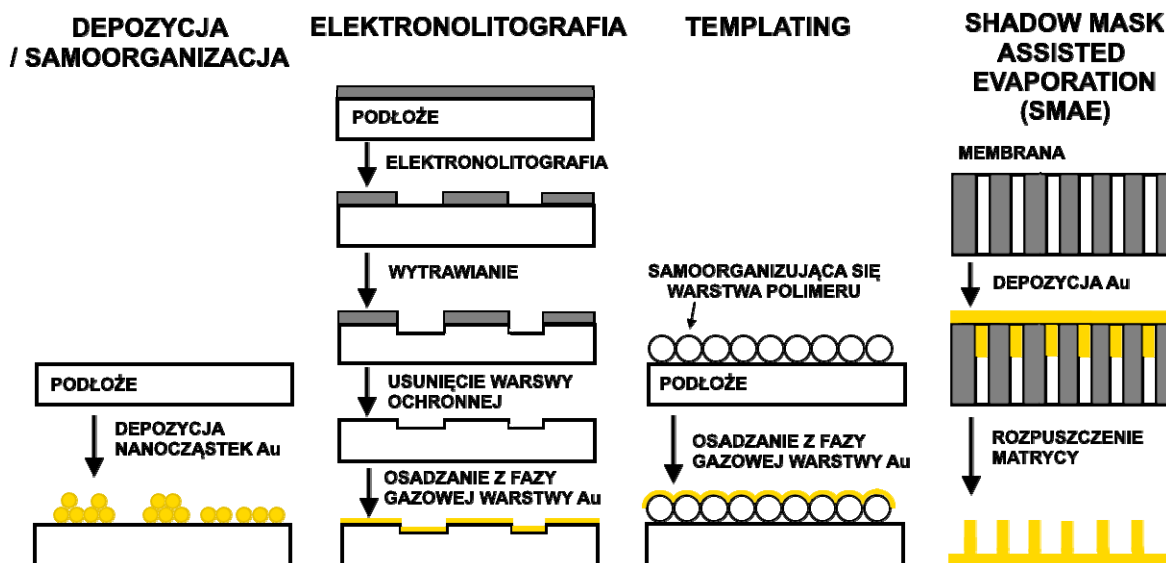
Efekt SERS można obserwować dla szerokiego spektrum substancji zaadsorbowanych na powierzchni stosunkowo wąskiego grona metali. Efekt ten początkowo potwierdzono dla srebra, miedzi, złota, litu, potasu oraz sodu, czyli metali, które wykazują duży współczynnik odbicia dla światła widzialnego [19]. Jednak największy efekt wzmacniający osiągnięto przy wykorzystaniu powierzchni pokrytych złotem, srebrem oraz miedzią. Substancje wykorzystywane przy efekcie SERS tradycyjnie wybierane były ze względu na pożądane właściwości optyczne. Wykorzystywane są tutaj chropowate powierzchnie elektrod uzyskane w cyklu utleniania-redukcji (ORC), koloidalne nanocząstki czy ograniczone powierzchniowo nanostruktury. Ich znaczenie spadło znacząco w związku z rozwojem podłoży o podwyższonej mocy amplifikacji [4]. Tradycyjne materiały zostają jednak coraz częściej wyparte poprzez zastosowanie nanotechnologii. Przygotowanie odpowiednich powierzchni dla SERS wymaga ścisłej kontroli rozmiaru, kształtu oraz dystansu pomiędzy kolejnymi cząsteczkami w materiale, tak samo jak i jego właściwości dielektrycznych. Parametry te muszą być tak dobrane, aby była pewność, że wykorzystywany laser wzbudzi LSPR.

Nanocząstki coraz częściej pełnią rolę powierzchni wzmacniającej sygnał ramanowski, głównie za sprawą silnej aktywności w SERS oraz łatwości przygotowania pokrytej nimi powierzchni. Najprostsza synteza z roztworu koloidalnego jednak ma swoje minusy, jakim jest łatwość aglomeracji nanocząstek metali. Proces ten jest trudny do kontrolowania, przez co same pomiary SERS nie są stabilne w długim okresie czasu. Podczas przygotowania nanocząstek nie uzyskuje się również wystarczającej powtarzalności charakterystyki warstwy wzmacniającej sygnał [7]. Jednak podłoża koloidalne nanocząstek nie wymagają wyrafinowanych urządzeń do wytwarzania i dobrze nadają się do badań układów fazowych za pomocą SERS [5]. Proste wykorzystanie nanocząstek wraz z rozwojem technologii zostało uzupełnione poprzez zaawansowane metody tworzenia nanostruktur mających właściwości aktywne w SERS. Metaliczne nanostruktury można wytwarzać poprzez nanolitografię, metody nanoszenia matrycy (tzw. templating), zastosowanie samoorganizujących się związków, zwykle polimerów stanowiących podstawę dla warstwy wzmacniającej metalu oraz inne nowe metody np. te z wykorzystaniem rozpuszczalnych membran stanowiących matrycę dla wytworzenia finalnej postaci nanostruktury o pożądanym kształcie i właściwościach (rys. 2). Wśród metod nanoszenia matrycy bardzo często stosowane jest depozycja z fazy gazowej, bądź depozycja elektrochemiczna. Otrzymanie nanocząstek o pożądanym parametrach wymaga kontroli kształtu, rozmiaru i ich powierzchniowej dystrybucji na materiale, jednak jest konieczne dla osiągnięcia dobrego wzmocnienia sygnału ramanowskiego [13]. Dotychczas

mogło to zostać osiągnięte przy użyciu litografii i innych bezpośrednich metod nanoszenia. Jest to jednak czasochłonne i wiąże się z kosztami inwestycji w aparaturę. Nowe metody wykorzystują samoorganizujące się właściwości nanosfer do tworzenia jednolitych morfologicznie struktur na danej powierzchni nośnika pełniących rolę maskującą podczas osadzania właściwej warstwy metalu. Powierzchnie, jakie mogą być pokryte taką warstwą, limitowane są przez tworzone struktury krystaliczne podczas samoorganizacji cząsteczek maskujących.

Interesującym zaawansowanym rozwiązaniem proponowanym w ostatnich latach jest tzw. nanodrukowa litografia (ang. *nanoimprint lithography*). W metodzie tej, w przeciwieństwie do tradycyjnej litografii, nie jest wykorzystywana samoorganizująca się monowarstwa jako maska, natomiast główne narzędzie stanowi koloidalna pieczęć wykonana z materiałów polimerowych. Opisywana metoda angażuje cztery główne narzędzia: wspomnianą pieczęć, która może być zarówno sztywna, jak i zbudowana z elastomerycznego materiału o pożądanym wzorze; metodę nanoszenia cienkiej warstwy na zewnętrzne krawędzie pieczęci; metodę doprowadzania pieczęci do fizycznego kontaktu z właściwym podłożem, a także takie przygotowanie owych materiałów, aby nie dochodziło do przywierania osadzonego materiału na pieczęci [3]. Technika ta pozwala na wielokrotne korzystanie z tej samej pieczęci przy wytwarzaniu właściwego substratu SERS, a przez co (dziwnie to brzmi – jeżeli a pełni funkcję spójnika „i”, to nie daje się przed nim kropki) ma duży potencjał w powiększeniu skali wytwarzania odpowiednich podłoży i jest efektywne kosztowo.

Nowe rozwiązania przygotowania odpowiednich substratów SERS pojawiają się w literaturze przedmiotu cały czas i dążą do opracowania prostych rozwiązań, a zarazem zapewniających wysokie wzmocnienie sygnału oraz powtarzalność procesu produkcji. Rozwiązania angażujące litografię zapewniają doskonałą kontrolę nad tworzonymi formami substratu, jednak wysokie koszty użytkowania kierują poszukiwania na inne tory. Jedną z proponowanych alternatyw może być wykorzystanie fenomenu samoorganizujących się polimerowych zmarszczek z prostą srebrną powłoką (ang. *self-organized polymer wrinkles*) proponowanych przez Stenberga i wsp. [11]. Wytworzenie takiej powierzchni o charakterystycznej pofałdowanej strukturze nie wymaga udziału litografii. Główną rolę pełni tutaj plazma argonowa i proces ogrzewania powierzchni. W związku z tym, nie są wymagane żadne specjalne kosztowne procesy produkcji. Ponadto zaprezentowane przez Stanberga i wsp. wyniki dają podstawę do dalszego wykorzystania warstw samoorganizujących się polimerów w procesie masowego przygotowywania substratu SERS o dużym stopniu wzmocnienia i powtarzalności. Wzmocnienie sygnału generowanego przez pofałdowaną powierzchnie zmarszczek jest 8-krotnie wyższe, w porównaniu do płaskiego podłoża, przy jednoczesnym zwiększeniu powtarzalności pomiaru.



Rys. 2: Różne metody przygotowania powierzchni wzmacniającej na potrzeby pomiarów SERS.

Zaproponowaną ostatnio alternatywą dla metod konwencjonalnych, jak wspomniano wcześniej, jest tworzenie trójwymiarowych struktur aktywnych w procesie SERS przez wykorzystanie specjalnej matrycy i kontrolowane osadzanie warstwy aktywnej. Metoda ta została nazwana przez twórców jako *shadow mask assisted avaporation* (SMAE) [2, 12]. Poprzez odpowiednio kontrolowane parametry kąta padania nanoszonej warstwy, obrotu podłożem, bądź szybkości osadzania można tworzyć szeroką mozaikę różnych geometrycznie struktur, których rozmiar limitowany jest przez zastosowaną matrycę.

Jak podają autorzy [2] warstwa wybranego metalu np. złota bądź srebra jest nanoszona na nanoporowatą matrycę np. z anodyzowanego tlenku glinu (AAO). Podczas tego procesu powierzchnia matrycy, jak również wewnętrzne ścianki porów są wystawiane na nanoszoną warstwę wzmacniającego sygnał metali. Kolejnym krokiem jest usunięcie matrycy poprzez jej rozpuszczenie w roztworze NaOH, po czym pozostała warstwa metaliczna może zostać umieszczona na nośniku z poli(dimetylosiloksanu) (PDMS). Wykazano, że różne kształty struktur tworzonych tą metodą mają inne właściwości wzmacniającego sygnał ramanowski.

Nowe metody wytwarzania substratu SERS łączą obecnie wytwarzane nanostruktury z innymi materiałami, jak np. kryształy foniczne, bionanomateriały, światłowody czy grafen. Wspomniane materiały hybrydowe są obecnie przedmiotem intensywnych badań, także pod względem efektu SERS. Zastosowanie tych materiałów osobno, bez dodatkowych elementów może prowadzić jedynie do ograniczonego efektu wzmocnienia. O wiele lepiej sprawdza się połączenie np. siatek dielektrycznych czy kryształów fonicznych z nanocząstkami o właściwościach plazmonicznych. Obserwowane wzmocnienie sygnału na takim materiale jest wielokrotnie wyższe [15]. Nanomateriały najlepiej tworzone są przez samą naturę, np. biorąc pod uwagę układy do pułapkowania światła

słonecznego wykorzystywanego w procesie fotosyntezy, obiekty te stanowią inspirację dla tworzenia nanofonicznych struktur w przemyśle. Same mikroorganizmy mogą być wykorzystywane do tworzenia nanoukładów. Takie połączenie zostało zaprezentowane przez Wanga i wsp. Wykorzystali oni okrzemki jako nośnik dla nanocząstek. Ponieważ okrzemki wbudowują w swoją strukturę rozpuszczalny w wodzie kwas krzemowy tworząc układy odpowiadające kryształom fonicznym, stwierdzono, że wzbogacając środowisko w nanocząstki srebra, również i one zostaną przez okrzemki wykorzystane i wbudowane w układy wewnątrzkomórkowe. Tak otrzymana struktura okazała się być aktywna w efekcie SERS i w rezultacie uzyskano wzmocnienie sygnału porównywalne dla siatek dielektrycznych [9]. Innym nowym materiałem o olbrzymim potencjale do zastosowań spektroskopowych jest grafen. Jest to pojedyncza warstwa atomów węgla w dwuwymiarowej strukturze plastra miodu i wykazująca duże właściwości rozpraszające sygnał ramanowski, co jest związane z unikalnym układem elektronów i fotonów. W pracy Shen i wsp. [16] wykorzystali pojedynczą warstwę grafenu, na którą naniesiono warstwę filmu złota, jako substratu SERS przy wykorzystaniu do charakterystyki cząsteczki rodamin 6G (R6G). Wykazano, że tak przygotowany substrat może być użyty do badania cząsteczek o niewielkim stężeniu i niskiej odpowiedzi rozpraszania ramanowskiego, otrzymując w rezultacie bardzo intensywne pasma ramanowskie. Znaczną redukcję tła fotoluminescencyjnego uzasadniono transferem energii rezonansowej pomiędzy złotem, a jednowarstwowym grafenem.

**Efekt SERS w badaniu katalizatorów heterogenicznych**  
Kataliza heterogeniczna odgrywa istotną rolę w wielu procesach chemicznych, środowiskowych czy tych dotyczących konwersji energii. Nanocząstki pełnią obecnie istotną rolę i są szeroko wykorzystywane w wielkoskalowych procesach przemysłowych.

Początkowo ich wykorzystanie wiązano jedynie z polepszeniem dostępnych centrów aktywnych w procesach chemicznych, co spowodowane jest ich rozmiarem geometrycznym. Wraz z rozwojem technologicznym i opracowaniem metod kontrolowania parametrów wytwarzania nanocząstek (m. in. kształtu czy rozmiaru) ich właściwości stawały się coraz częściej badane i wykorzystywane w katalizie heterogenicznej. Dowiedziono, że właściwości nanocząsteczek są znacząco różne od właściwości większych ziaren danych materiałów, głównie przez udział efektów niegeometrycznych, jak zmiany w strukturze elektronowej, oddziaływaniu katalizatora i substratu czy ich cech morfologicznych.

Rodzaj metalu wykorzystywanego do pokrycia powierzchni istotnie wpływa na wartość wzmocnienia, jak to pokazano wcześniej, i jednocześnie znacznie ogranicza użycie techniki SERS w badaniach katalizatorów heterogenicznych jedynie do metali stosowanych również jako czynnik wzmacniający. Jednak udowodniono, że pewien efekt wzmocnienia w SERS może być obserwowany dla niekonwencjonalnych metali, często wykorzystywanych jednak w katalizie heterogenicznej (Pt, Pd, Rh, Ru, Fe, Co i Ni) [14]. Efekt wzmocnienia jest jednak kilka rzędów mniejszy, niż ten obserwowany dla złota czy srebra. Innym podejściem do możliwości prowadzenia pomiarów SERS przy katalizie heterogenicznej jest wzbogacenie samego substratu SERS w warstwę katalizatora. Taka strategia została opisana m.in. przez Wealer'a [17] jako depozycja warstwowa, w której za pomocą elektrodpozycji naniesione na złote elektrody zostały cienkie warstwy metali przejściowych grupy platynowców. W ten sposób uzyskano informacje na temat zachodzącego procesu katalitycznego zarówno w środowisku elektrochemicznym, jak i gazowym. Badano zjawiska chemisorpcji, utleniania powierzchniowego, czy utleniania metanolu na powierzchni tlenków metali przejściowych [20].

W badaniach katalizatorów coraz częściej niezbędne okazują się techniki mogące pozwolić na charakterystykę danego centrum aktywnego w trakcie trwania procesu katalitycznego, czyli w realnych warunkach temperaturowo-ciśnieniowych. Techniki takie nazywane są technikami *in situ*. W 1997 roku temu po raz pierwszy zademonstrowano możliwość analizy pojedynczych molekuł z wykorzystaniem efektu SERS [6]. W technice SM-SERS (ang. *single molecule surface-enhancement Raman spectroscopy*) nie ma konieczności stosowania dodatkowej cząsteczki sondy wykazującej fluorescencję, aby być w stanie dokonać charakterystyki

pojedynczego centrum aktywnego. SM-SERS wymaga substratu, na którym obecne będą „hot spots”, czyli miejsca o bardzo wysokim wzmocnieniu elektromagnetycznym występujące pomiędzy sąsiednimi nanocząsteczkami substratu. W tym przypadku wzmocnienie wynika głównie z efektu zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego [18].

Duży przekrój czynny dla detekcji pojedynczych cząsteczek przez SERS stwarza możliwość stosowania jej jako metody komplementarnej dla fluorescencji. Dodatkowe informacje w porównaniu z tą metodą związane są z dostarczaną informacją strukturalną na temat badanej cząsteczki oraz niskimi czasami zbierania danych. Ponieważ czas relaksacji wibracyjnej jest o około  $10^3$  razy krótszy, niż czas relaksacji elektronowej liczba emitowanych fotonów sygnału ramanowskiego jest większa, niż liczba fotonów fluorescencji. Niestety wyniki otrzymywane podczas pomiarów SM-SERS pomimo wielu starań optymalizacyjnych nie zapewniają odpowiedniego stopnia powtarzalności uzyskiwanych wyników. Fakt ten stanowi hamulec w szerokim zastosowaniu tej techniki do badań centrów aktywnych w katalizie.

## Podsumowanie

Technika SERS umożliwia pomiar z bardzo dużą czułością, przez co można analizować substancje w bardzo niskich stężeniach uzyskując bogatą informację na temat jej struktury. Główną barierą w zastosowaniu SERS w typowych analizach chemicznych jest brak kompletnej metodyki przygotowania próbek do otrzymania powtarzalnych wyników pomiarowych, prowadzących do możliwości przeprowadzenia analizy ilościowej. Pomimo proponowanych wielu metod praktycznego przygotowania odpowiednich warstw wzmacniających sygnał ramanowski, wciąż poszukiwane są metody proste a jednocześnie zapewniające wysoki stopień wzmocnienia sygnału, jak i powtarzalności pomiaru. Z pomocą przychodzą nowe zaawansowane metody nanoszenia wykorzystujące elektronolitografię, czy tworzenie struktur trójwymiarowych z zastosowaniem elektrochemicznej obróbki materiału a także przy zastosowaniu materiałów niekonwencjonalnych. Przy opracowywaniu nowych metod zawsze należy brać pod uwagę kompromis pomiędzy pożądanym wzmocnieniem a powtarzalnością przygotowania substratu SERS do pomiaru.

## Literatura

1. Abdelsalam, M.E., Mahajan, S., Bartlett, P.N., Baumberg, J.J., Russell, A.E., SERS at structured palladium and platinum surfaces, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(23), 7399–406.
2. Chung, A.J., Huh, Y.S., & Erickson, D., Large area flexible SERS active substrates using engineered nanostructures, *Nanoscale*, 2011, 3(7), 2903–8.
3. Ding, T., Sigle, D.O., Herrmann, L.O., Wolverson, D., Baumberg, J.J., Nanoimprint lithography of Al nanovoids for deep-UV SERS, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(20), 17358–63.

4. Gómez, M., Lazzari, M., Reliable and cheap SERS active substrates, *Materials Today*, 2014, 17(7), pp. 358–359.
5. Haynes, C.L., McFarland, A.D., Van Duyne, R.P., Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *Analytical Chemistry*, 2005, 77(17), pp. 338A–346A.
6. Kneipp, K., Wang, Y., Kneipp, H., Perelman, L.T., Itzkan, I., Dasari, R.R., Feld, M.S., Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS), *Physical Review Letters*, 1997, 78(9), 1667–1670.
7. Li, D.-W., Zhai, W.-L., Li, Y.-T., Long, Y.-T., Recent progress in surface enhanced Raman spectroscopy for the detection of environmental pollutants, *Microchimica Acta*, 2013, 181(1-2), pp. 23–43.
8. Pettinger, B., Wetzels, H., Surface Enhanced Raman Scattering from Pyridine, Water, and Halide Ions on Au, Ag, and Cu Electrodes, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, 1981, 85(6), pp. 473–481.
9. Ren, F., Campbell, J., Wang, X., Rorrer, G.L., Wang, A.X., Enhancing surface plasmon resonances of metallic nanoparticles by diatom biosilica, *Optics Express*, 2013, 21(13), 15308–13.
10. Sharma, B., Frontiera, R.R., Henry, A.-I., Ringe, E., Van Duyne, R.P., SERS: Materials, applications, and the future, *Materials Today*, 2012, 15(1-2), pp. 16–25.
11. Stenberg, H., Matikainen, A., Daniel, S., Nuutinen, T., Stenberg, P., Honkanen, S., Suvanto, M., Self-organized Polymer Wrinkles: A Lithography-free Pathway for Surface-enhanced Raman Scattering (SERS) Substrates, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2015, 300(4), pp. 386–390.
12. Stosch, R., Yaghoobian, F., Weimann, T., Brown, R.J. C., Milton, M. J.T., Güttler, B., Lithographical gap-size engineered nanoarrays for surface-enhanced Raman probing of biomarkers, *Nanotechnology*, 2011, 22(10), 105303.
13. Strehle, K.R., Cialla, D., Rösch, P., Henkel, T., Köhler, M., Popp, J., A reproducible surface-enhanced raman spectroscopy approach. Online SERS measurements in a segmented microfluidic system, *Analytical Chemistry*, 2007, 79(4), 1542–7.
14. Tian, Z.-Q., Ren, B., Wu, D.-Y., Surface-Enhanced Raman Scattering: From Noble to Transition Metals and from Rough Surfaces to Ordered Nanostructures, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 106(37), pp. 9463–9483.
15. Wang, A.X., Kong, X., Review of Recent Progress of Plasmonic Materials and Nano-Structures for Surface-Enhanced Raman Scattering, *Materials*, 2015, 8(6), pp. 3024–3052.
16. Wang, Y., Ni, Z., Hu, H., Hao, Y., Wong, C.P., Yu, T., Shen, Z.X., Gold on graphene as a substrate for surface enhanced Raman scattering study, *Applied Physics Letters*, 2010, 97(16), 163111.
17. Weaver, M.J., Surface-enhanced Raman spectroscopy as a versatile in situ probe of chemisorption in catalytic electrochemical and gaseous environments, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2002, 33(5), pp. 309–317.
18. Wustholz, K.L., Henry, A.-I., McMahon, J.M., Freeman, R.G., Valley, N., Piotti, M.E., ... Van Duyne, R.P., Structure-activity relationships in gold nanoparticle dimers and trimers for surface-enhanced Raman spectroscopy, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(31), 10903–10.
19. Yates, J.T., Madey, T.E., *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces*, MA: Springer US, Boston 1987.
20. Zou, S., Williams, C.T., Chen, E. K.-Y., Weaver, M.J., Surface-Enhanced Raman Scattering as a Ubiquitous Vibrational Probe of Transition-Metal Interfaces: Benzene and Related Chemisorbates on Palladium and Rhodium in Aqueous Solution, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(45), pp. 9039–9049.