

METAL NANOSTRUCTURED SURFACES FOR ELECTROCHEMICAL DETECTION OF BIOMOLECULES

Matej Dzuro

Master Degree Programme (2), FEEC BUT

E-mail: xdzuro01@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Jana Drbohlavová

E-mail: drbohla@feec.vutbr.cz

Abstract: This work deals with the preparation of gold nanostructures for applications in electrochemical sensors and biosensors. The emphasis is focused mainly on the template-based electro-deposition method and studying the effect of conditions on properties of nanostructures.

Keywords: nanostructures, deposition, template, anodization, electrochemical deposition, nano-rods

1. ÚVOD

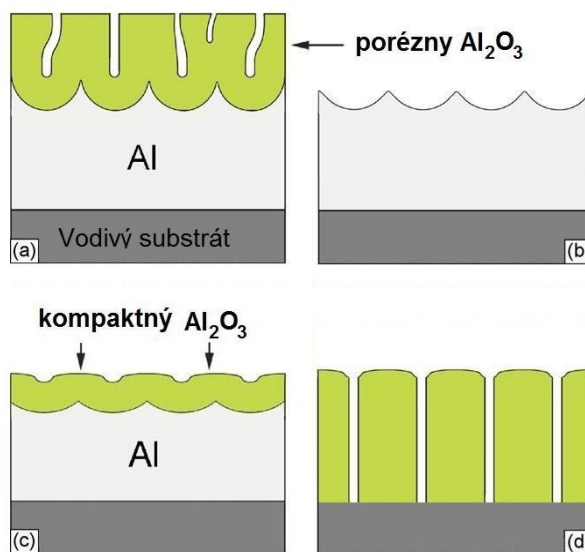
Vďaka svojim unikátnym fyzikálnym vlastnostiam sú nanomateriály obsahom nespočetných výskumov v ich využití v optoelektronike, mikroelektronických zariadeniach a hlavne v medicíne, kde majú vysoký potenciál v použití ako senzory a biosenzory pri chemickej analýze.

Rýchly, lacný a ľahko reprodukovateľný spôsob vytvorenia nanoštruktúrovaného povrchu na substrátoch predstavujú nelitografické metódy využívajúce periodicky usporiadané šablóny alebo masky (tzv. template based methods). Jedným z najpoužívanejších materiálov je membrána anodizovaného oxidu hliníka (z anglického anodized aluminium oxide - AAO), ktorá obsahuje hexagonálne usporiadané polia nanopórov [1, 2].

2. VÝROBA NANOŠTRUKTÚROVANÝCH POVRCHOV

2.1. PRÍPRAVA ŠABLÓNY Z ANODIZOVANÉHO OXIDU HLINÍKA

AAO šablóny sú vytvárané anodickou oxidáciou (anodizáciou) hliníka za určitých podmienok. Na ich tvorbu vplýva anodizačné napätie, teplota a druh elektrolytu a homogénnosť a čistota hliníkovej vrstvy.



Obr. 1: Dvojkroková anodizácia Al

Ak majú byť nanopóry pravidelne hexagonálne usporiadané, je vhodné použiť dvojkrokovú anodizáciu názorne ukázanú na obr. 1. Dvojkroková anodizácia pozostáva z krátkej anodizácie, nasledovanej odleptaním vytvorenej Al_2O_3 vrstvy (obr. 1 a, b), a druhého kroku anodizácie, počas ktorého sa sformuje usporiadané pole nanopórov (obr. 1 c, d) [1, 3].

Boli vyrobené AAO šablóny pre budúce využitie na vytváranie nanoštruktúr. Tieto šablóny boli vytvorené z Al fólie hrubej 50 μm . Ako elektrolyty boli použité H_3PO_4 a $(\text{COOH})_2$ o teplote 8–10 $^\circ\text{C}$ pri rôzne veľkých anodizačných napätiach. Rozpis kombinácií týchto podmienok je v tabuľke 1.

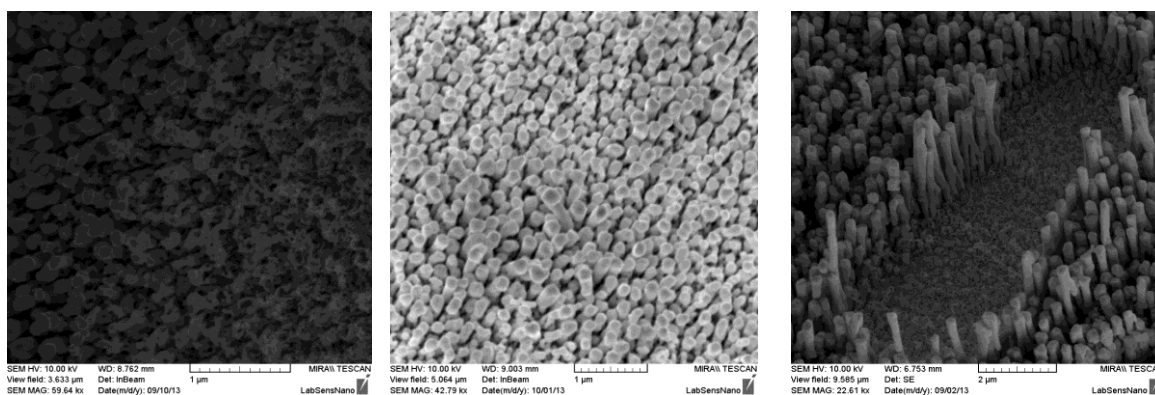
Tabuľka 1: Podmienky výroby nanoporéznych Al_2O_3 membrán a priemery nanopórov v nich

Anodizačné napätie [V]	Elektrolyt	Priemer pórov [nm]
100	1,8M H_3PO_4	170–200
90	0,3M $(\text{COOH})_2$	140–170
80	0,3M $(\text{COOH})_2$	120–150
75	0,3M $(\text{COOH})_2$	95–125
70	0,3M $(\text{COOH})_2$	75–105

2.2. PRÍPRAVA AU NANOTYČINIEK POMOCOU AAO ŠABLÓN

Zlato poskytuje dostatočnú afinitu pre biomolekuly, takže je veľmi dobre použiteľné v elektrodách biosenzorov. Nanoštruktúrami bola kvôli krátkosti času zatiaľ modifikovaná len tenká zlatá vrstva naparená na jednej strane anodískov Whatman hrubých 60 μm s nominálnym priemerom pórov 100 nm.

Anodisky s jednou stranou pokrytou napareným zlatom boli touto stranou opatrne prilepené na vodivú Cu pásku. Následne bola celá vzorka umiestnená pod teflonovú hlavu a tá bola na ňu kvôli výnimočnej krehkosti anodískov len jemne pritlačená. Na depozíciu zlata bol použitý vodný roztok $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ a H_3BO_3 , konštantný prúd 2 a 3 mA počas 400–900 s, čo pri priemere použitej teflonovej hlavy - 5 mm predstavuje prúdovú hustotu 10,2 a 15,3 mA/cm^2 . Vzniklo pole zlatých nanotyčiek usporiadaných podľa štruktúry rozmiestnenia pórov v anodisku. AAO šablóna v podobe anodisku bola po depozícii zlata selektívne odleptaná v 0,1M NaOH o teplote 40 $^\circ\text{C}$. Leptanie trvalo 40 minút.



Obr. 2: vľavo - Au nanoštruktúry vytvorené depozičným prúdom 3mA počas doby 400 s - vidíme zárodoky nanotyčiek; stred - Au nanoštruktúry vytvorené depozičným prúdom 3mA počas doby 600 s - vidíme nanotyčinky; vpravo - Au nanotyčinky vyrobené depozičiou zlata do anodisku depozičným prúdom 2 mA počas doby 900 s vysoké 1–4 μm ; nasnímané pomocou SEM mikroskopu.

Nanotyčinky vyrobené galvanickou depozíciou do anodiskov mali dĺžku od 0,5 μm do 4 μm . Ich priemery boli väčšie ako výrobcom udávané priemery pórov anodiskov 100 nm, a pohybovali sa v rozmedzí 170–250 nm. Závislosť veľkosti vytvorených nanoštruktúr (množstva nadeponovaného zlata) na dobe depozície je vidieť na obr. 2 vľavo a v strede. Najvyššie Au nanotyčinky viditeľné na obr. 2 vpravo sa podarili vyrobiť pri použití prúdu 2mA po dobu 900 s. Ich výška sa pohybovala od 1 do 3 μm , miestami až do 4 μm . Je vidieť, že ich výška je nehomogénna, tento problém by mala vyriešiť pulzná depozícia Au, ktorá poskytne čas zlatým iónom zregenerovať a prečerpáť depozičný roztok v póroch.

Charakterizácia vytvorených Au nanotyčínok prebehla pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu Mira II MLU (Tescan Mira).

3. ZÁVER

Bol zistený vplyv podmienok prípravy na tvar a veľkosť jednotlivých nanoštruktúr. Zmenou anodičného napätia pri výrobe AAO šablóny je možné kontrolovať priemery nanopórov v nej a tým aj priemery neskôr vytvorených nanoštruktúr. Zvyšovaním tohto napätia sa priemery zväčšujú a naopak. Vyrobené AAO šablóny sú pripravené na depozíciu zlata. Pri depozícii zlata do anodiskov sa ukázala závislosť doby depozície na výške nadeponovaných nanoštruktúr. Čím dlhšia bola táto doba, tým vyššie boli vyrobené nanoštruktúry.

V ďalšej časti práce budú všetky pripravené nanotyčinky charakterizované pomocou elektrochemickej impedančnej spektroskopie a cyklickej voltametrie. Ako modelová biomolekula pre štúdium vhodnosti použitia elektród s takýmito nanotyčkami v biosenzoroch bude použitá glukóza.

POĎAKOVANIE

Tento príspevok vznikol za podpory projektu SIX: CZ.1.05/2.1.00/03.0072.

REFERENCIE

- [1] DZURO, M. Příprava nanostruktur s využitím nanoporézní masky. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 38 s. Vedúca bakalárskej práce Ing. Jana Drbohlavová, Ph.D.
- [2] Chik, H.; Xu, J.: Nanometric superlattices: non-lithographic fabrication, materials, and prospects.; 2004, Materials Science and Engineering, R 43 pp. 103 - 138.
- [3] MOZALEV, A. et al. Growth of multioxide planar film with the nanoscale inner structure via anodizing Al/Ta layers on Si. *Electrochimica Acta*, 2009, sv. 54, č. 3, s. 935-945. ISSN 0013-4686.