

ESPECTROSCOPIA DE EXTINCIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURA, CONFIGURACIÓN Y TAMAÑO DE NANOPARTÍCULAS DE Cu GENERADAS POR ABLACIÓN CON LÁSER DE FS



Jesica M. J. Santillán¹, Fabián A. Videla^{1,2}, Marcela B. Fernández van Rapp³, Diego Muraca⁴, Daniel C. Schinca^{1,2} y Lucía B. Scalfardi^{1,2}

¹ Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp) (CONICET La Plata - CIC), La Plata, Argentina

² Área Departamental de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Argentina

³ Instituto de Física La Plata (IFLP) - Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP - CONICET, Argentina

⁴ Instituto de Física "Gleb Wataghin" (IFGW) de la Universidade Estadual de Campinas, Brasil



Jornada Platense de Difusión de la Física, 29 de Noviembre de 2013, Fac. de Cs. Exactas - UNLP, La Plata, Argentina

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, las nanopartículas (Nps) de Cu y sus óxidos han sido objeto de investigación debido a sus potenciales aplicaciones en áreas de la ciencia y la tecnología. Las propiedades del Cu hacen que sea un material prometedor para la integración fotónica y electrónica en dispositivos miniaturizados para su uso en nanosensores biológicos,¹⁻⁵ así como su capacidad de inserción en matrices poliméricas huésped para aplicaciones ópticas no lineales.⁶⁻⁸

En este trabajo se analiza la estructura y el tamaño de dos especies (Cu y Cu₂O) de Nps dispuestas en dos estructuras (núcleo desnudo o de núcleo-recubrimiento) y en dos tipos de configuraciones (Cu-Cu₂O o Cu₂O-Cu), producidas por ablación láser de femtosegundo sobre un blanco sólido de Cu en líquidos para diferentes energías.

La caracterización de estas Nps se realiza a través del ajuste de los espectros de extinción UV-Vis usando teoría de Mie, junto con la función dieléctrica compleja bulk metálica modificada convenientemente para incluir la corrección de tamaño en las contribuciones de los electrones libres y ligados.

A partir del ajuste de los espectros de extinción experimentales obtenidos, es posible establecer un valor umbral de energía por debajo del cual las Nps de Cu₂O-Cu están presentes. Se discuten en este trabajo las posibles razones por las cuales se producen los cambios en la conformación estructural de las Nps core-shell.

CÁLCULOS DE EXTINCIÓN ÓPTICA

Dado que el tamaño de las Nps consideradas es muy pequeño comparado con la longitud de onda incidente, la respuesta a la extinción óptica puede ser descripta teniendo en cuenta la aproximación electrostática. Bajo esta condición, la expresión para la sección eficaz de extinción es:⁹

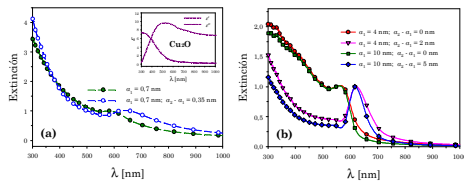
$$C_{ext} \cong C_{abs} = k \text{Im}(\alpha) \quad (1)$$

donde $k = \frac{2\pi n_m}{\lambda}$ es el número de onda del medio circundante, n_m es el índice de refracción del medio, λ es la longitud de onda incidente y α es la polarizabilidad de la esfera.

Para estructuras core-shell α se escribe como:

$$\alpha = 4\pi a_2^3 \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_m)(\epsilon_1 + 2\epsilon_2) + f(\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_m + 2\epsilon_2)}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_m)(\epsilon_1 + 2\epsilon_2) + f(2\epsilon_2 - 2\epsilon_m)(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (2)$$

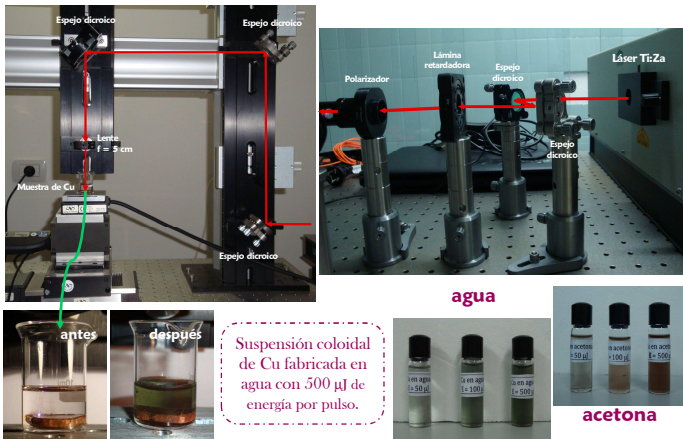
$f = (a_1/a_2)^3$ es el cociente entre los radios interior y exterior de la esfera, $a_1 = a_{core}$ es el radio del núcleo (Cu o Cu₂O), $a_2 = a_{(core+shell)}$ es el radio exterior (núcleo + recubrimiento), $\epsilon_1 = \epsilon_1(\lambda, a_1)$, $\epsilon_2 = \epsilon_2(\lambda)$ y $\epsilon_m = \epsilon_m(\lambda)$ son las funciones dieléctricas del núcleo, del recubrimiento y del medio circundante, respectivamente.



Espectros de extinción óptica calculados, ambos normalizados, para partículas de cobre¹⁰ de estructura simple comparados con partículas de estructura core-shell con el mismo radio de núcleo y 50% de espesor de Cu₂O: (a) subnanométricas y (b) nanométricas. El recuadro en la Fig. (a) muestra la función dieléctrica de Cu₂O tomada de Palik.¹¹

DISEÑO EXPERIMENTAL

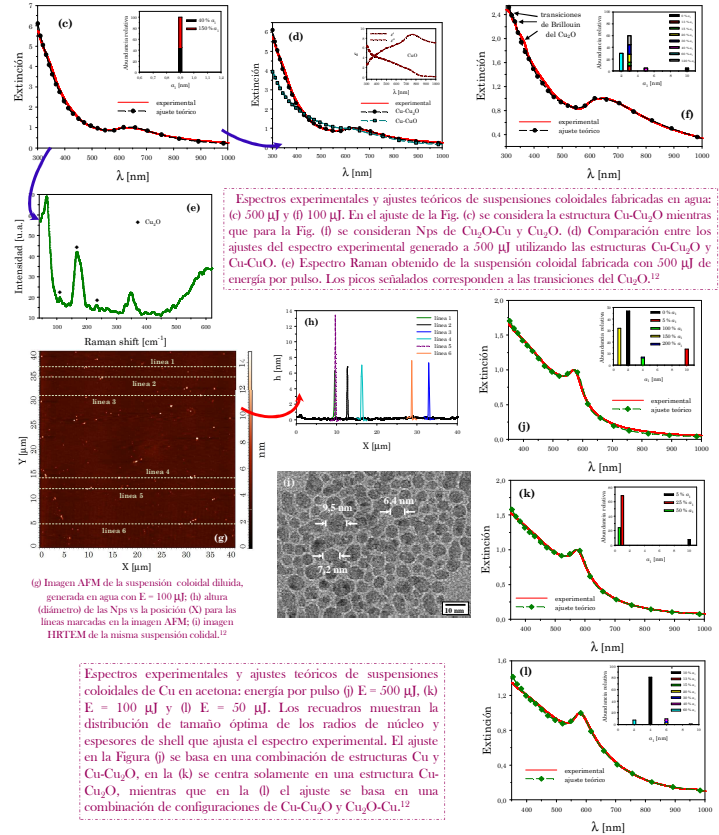
Las suspensiones coloidales de Cu se fabricaron por ablación láser con pulsos ultracortos de un Ti:Za de 120 fs de ancho con una tasa de repetición de 1 kHz centrada en una $\lambda = 800$ nm, y con energías por pulso de 50, 100 y 500 μ J, en agua y acetona.



AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dra Marcela Fernández van Raap por las imágenes AFM y al Dr. Diego Muraca por las imágenes HRTEM. Este trabajo fue realizado con la ayuda de los proyectos: PIP (CONICET) 0394, PME 2.006-00.018 (ANPCYT), 11/1151 (Fac. de Ing., UNLP) y los fondos de IFLP - CONICET, Argentina. Daniel C. Schinca y Fabián A. Videla son miembros de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia. de Bs. As (CIC). Lucía B. Scalfardi y Marcela B. Fernández van Raap son investigadoras del CONICET y Jesica M. J. Santillán es becaria posdoctoral del CONICET.

RESULTADOS



CONCLUSIONES

- Las Nps fabricadas son esféricas y muy pequeñas (menores a 10 nm de radio), permitiendo ajustar los espectros de extinción con la aproximación electrostática de la función de Mie junto con una adecuada modificación de la función dieléctrica del Cu.
- El ajuste correcto de los espectros de extinción completos permite considerar la oxidación de las Nps de Cu en el proceso de fabricación, generando estructuras core-shell de diferentes configuraciones (Cu-Cu₂O y Cu₂O-Cu) que dependen de la energía del pulso láser. El tipo de óxido presente en el recubrimiento o núcleo de las Nps fue determinado y corroborado por espectroscopía Raman.
- La distribución de tamaño, la formación estructural y configuración de las Nps generadas fueron determinadas a través del ajuste de los espectros de extinción.
- A partir del ajuste de los espectros de extinción experimentales fue posible establecer un valor umbral de energía por debajo del cual las Nps de Cu₂O-Cu comienzan a aparecer, coexistiendo con la configuración Cu-Cu₂O. Este umbral depende del medio líquido. Para el agua, es de aproximadamente 150 μ J, mientras que para la acetona es de aproximadamente 70 μ J.
- Con el objeto de comprobar los resultados obtenidos con los provenientes de otras técnicas, las suspensiones coloidales generadas se analizaron con AFM y HRTEM. Los resultados de la distribución de tamaños de estas dos técnicas muestran muy buen acuerdo con los obtenidos a través del análisis de los espectros de extinción óptica.
- La espectroscopía de extinción óptica es una técnica muy sensible a los pequeños cambios del radio de núcleo y espesor del shell, con una muy buena estadística de muestreo y complementaria con técnicas estándar como AFM, HRTEM y espectroscopía Raman, entre otras.

REFERENCIAS

¹Dieringer J. A., McFarland A. D., Shah N. C., Stuart D. A., Whitney A. V., Yonzon C. R., Young M. A., Zhang X. and Van Duyne R. P. 2006 *Faraday Discuss.* **132**, 9-26.
²Zhao J., Das A., Zhang X., Schatz G. C., Sligar S. G. and Van Duyne R. P. 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11004-11005.
³Moran A. M., Sung J., Hicks E. M., Van Duyne R. P. and Spears K. G. 2005 *J. Phys. Chem. B* **109**, 4501-4506.
⁴Haes A. J., Hall W. P., Chang L., Klein W. L. and Van Duyne R. P. 2004 *Nano Lett.* **4**, 1029-1034.
⁵Jiang J., Bosnick K., Maillard M. and Brus L. 2003 *J. Phys. Chem. B* **107**, 9964-9972.
⁶Quaranta A., Ceccato R., Menato C., Pederiva L., Capra N., and Dal Maschio R. 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **345-346**, 671-675.
⁷Rostovshchikova T. N., Smirmov V. V., Kozhevnikov V. M., Yavsin D. A., Zabelin M. A., Yassievich I. N. and Gurevich S. A. 2005 *Appl. Catal. A: Gen.* **296**, 70-79.
⁸Gotoh Y., Igarashi R., Ohkoshi Y., Nagura M., Akamatsu K., and Deki S. 2000 *J. Mater. Chem.* **10**, 2548-2552.
⁹Böhren C. F. and Huffman D. R. 1998 *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York: Wiley).
¹⁰Johnson P. B. and Christy R. W. 1972 *Phys. Rev. B* **6**, 4370-4379.
¹¹Palik E. D. 1998 *Handbook of Optical Constants of Solids* (New York: Academic).
¹²Santillán J. M. J., Videla F. A., Fernández van Raap M. B., Schinca D. C. and Scalfardi L. B. 2013 *J. Appl. Phys.* **113**, 134305-9.