

Obtención de un sustrato para medición SERS

Humberto Contreras-Cuevas

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Xalapa Ver 91000
hcontrerascuevas@gmail.com

José Trinidad Holguín-Momaca

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Chihuahua, México, 31136
jose.holguin@cimav.edu.mx

Alejandro Vega Ríos

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Chihuahua, México, 31136
alejandro.vega@cimav.edu.mx

Alfredo Márquez-Lucero

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Durango, México 30147
alfredo.marquez@cimav.edu.mx

Iván Alziri Estrada-Moreno

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Chihuahua, México, 31136
ivan.estrada@cimav.edu.mx

Temática general: Materiales

Resumen

En este trabajo, se obtuvieron nanopartículas metálicas a partir de la fragmentación térmica (750°C) de una película de espesor nanométrico de Ag o Au. De esta manera se obtuvo una morfología regular de nanopartículas a través del sustrato de silicio. Los sustratos obtenidos fueron caracterizados con microscopía electrónica de barrido y cubiertos con una solución diluida (208 μM) de rodamina 6G para probarlos como sustratos activos para SERS. Obteniendo, que los materiales con los menores tamaños de partícula, 13.53 nm para Ag y 50.12 nm para el Au, son los que presentan mejor actividad SERS.

Palabras clave: SERS, nanopartículas, Ag, Au.

Abstract

In this work metallic nanoparticles were obtained from thermal fragmentation (750°C) from Ag or Au films of nanometric thickness. In this way a regular morphology of nanoparticles was obtained through the silicon substrate. The obtained substrates were characterized by scanning electron microscopy and covered with a dilute solution (208 μM) of rhodamine 6G to be tested as active substrates for SERS. The better SERS activity were for the materials obtained with smallest average particle sizes: 13.53 nm for Ag and 50.12 nm for Au.

Key words: SERS, nanoparticles, Ag, Au,

Introducción

Los arreglos de nanopartículas metálicas continúan atrayendo mucha atención debido a sus propiedades únicas y funcionales comparadas con su contraparte macroscópica. Uno de los intereses hacia estas estructuras está relacionado a sus propiedades ópticas específicas (Li, Yoshino, & Yamanaka, 2013). Cuando nanoestructuras de metales nobles, como oro o plata, son iluminadas por radiación electromagnética exhiben un fuerte pico de extinción en el rango ultra violeta – visible (UV – Vis) del espectro. Este fenómeno óptico es conocido como resonancia del plasmón de superficie (SPR) y es causado por la oscilación coherente de los electrones de la banda de conducción en la nanoestructura (Nikov et al., 2015). Las propiedades del SPR dependen de la forma, tamaño, arreglo de las nanopartículas y la constante dieléctrica del medio que rodea las nanopartículas (Phuc, Yoshino, Yamanaka, & Yamamoto, 2013).

El campo electromagnético en la zona cercana de la nanoestructura del metal también muestra propiedades específicas cuando ondas electromagnéticas irradian el sistema en condiciones de resonancia, la enorme ampliación de este campo electromagnético es utilizada en una de sus más importantes aplicaciones, la espectroscopía Raman de superficie ampliada (SERS, por sus siglas en inglés), la cual es una de las técnicas espectroscópicas más poderosas y ha sido utilizada

ampliamente en algunas áreas tales como química, ciencias de materiales, y biociencias. SERS provee un método de detección ultra sensitivo, rápido y no destructivo (Liu et al., 2016).

El desarrollo de mejoramiento efectivo de sustratos ha sido uno de los retos más grandes asociados con la técnica SERS. Se han intentado varios métodos para fabricar sustratos SERS con un buen factor de mejoramiento. Diversos sustratos SERS activos incluyen medios porosos, películas de nanopartículas metálicas y nanoestructuras bimetalicas han sido producidos por diseños sofisticados. Por ejemplo, Liu y col. (2016) proponen la deposición de nanopartículas de oro en tela de seda para la obtención de sustratos SERS flexibles que tengan aplicaciones más variadas y que requieran de un sustrato robusto, por su parte Li y col. (2013) proponen la elaboración de sustratos SERS mediante la aplicación de nanopartículas de oro en un soporte poliméricos mediante métodos de formado de patrones nanoplásticos y fragmentación térmica. Siendo necesario fabricar un sustrato con una distribución uniforme de nanopartículas para obtener mejores resultados en la ampliación de la señal. De esta manera, en el presente trabajo se propone la obtención de nanopartículas mediante fractura térmica de una película delgada de metales como oro o plata y realizar su caracterización como sustrato SERS mediante el marcador Rodamina 6G.

Procedimiento experimental

Deposito por pulverización catódica de películas de Au y Ag

Para el depósito de la película nanométrica del metal se utilizó un equipo de pulverización catódica de plasma a una potencia de 10 W, con una presión de 3×10^3 Torr y un tiempo variable de aplicación. Como sustrato se emplearon obleas de silicio. Después, las muestras se colocaron en un horno a una temperatura de 750°C durante 10 min., para realizar la fractura térmica de la película y obtener nanopartículas.

Microscopía electrónica de barrido

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Marca Jeol modelo 7401 F para obtener micrografías con aumentos de 50,000 y 100,000 X.

Preparación del analito

Para comprobar el efecto SERS, se utilizó una solución diluida de Rodamina 6G. Para ello se pesó 1 mg de Rodamina 6 G (Sigma Aldrich) y se disolvió por completo en 10 mL de agua destilada, con lo que se obtuvo una solución de concentración 208 μM , aproximadamente.

Espectroscopia Raman.

Para las mediciones de Raman se utilizó un equipo marca Horiba modelo Lab-RAM-HR-vis 633 con un láser de 632.5 nm y 10 mW de potencia. Para las pruebas se utilizó un tubo capilar para colocar sobre el sustrato una gota de la solución de Rodamina. Se dejó evaporar el solvente y una vez seco se enfocó el láser en la superficie y se llevó a cabo el barrido.

Resultados y discusión

Síntesis de nanopartículas

Después del proceso de deposición por pulverización catódica, las muestras se sometieron a un proceso térmico, por medio del cual se formaron las nanopartículas sobre la superficie. La formación de estas nanopartículas es debido a la inestabilidad termodinámica que presentan las películas delgadas a las altas temperaturas (Wu, 2011), aún por debajo de su temperatura de fusión. La Figura 1 muestra la morfología obtenida de nanopartículas de plata sobre un sustrato de silicio, caracterizadas mediante el microscopio electrónico de barrido. Se observan diferencias en los tamaños de partículas, así como la morfología obtenida.

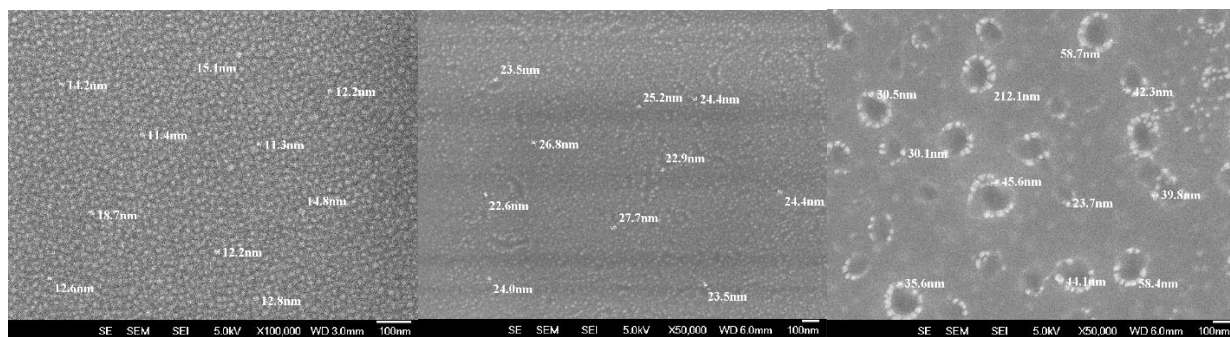


Figura 1. Micrografías de nanopartículas de plata sobre silicio, de izquierda a derecha incrementa el grosor original de la película de metal, con 5, 10 y 20 nm de espesor. También se incluye una medida del diámetro de las partículas.

Así mismo, en la Figura 2, podemos ver que las partículas obtenidas de oro son más grandes que en la plata, aunque también está distribuidas homogéneamente en la superficie analizada. La diferencia se pudiera deber al diferente punto de fusión que presentan estos dos metales, 961°C para la plata y 1064°C para el oro. Que provocará que la energía superficial de estos materiales a 750°C sea diferente e incida en el proceso de formación de nanopartículas, con diferente tamaño.

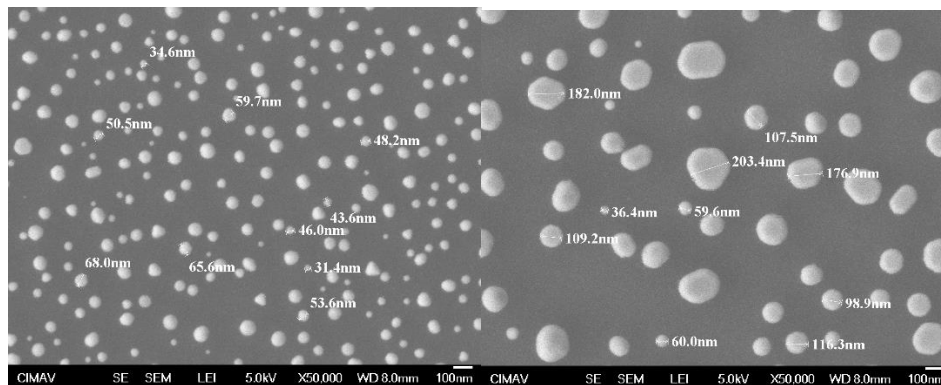


Figura 2. Micrografías de nanopartículas de oro sobre silicio, la imagen de la izquierda tenía una película de 5 nm de grosor y la de la derecha de 10 nm.

Es notable que la película de plata que originalmente tenía un espesor de 5 nm muestra una distribución más uniforme de nanopartículas para ambos metales. Con ayuda del SEM fue posible estimar el diámetro de las nanopartículas, la información obtenida se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Tamaño promedio de las nanopartículas

Tamaño de la película	Tamaño promedio de partícula	Desviación estándar
SiAg 5 nm	13.53	2.25
SiAg 10 nm	24.5	1.62
SiAg 20 nm	40.58	11.52
SiAu 5 nm	50.12	12.10
SiAu 10 nm	115.02	56.52

En la primera columna de la tabla superior se muestra el material y el espesor de la película depositada, la segunda columna muestra el tamaño promedio de las partículas obtenidas por medio

de la fractura térmica, mientras que en la tercera se muestra la desviación estándar en el tamaño de las nanopartículas. Para los mismos espesores originales de la película, en ambos metales se observa que la plata es la que tiene un tamaño de partícula menor que el oro, así como también una menor desviación, esto significa que las partículas de plata deberían tener un mejor desempeño como substrato SERS según lo reportado en la literatura (Phuc et al., 2013).

Mediciones SERS

Una vez que las nanopartículas fueron caracterizadas se procedió con las mediciones en el espectroscopio Raman. Primero se midió la absorción de los substratos solos y luego con pequeñas cantidades de solución de Rodamina 6G cuyo picos característico se encuentra cerca de 1200, 1380, 1500 y 1650 cm^{-1} , con el fin de observar el efecto SERS y hacer comparativos.

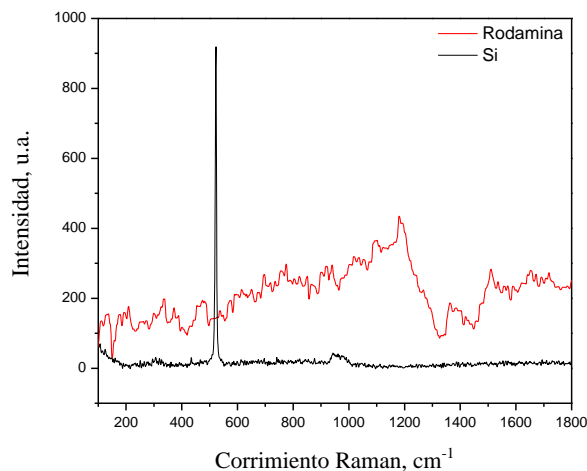


Figura 3.- Espectro Raman del silicio puro y Rodamina 6G.

En la Figura 3 se muestran los espectros del silicio puro y de la Rodamina, se observa que las señales son poco intensas ya que no rebasan las 1000 u.a, en las figuras 4 y 5 se observa un notable aumento en la intensidad de los espectros para la rodamina sobre los substratos de plata y oro a distintos espesores, para ambos metales los substratos en los que fueron depositadas películas de 5 nm de espesor son las que muestran un mayor aumento en los espectros.

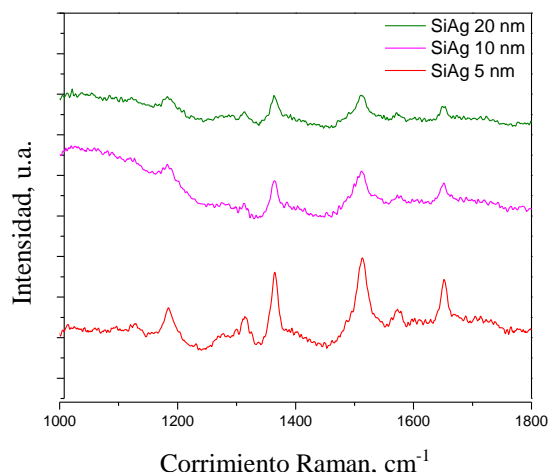


Figura 4.- Espectro Raman de nanopartículas de Ag y Rodamina 6G (208 μM).

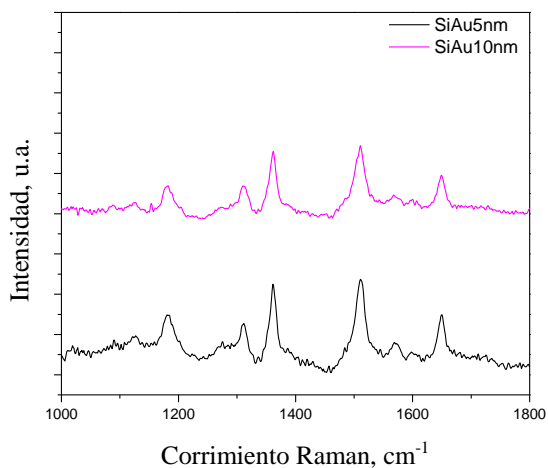


Figura 5.- Espectro Raman de nanopartículas de Au y Rodamina 6G (208 μM).

Finalmente, en la Figura 6 se muestran los substratos con las mejores señales así como también el espectro de la Rodamina sola, es evidente el aumento en la intensidad de los picos característicos del analito, los substratos de plata y oro tuvieron prácticamente la misma respuesta. Sin embargo, por la información obtenida en la Tabla 1 sabemos que el tamaño promedio de las nanopartículas es muy diferente en ambos metales.

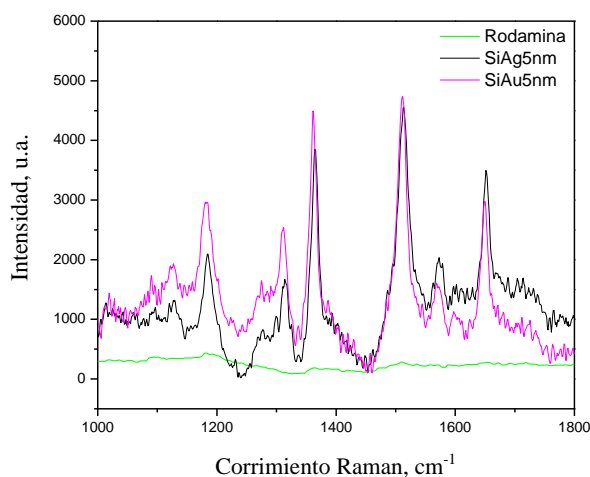


Figura 6.- Comparación de los espectros Raman de substratos SERS de Ag y Au vs Rodamina 6G (208 μM).

Conclusiones

Por los resultados de los espectros de Raman, podemos concluir, que los sustratos SERS que se obtuvieron a partir de nanopartículas de oro y plata se pueden utilizar de manera confiable para la detección de analitos a bajas concentraciones. También se corrobora con la literatura que las nanopartículas de menor tamaño y mejor distribución mejoran las propiedades del SPR y, por lo tanto, el efecto SERS.

Reconocimientos

Los autores reconocen a Pedro Pizá y Wilber Antúnez por su valiosa colaboración durante esta investigación, así como al Laboratorio Nacional de Nanotecnología (Nanotecnología) por los equipos proporcionados.

Referencias Bibliográficas

Li, Z., Yoshino, M., & Yamanaka, A. (2013). Optical properties of multilayer ordered gold nanodot array fabricated by a thermal dewetting method. *Procedia CIRP*, 5, 42–46. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2013.01.008>

- Liu, J., Zhou, J., Tang, B., Zeng, T., Li, Y., Li, J., ... Wang, X. (2016). Surface enhanced Raman scattering (SERS) fabrics for trace analysis. *Applied Surface Science*, 386, 296–302. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.150>
- Nikov, R. G., Nedyalkov, N. N., Atanasov, P. A., Hirsch, D., Rauschenbach, B., Grochowska, K., & Sliwinski, G. (2015). Characterization of Ag nanostructures fabricated by laser-induced dewetting of thin films. *Applied Surface Science*, 374, 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.004>
- Phuc, T. D., Yoshino, M., Yamanaka, A., & Yamamoto, T. (2013). Fabrication of gold nanodot array on plastic films for bio-sensing applications. *Procedia CIRP*, 5, 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2013.01.009>
- Wu, Y. (2011). Nanoscale Metal Thin Film Dewetting Via Nanosecond Laser Melting: Understanding Instabilities and Materials Transport in Patterned Thin Films. *Doctoral Dissertations*. Recuperado a partir de http://trace.tennessee.edu/utk_graddiss/1240/ %5Cnhttp://trace.tennessee.edu/utk_graddiss/1240/

El Tecnológico de Monterrey Campus Chihuahua y el "Decision Sciences Institute" otorgan el presente diploma a:

DCM IVÁN ALZIRI ESTRADA MORENO

Por haber participado en el Noveno Congreso Internacional de Investigación Científica Multidisciplinaria como expositor de la ponencia:

OBTENCIÓN DE UN SUBSTRATO PARA MEDICIÓN SERS

Autores participantes en el congreso:
IVÁN ALZIRI ESTRADA MORENO

Chihuahua, Chih. a 17 de noviembre del 2017



M.C.P. Elias Solis Rivera
Director de Investigación,
Innovación y Desarrollo Tecnológico



M.A. Maria Cristina Torres Espinosa
Coordinadora del Congreso ICM