



CCADET

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Informe Técnico

Fabricación de películas nanoestructuradas de oro depositadas sobre sustratos de alúmina anódica porosa

**M. Esther Mata Zamora, Alejandro Esparza García,
José G. Bañuelos Muñetón, Roberto Sato Berrú.**

Agosto 2015

Proyecto Interno

CCADET

Financiamiento interno

Fabricación de películas nanoestructuradas de oro depositadas sobre sustratos de alúmina anódica porosa

M. Esther Mata Zamora¹, Alejandro Esparza García², José G. Bañuelos Muñetón¹, Roberto Sato Berrú¹

¹Grupo de Materiales y Nanotecnología, ²Fotofísica y Películas Delgadas CCADET-UNAM

Resumen

Se reporta el método de preparación de sustratos metálicos nanoestructurados aprovechando la morfología característica de la alúmina anódica porosa y sus propiedades ópticas. Se estudian los cambios en la topografía de películas de oro depositadas por erosión catódica, en función del espesor (10, 20 y 40 nm) y del tratamiento térmico, aplicado a 300 °C por 4 horas en atmósfera de aire. Además se analiza la evolución de la banda plasmónica generada por las nanoestructuras de oro, inducidas por los cambios morfológicos de las películas de oro debido al sustrato rugoso de alúmina. La morfología de las películas se analizó mediante Microscopia de Fuerza Atómica y las propiedades ópticas de absorción se evaluaron por espectroscopia UV-VIS. Los cambios más notorios entre ambos tipos de sustratos, es por un lado, el efecto en el tamaño promedio de los aglomerados de oro formados en la superficie y por el otro, la estabilidad térmica para mantener la película de oro adherida a la superficie. La ubicación de la banda de resonancia plasmónica en el espectro de absorción depende del espesor de la película de oro depositada en la capa barrera de la alúmina anódica: en el caso de la película de 10 nm de espesor está localizada en 584 nm, mientras que la de espesor de 20 nm está en 670nm. Después del tratamiento térmico, en ambas películas se observa un corrimiento a longitudes de onda más bajas, formándose una banda de absorción plasmónica a 548 nm. En las películas 40 nm de espesor presenta una absorción continua en el visible sin un máximo definido.

Índice

	Nomenclatura	Pagina
	Introducción	
1	Estructura y propiedades de la alúmina anódica porosa	4
2	Nanoestructuras metálicas	6
3	Metodología Experimental	7
4	Análisis y discusión de resultados	8
5	Conclusiones	15
	Agradecimientos	
	Referencias Bibliográficas	16

Nomenclatura

<i>Símbolo (orden alfabético)</i>	<i>Significado</i>
<i>AAP</i>	<i>Alúmina Anódica Posora</i>
<i>AFM</i>	<i>Atomic Force Microscopy</i>
<i>CB</i>	<i>Capa Barrera</i>
<i>CB-Au</i>	<i>Capa Barrera-oro</i>
<i>FT-IR</i>	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>

Introducción

Actualmente las técnicas espectroscópicas vibracionales, tales como la espectroscopia FT-IR y la espectroscopia Raman, cuentan con un microscopio para realizar experimentos a escala pequeña, donde las muestras, ya sean polvos o líquidos, llegan a tener una superficie de unos cuantos milímetros cuadrados. El uso de este tipo de técnicas “micro” permite obtener información muy local de muestras heterogéneas. Aunque estos equipos cuentan con accesorios de uso general para el estudio de las muestras, también existe la posibilidad de diseñar sustratos con características especiales que permitan mejorar la señal espectral esperada. Estos sustratos pueden estar constituidos por superficies conductoras, aislantes o semiconductoras; pueden estar modificadas con moléculas de grupos funcionales para anclar compuestos específicos, o bien, pueden ser películas conductoras conectadas a una celda electroquímica. Es un hecho, que en años recientes se han desarrollado técnicas acopladas que combinan la electroquímica y las técnicas espectroscópicas para acceder al conocimiento detallado de la interfaz sólido líquido en celdas electroquímicas construidas *a doc* (De-Yinet *et al*, 2008, Steven, 1985). Estas técnicas abren un mundo de aplicaciones y oportunidades al diseño e innovación en el área de las técnicas analíticas.

El tipo de sustratos que nos interesa en el presente trabajo, son los sustratos conductores. Uno de los metales más utilizados en el diseño de sensores químicos es el oro, por sus propiedades ópticas, eléctricas y catalíticas, sobre todo si las dimensiones son nanométricas. En particular las nanoestructuras de metales como el oro, cobre o la plata muestran la propiedad de presentar el fenómeno conocido como resonancia de plasmones superficiales. Esta propiedad se utiliza en la detección de moléculas en bajas concentraciones mediante las técnicas espectroscópicas amplificadas por superficie, tales como SERS (Surface-enhanced Raman Spectroscopy) o SEIRAS (Surface-enhanced Infrared Absorption Spectroscopy).

El aspecto importante para lograr resultados óptimos con las técnicas antes mencionadas es el diseño de los sustratos metálicos con rugosidad nanométrica controlada, reproducible, robusta y de bajo costo. El objetivo del presente trabajo, es evaluar las características morfológicas y de respuesta plasmónica, de películas de oro depositadas sobre sustratos de alúmina anódica porosa. Las propiedades estructurales y morfológicas de las alúminas porosas son controladas por las condiciones experimentales de la celda electrolítica utilizada en el anodizado del aluminio, el proceso se encuentra documentado en la literatura y en trabajos previos realizados en el Grupo de Materiales y Nanotecnología del CCADET (Mata, 2004). Adicionalmente, a las películas de oro se someten a un tratamiento térmico, para comparar el efecto por el cambio en la morfología de las nanoestructuras de oro sobre la alúmina anódica porosa.

1 Estructura y propiedades de la alúmina anódica porosa

La oxidación electroquímica del aluminio en determinados medios ácidos forma una película porosa de óxido de aluminio o alúmina. El óxido de aluminio formado es poroso y su estructura consiste de un arreglo regular de celdas, cada una de estas contiene un poro central que se extiende normal a la superficie de la placa de aluminio. La base de estos poros está separada del aluminio por una capa delgada de óxido de aluminio compacta tipo barrera (llamada Capa Barrera, CB), ver Figura 1. La densidad superficial de poros se encuentra entre 10^9 y 10^{11} poros/cm² (Garabagiu *et al*, 2011). El tamaño y distribución de estos poros se controla por medio las condiciones experimentales de la oxidación electroquímica o anodizado.

El anodizado del aluminio se realiza en una celda electroquímica, donde la placa de aluminio se conecta al polo positivo de la fuente de poder, como electrolito se utilizan disoluciones acuosas de ácidos como el sulfúrico, el oxálico o el fosfórico y como contraelectrodo se utiliza una placa de grafito o acero inoxidable, para cerrar el circuito. En el arreglo experimental se regula el voltaje (modo potencioestático), aunque también hay reportes en los que se regula la densidad de corriente (modo galvánico).

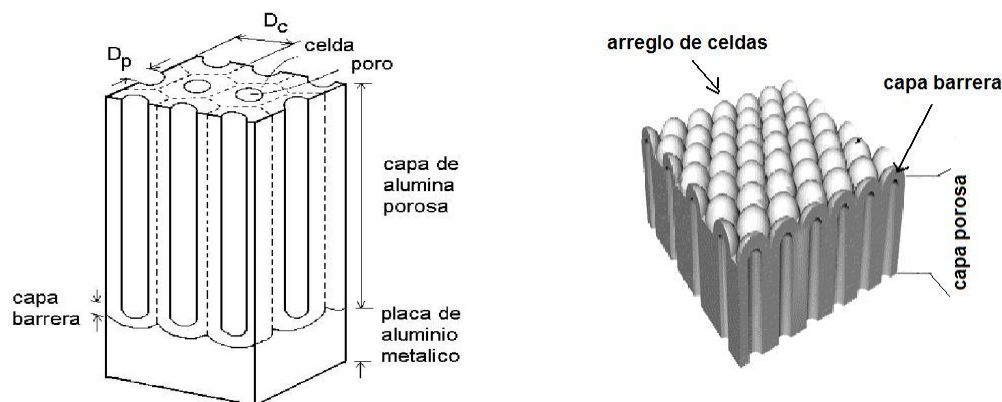


Figura 1. Representación esquemática de la estructura de las celdas de la alúmina anódica porosa.

El diámetro de la celda (separación entre poros), el diámetro de poro y el espesor de la capa barrera son directamente proporcionales al voltaje de anodizado aplicado a la celda electrolítica. La formación de arreglos porosos con alto ordenamiento se obtiene con base en el tipo y concentración del electrolito, la temperatura y pureza del aluminio utilizado. Un aspecto importante que hay que tomar en cuenta es que al aumentar el voltaje de anodizado, es necesario cambiar el tipo de ácido, ya que cada uno de ellos es estable en un intervalo de voltajes específico. El espesor de la película porosa es directamente proporcional al tiempo de anodizado, en fechas recientes se tienen reportes en los que se utilizan mezclas de ácidos para incrementar la razón de crecimiento de las películas porosas (Li *et al*, 2007). Por otro lado, el tipo de electrolito utilizado en la celda electroquímica afecta la composición química del óxido de aluminio del que están formadas las paredes y base de las celdas (CB); es decir, los iones sulfatos, oxalatos o fosfatos (de los ácidos correspondientes), se encuentran incorporados a la estructura del óxido de aluminio anódico. Las alúminas anódicas son amorfas, salvo condiciones experimentales de preparación muy específicas. La distribución de los iones que provienen del electrolito empleado en el anodizado, se fijan de forma radial y gradual sobre la pared de los poros, encontrándose la mayor concentración en la superficie de la pared de los poros y haciéndose nula al interior de la misma, ver Figura 2. Esto implica que en la base de los poros, CB, se encuentra una alúmina libre de iones oxalatos, sulfatos o fosfatos. Se ha demostrado que la eliminación de estos iones por métodos térmicos desestabiliza la estructura de la alúmina anódica haciéndola más frágil y quebradiza (Mata, 2009). Por otra parte, el método para disolver la pared de los poros, con el llamado método de ensanchamiento de poro, retira la alúmina anódica con los iones incorporados. Sin embargo, el material que queda, algunas veces, no es suficiente para mantener la estructura de las celdas.

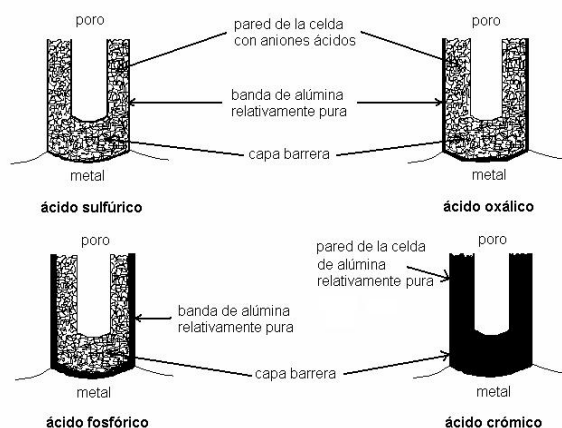


Figura 2. Esquema de la distribución de iones en las paredes de las celdas de la alúmina anódica porosa.

En relación a las propiedades ópticas de la alúmina anódica porosa, se reporta que, bajo ciertas condiciones experimentales del anodizado, presentan el fenómeno de luminiscencia bajo dos efectos. Una por efecto del campo eléctrico durante el proceso de anodizado, la electroluminiscencia (o galvanoluminiscencia). Esta electroluminiscencia se presenta con mayor intensidad cuando se emplean ácidos alifáticos, como el ácido oxálico, donde los centros luminiscentes se asocian a los iones carboxilato incorporados durante el anodizado (Tajima, 1977). La segunda condición se presenta cuando las alúminas son excitadas con radiación ultravioleta y exhibe el fenómeno de fotoluminiscencia. La emisión azulada y típica de las películas de alúmina anódica, se atribuye a diversas causas, a los centros luminiscentes generados por las vacancias de oxígeno (centros F y F⁺) durante el anodizado y/o a los centros luminiscentes generados por la incorporación de los iones del electrolito a la estructura de la alúmina, sobre todo de los iones oxalato donde la emisión presenta mayor intensidad (Liu *et al.*, 2009, Xu, 2004).

El aluminio metálico absorbe y refleja la luz visible, pero el óxido de aluminio es transparente. La transmitancia de una alúmina anódica porosa muestra valores entre 50 y 70% sobre un intervalo de longitudes de onda que van de 300 nm a 900 nm, mientras que la reflectancia es de alrededor de un 10%, en el mismo intervalo de longitudes de onda (Zhao *et al.*, 2011). Los espectros de absorbancia muestran una banda de absorción desde 250 nm hasta 360 nm, sobre todo en las alúminas preparadas en ácido oxálico esta banda es considerablemente intensa, tal absorción se atribuye a los iones oxalato (294 nm) y a los centros de color F⁺ (254 nm) (Li *et al.*, 2001). El comportamiento de las propiedades ópticas depende de los aspectos estructurales y de composición de las alúminas anódicas, que a su vez son consecuencia de las condiciones experimentales de preparación. La relación entre las propiedades ópticas (índice de refracción y coeficiente de extinción) y las propiedades estructurales de las alúminas anódicas porosas, se han estudiado por técnicas espectroscópicas y métodos de elipsometría. Estos métodos requieren de modelos ópticos para simular el comportamiento teórico en función de la longitud de onda. En estos modelos se toman en cuenta el carácter heterogéneo de las películas del óxido anódico, por ejemplo, la anisotropía estructural de los poros, la inclusión de aniones provenientes del electrolito, la capa continua de óxido de aluminio (CB) y la capa porosa (Stein *et al.*, 2002). Los resultados se analizan simultáneamente al ajustar las curvas teóricas del modelo óptico con las curvas experimentales. Los parámetros ópticos, tales como el índice de refracción y el coeficiente de extinción son calculados en base a aproximaciones y parámetros conocidos, tal como el espesor de la película, porosidad, composición, entre otros. En la Tabla 1 se muestran algunos de los valores de los parámetros ópticos para las alúminas anódicas porosas reportados en la literatura.

Tabla 1. Propiedades ópticas de las alúminas anódicas porosas.

Tipo de AAP	n/k	Brecha prohibida	λ	Ref.
AAP-oxálica		5.2 eV		Tajima, 1977
AAP-sulfúrica	1.61 y 1.68		1.5-5.0 eV	Schnyder <i>et al.</i> , 1992
AAP-sulfúrica	1.5 a 1.7/ 1.2×10^{-2}		400-700 nm	Shih <i>et al.</i> , 2008
AAP-oxálica	$1.8/1.2 \times 10^{-3}$	3.6 eV	500 nm	Zhao <i>et al.</i> , 2010
AAP-sulfúrica	$2.0/3 \times 10^{-4}$	4.1 eV	500 nm	
AAP-oxálica	$1.2/3 \times 10^{-5}$		300-900 nm	Zhao <i>et al.</i> , 2011
AAP-oxálica	1.6		800 nm	Garabaguet <i>et al.</i> , 2011
AAP-oxálica	1.6		750 nm	Rahman <i>et al.</i> , 2012

2 Nanoestructuras metálicas

Los metales de dimensiones nanométricas exhiben un fenómeno de absorción conocido como resonancia de plasmones superficiales. Los plasmones son las oscilaciones colectivas del gas de electrones en un metal o un semiconductor que al acoplarse a las ondas ópticas forman oscilaciones electrónicas en forma de ondas de superficie propagantes o excitaciones localizadas dependiendo de la geometría (interfaces, películas delgadas, guías de onda, nanopartículas) (Lal *et al.*, 2007). Los plasmones superficiales existen en todas las escalas y no están limitados a sistemas confinados. Así,

para películas metálicas delgadas, por ejemplo, los plasmones superficiales son las ondas electromagnéticas que se propagan a lo largo de la interface metal-dieléctrico. La frecuencia de resonancia del plasmón está determinada por la función dieléctrica que depende de la frecuencia del metal y la constante dieléctrica del medio que la rodea, además depende considerablemente del tamaño y forma de la nanoestructura. Tanto la resonancia plasmónica en películas delgadas como la resonancia plasmónica superficial localizada en nanopartículas aisladas han incitado el interés en dos grandes áreas de aplicación: 1) Como sensores moleculares y 2) como circuitos plasmónicos (Camacho, 2012).

El área de interés en el presente trabajo es la de sensores moleculares, donde se requiere la fabricación de sustratos metálicos con rugosidad nanométrica controlada, para ser utilizados en el diseño de elementos en la detección de moléculas, usando las espectroscopias vibracionales Raman e Infrarroja como técnicas analíticas (Aroca *et al.*, 2004, Le *et al.*, 2008). Comúnmente estos sustratos metálicos son de plata, oro, cobre, hierro, níquel, platino, aluminio, entre otros. Estos metales, sobre todo los metales nobles, también son utilizados en el diseño de electrodos de trabajo en celdas electroquímicas de película delgada, las cuales se acoplan a las espectroscopias vibracionales y UV-vis (Yuet *et al.*, 2000). La morfología nanométrica superficial se puede modular mediante diversas técnicas, una de las más económicas y que no emplean métodos litográficos, son las técnicas electroquímicas, por ejemplo, el método de aplicar ciclos de óxido-reducción (Yang *et al.* 2010) o la deposición de metales por corriente pulsada (Chandrasekar *et al.*, 2008). También están los métodos físicos, como el depósito por erosión catódica, sin embargo, por lo general para obtener nanoestructuras con este método, se utilizan plantillas o moldes obtenidos por litografía. Con el fin de eludir esto último, en este trabajo se propone usar como plantilla la CB del óxido de aluminio anódico poroso para fabricar nanoestructuras de oro depositando una película delgada por medio de la técnica de erosión catódica. La morfología de la CB se transfiere a la película delgada de oro, que toma el arreglo de los casquetes o concavidades con diámetros de 100 nm, ver Figura 1. Además, se pretende aprovechar las propiedades ópticas de la alúmina anódica porosa para realizar análisis de moléculas prueba por absorbancia (o transmitancia).

3 Metodología experimental

3.1 Fabricación de plantillas de alúmina anódica porosa

Para fabricar las plantillas de alúmina anódica porosa se utilizan placas de aluminio de alta pureza (99.999%) de 10 mm x 25mm x 0.13 mm. Las placas de aluminio se limpian con acetona, se pulen usando polvos de alúmina de 15 μm , 5 μm , y 0.3 μm . El electropulido químico se realiza con una mezcla de ácido perclórico y etanol (5:1 en volumen). Se lleva a cabo un primer anodizado en una disolución acuosa de ácido oxálico a 0.3 M, con un voltaje de 40 V por 8 horas a temperatura entre 1 y 5 °C, como contraelectrodo se utiliza una placa de grafito. La capa de óxido generada en esta primera anodización se disuelve en una mezcla de ácidos perclórico y fosfórico a 60 °C por 24 horas. Nuevamente se realiza un segundo anodizado con las mismas condiciones experimentales del primero. Una vez que se obtiene la película porosa de alúmina, se elimina el aluminio metálico para exponer la CB del arreglo de poros (Mata, 2004).

3.2 Sustratos de alúmina anódica continua crecida en ácido cítrico

Las placas de aluminio se prepararon de la misma manera que las anteriores, solo que esta vez el anodizado se realizó en un electrolito de ácido cítrico a 1% en peso. La celda electrolítica se mantuvo a temperatura ambiente y se aplicó un voltaje de 70 V por un tiempo definido por la caída de corriente a un valor mínimo cercano a cero.

3.3 Depósito de películas de oro por medio de erosión catódica

Una vez que se deja libre la base de los poros mediante la eliminación del aluminio metálico. La superficie nanoestructurada formada por las concavidades de la capa barrera, son cubiertas con películas de oro de 10, 20 y 40 nm de espesor mediante erosión catódica. Se llevaron a cabo depósitos de oro sobre alúmina por erosión catódica asistido por magnetrón. La presión inicial llegó a una magnitud de 7×10^{-6} mBars. Se utilizó un blanco de oro (99.99%) de 1 pulgada de diámetro. La distancia blanco-

sustrato fue de 7 centímetros. La potencia utilizada fue de 30 Watts, a una presión de trabajo de 4.7×10^{-3} mBars. La temperatura del sustrato fue de 29°C. Se llevó a cabo una serie de depósitos con tiempos de 2, 7 y 15 minutos, de los cuales se obtuvieron películas de 10, 20 y 40 nanómetros de espesor, respectivamente. Después del depósito de las películas, éstas son tratadas a 300 °C por 4 horas en atmósfera estática de aire y usando una rampa de calentamiento de 3°C/min para alcanzar la temperatura de trabajo.

3.4 Morfología y propiedades ópticas de los sustratos CB-Au

La caracterización topográfica se realizó por microscopia de fuerza atómica en modo contacto con una fuerza de 1.2 nN, utilizando un cantilever con una constante de fuerza de 0.05 N/m y frecuencia de resonancia de 22 kHz, en un equipo Park Scientific Instruments modelo AutoProbe CP. Los espectros de UV-VIS se obtienen usando un equipo UV1600, UV-Visible recording spectrophotometer Shimadzu. Los espectros de absorción son colectados entre 200 nm y 1100 nm.

4 Análisis y discusión de resultados

En la Figura 3 se observa una imagen por AFM de la capa barrera (CB) de una película de alúmina anódica porosa formada en ácido oxálico. El diámetro promedio de las celdas (distancia entre los máximos de la base de los poros) es de 122 ± 6 nm y la altura de la concavidad es de alrededor de 20 nm.

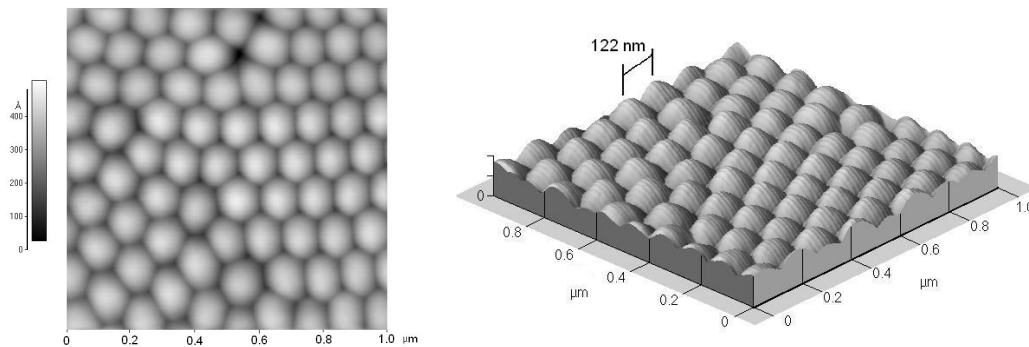


Figura 3. Imágenes por microscopia de fuerza atómica de la CB, a) Vista superior y b) vista 3D.

De estudios previos se tiene que las alúminas anódicas mantienen su estabilidad estructural y composición química por abajo de los 800 °C; sin embargo existe un proceso de pérdida del 5% de agua absorbida, entre los 50 °C y 400 °C (Mata, 2009). Con el fin de conocer si ese proceso de deshidratación pudiera cambiar la morfología de la capa barrera, se examinó la topografía de varias películas después del tratamiento térmico a 300 °C por 4 horas. Las imágenes de estas alúminas mostraron que las dimensiones y arreglo espacial de las concavidades no cambiaron y son muy similares a la topografía de la imagen de la Figura 3.

3.1 Películas CB-Au sin tratamiento térmico

Una vez que se preparan las alúminas anódicas porosas se depositan películas de oro sobre la CB. En la Figura 4, se observa que los depósitos con espesores de película de 10 y 20 nm presentan un color característico debido al oro nanoestructurado. Mientras que para el espesor de 40 nm se tiene el color amarillo característico del oro masivo metálico.

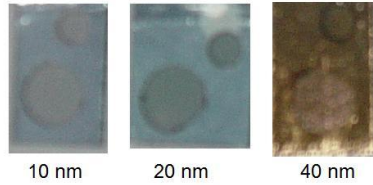


Figura 4. Imágenes fotográficas de las películas de oro depositadas sobre la CB de la alúmina porosa a diferentes espesores: 10 nm, 20 nm y 40 nm. Sin tratamiento térmico.

En la Figura 5 se muestran las imágenes obtenidas por microscopia de fuerza atómica de la superficie de las películas de oro para cada uno de los espesores de película, 10, 20 y 40 nm. En estas imágenes se observan los aglomerados que se forman directamente del depósito por erosión catódica sobre las cúpulas de la CB.

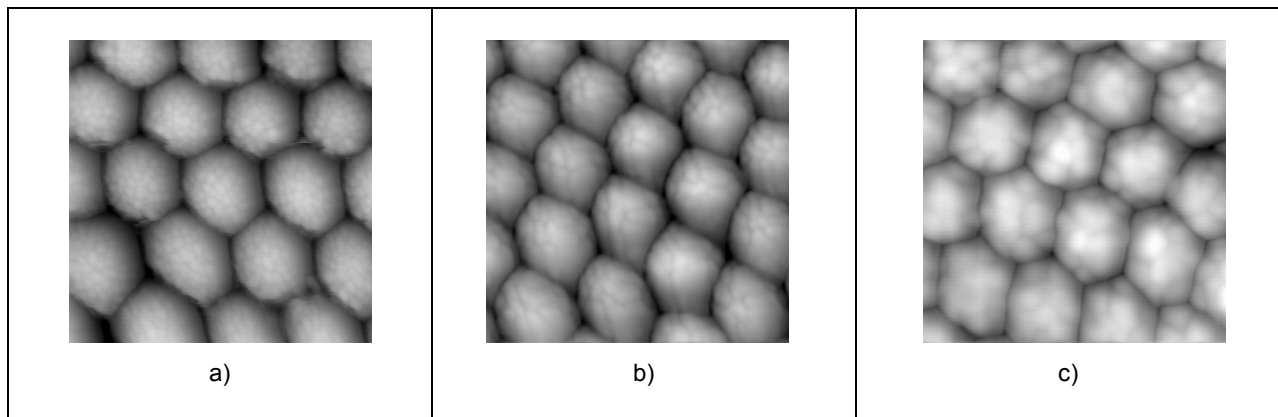


Figura 5. Imágenes de microscopia de fuerza atómica de las películas de oro depositadas sobre la CB. a) 10 nm, b) 20 nm y c) 40 nm de espesor. Sin tratamiento térmico, la escala es de 0.5 μ m por lado.

A partir de los histogramas de la Figura 6, hechos sobre la base de 100 partículas medidas, se puede observar que a medida que aumenta el espesor de la película de oro, el tamaño de las partículas aglomeradas aumenta y se hace más dispersa la distribución de tamaños de partícula.

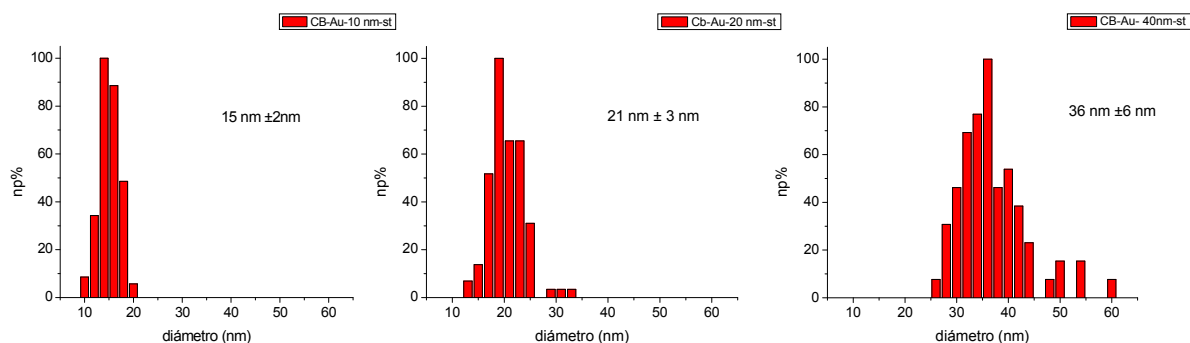


Figura 6. Histogramas de la distribución de tamaños de las partículas aglomeradas de cada una de las películas de oro depositadas sobre la capa barrera.

3.2 Películas de oro CB-Au con tratamiento térmico

En la Figura 7 se muestran las imágenes AFM de las películas de oro depositadas sobre la CB tratadas a 300 °C por 4 horas. Como se observa en las imágenes de las películas de 10 y 20 nm de espesor, el tamaño de partícula crece con el tratamiento térmico y la distribución de tamaños se amplía, ver Figura 8. En el caso de la película con espesor de 40 nm ocurre algo diferente, aquí la película de oro deja de cubrir la CB en varias zonas y tiende a formar islas con dimensiones mayores a los 300 nm. En la Tabla 1 se muestra el resumen de los datos estadísticos de las figuras 6 y 8.

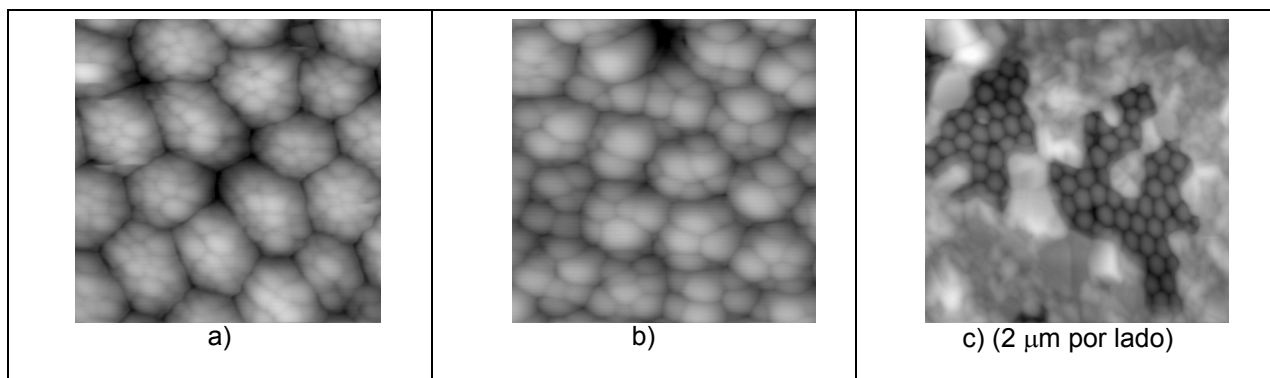


Figura 7. Imágenes de microscopia de fuerza atómica de las películas de oro depositadas sobre la capa barrera. a) 10 nm, b) 20 nm y c) 40 nm de espesor. Con tratamiento térmico a 300 °C por 4 h. En a) y b) la escala es de 0.5 μ m por lado.

Tabla 1. Tamaños de las partículas aglomeradas de oro depositadas sobre la capa barrera de alúmina anódica.

Espesor	Diámetro promedio (nm) sin tratamiento térmico	Diámetro promedio (nm) con tratamiento térmico
10	15 $\pm$ 2	26 $\pm$ 3
20	21 $\pm$ 3	40 $\pm$ 12
40	36 $\pm$ 6	106 $\pm$ 34

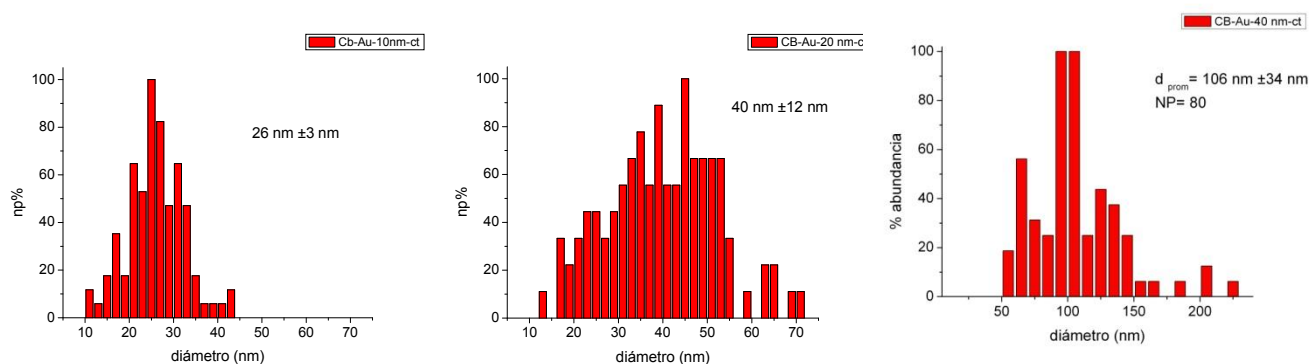


Figura 8. Histogramas de la distribución de tamaños de partícula aglomeradas de cada una de las películas de oro, con tratamiento térmico.

3.3 Películas de alúmina continua con deposito de oro, con y sin tratamiento térmico

Para comparar el efecto de la superficie en la morfología de las películas de oro, se realizó un depósito bajo las mismas condiciones experimentales usando sustratos de alúmina anódica continua crecida en ácido cítrico. En la Figura 9 se muestran las imágenes de estas películas de oro depositada sobre alúmina anódica continua.

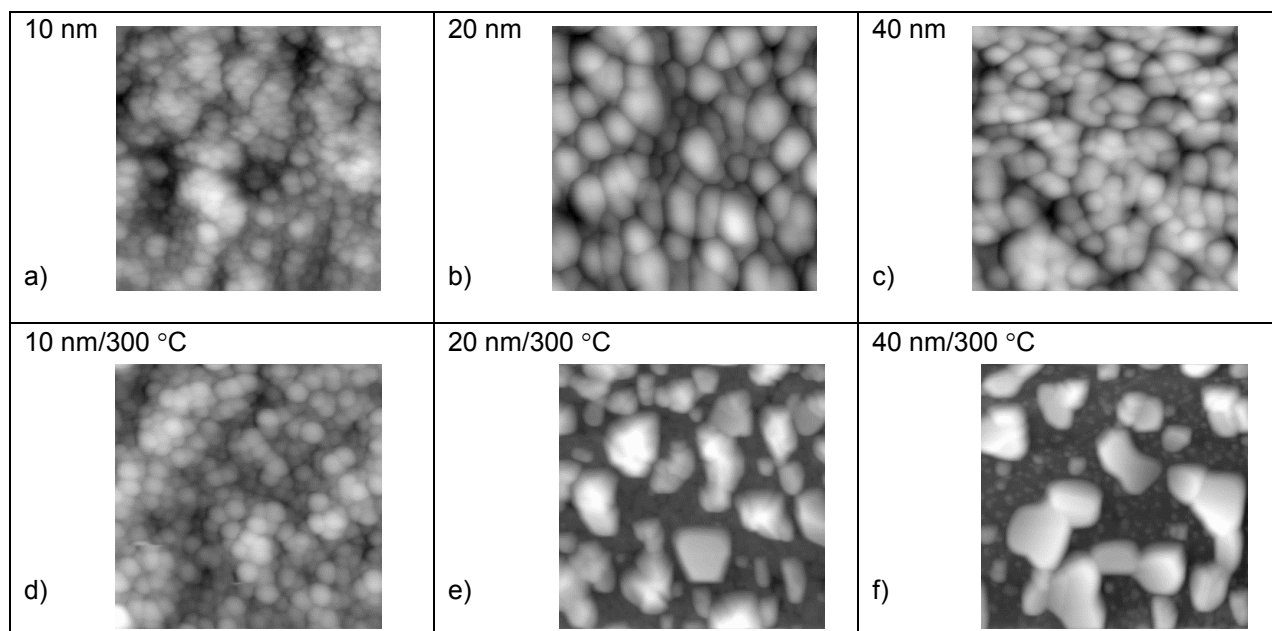


Figura 9. Imágenes de microscopia de fuerza atómica de las películas de oro depositadas sobre alúmina continua: a) 10 nm, b) 20 nm y c) 40 nm de espesor, sin tratamiento térmico. d) 10 nm, e) 20 nm y f) 40 nm de espesor, con tratamiento térmico. La escala es de 0.5 μm por lado, excepto e) y f) que tienen 2 μm por lado.

Al comparar las imágenes de las Figuras 7 y 9 se observa que la distribución de los aglomerados de partículas oro sobre la CB cambia notablemente con respecto al depósito en película de alúmina continua. Donde el tamaño de las partículas aglomeradas sobre cada cúpula de la CB tiene distribuciones más regulares en los tamaños de partícula. Además, la estabilidad térmica de la película de oro es mejor al usar como sustrato la CB de las alúminas anódicas porosas.

Tabla 2. Tamaños de las partículas de los aglomerados de oro depositadas sobre la alúmina continua.

AC Espesor	Diámetro promedio (nm) sin tratamiento térmico	Diámetro promedio (nm) con tratamiento térmico
10	35±9	36±8
20	59 ± 13	~350
40	47 ± 10	~360

En estas muestras no fue posible obtener los espectros de absorción UV-VIS confiables para realizar una comparación entre las bandas de resonancia de plasmon generadas.

3.4 Espectros de absorción UV-VIS de las películas de oro.

Los espectros de absorción UV-VIS de las películas de oro depositadas por erosión catódica sobre la CB de las alúminas anódicas porosas, se presentan en la Figura 10. La banda de absorción a 237 nm y el hombro a 294 nm son característicos de la alúmina anódica porosa, como se mencionó en el capítulo 1. En las alúminas preparadas en ácido oxálico esta banda es bastante intensa, tal absorción se atribuye a los iones oxalato (294 nm) y a los centros de color F^+ (254 nm) presentes en la estructura del óxido de aluminio (Li *et al*, 2001). La banda de resonancia del plasmón esta a 584 nm en las películas de 10 nm de espesor, mientras que en las películas de 20 nm de espesor está localizada en 670 nm. Por otro lado, las películas de 40 nm de espesor presentan un comportamiento de metal masivo (tamaño de partícula de 36 nm).

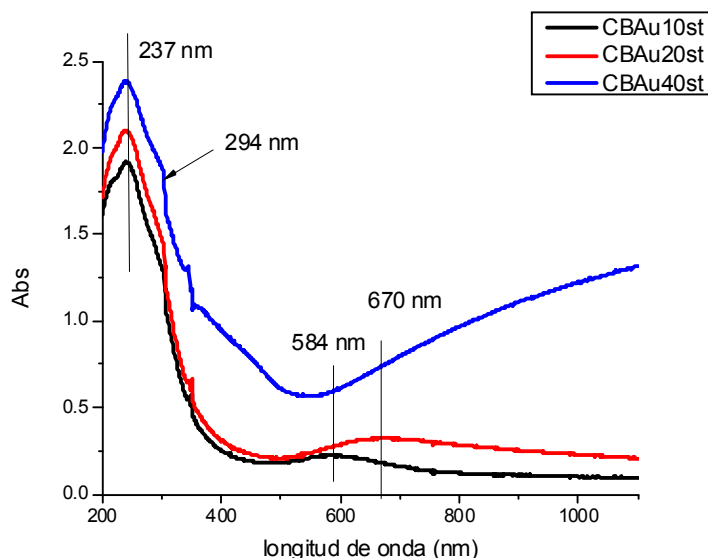


Figura 10. Espectros UV-VIS de las películas de oro depositadas a diferentes espesores sobre la capa barrera de alúmina anódica porosa. Sin tratamiento térmico.

Ahora bien, la ubicación de la banda de absorción plasmonica en nanopartículas de oro coloidales se presenta alrededor de los 525 nm, existen reportes de que la ubicación del plasmon depende del tamaño, morfología y entorno de las nanopartículas metálicas (Guerrero et al, 2011). En nuestro caso, las partículas de oro se encuentran suficientemente próximas, formando aglomerados, sobre la superficie del sustrato de alúmina anódica porosa, así que se espera que los plasmones se encuentren acoplados entre sí, dando lugar a resonancias que se encuentran desplazadas hacia el rojo. Los tamaños promedio de las partículas aglomeradas de oro esta correlacionada casi uno a uno con el espesor de las películas, ver Tabla 1.

En la Figura 11, se muestran los espectros de absorción UV-VIS de las mismas películas de oro depositadas sobre la superficie del sustrato de alúmina anódica porosa, tratadas a 300 °C por 4 horas. Las bandas de absorción características de las alúminas anódicas porosas se conservan sin cambios drásticos. Las bandas de resonancia plasmonica, tanto de las películas de 10 nm como las de 20 nm de espesor se desplazan hacia longitudes de onda menores, coincidiendo en 548 nm.

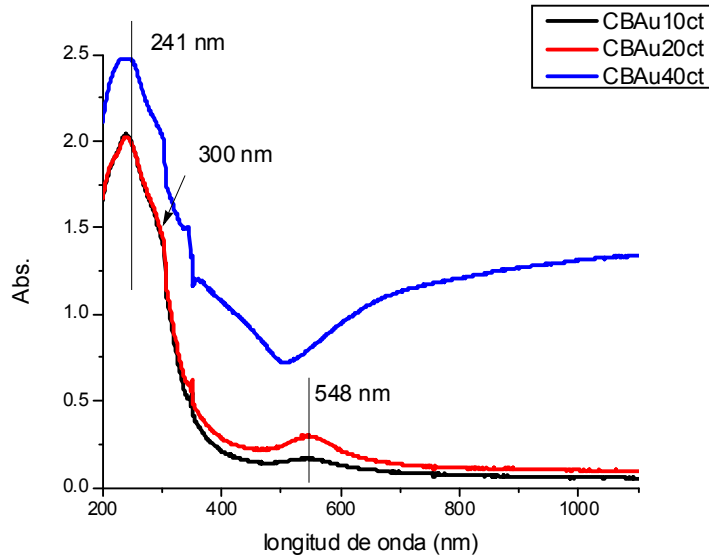


Figura 11. Espectros UV-VIS de las películas de oro depositadas a diferentes espesores sobre la CB de alúmina anódica porosa. Con tratamiento térmico, 300 °C por 4 horas.

En la Figura 12 se muestra la comparación de los espectros de absorción UV-VIS de las películas oro antes y después del tratamiento térmico. Como se observa, además del desplazamiento a longitudes de onda menores, la forma de la banda de resonancia de plasmon, para las películas de 10nm y 20 nm de espesor, se hace más definida y de intensidad relativamente menor después del tratamiento térmico. En cuanto a la película de 40 nm de espesor también presenta cambios en el aspecto general del espectro, pero sin definirse una banda de absorción.

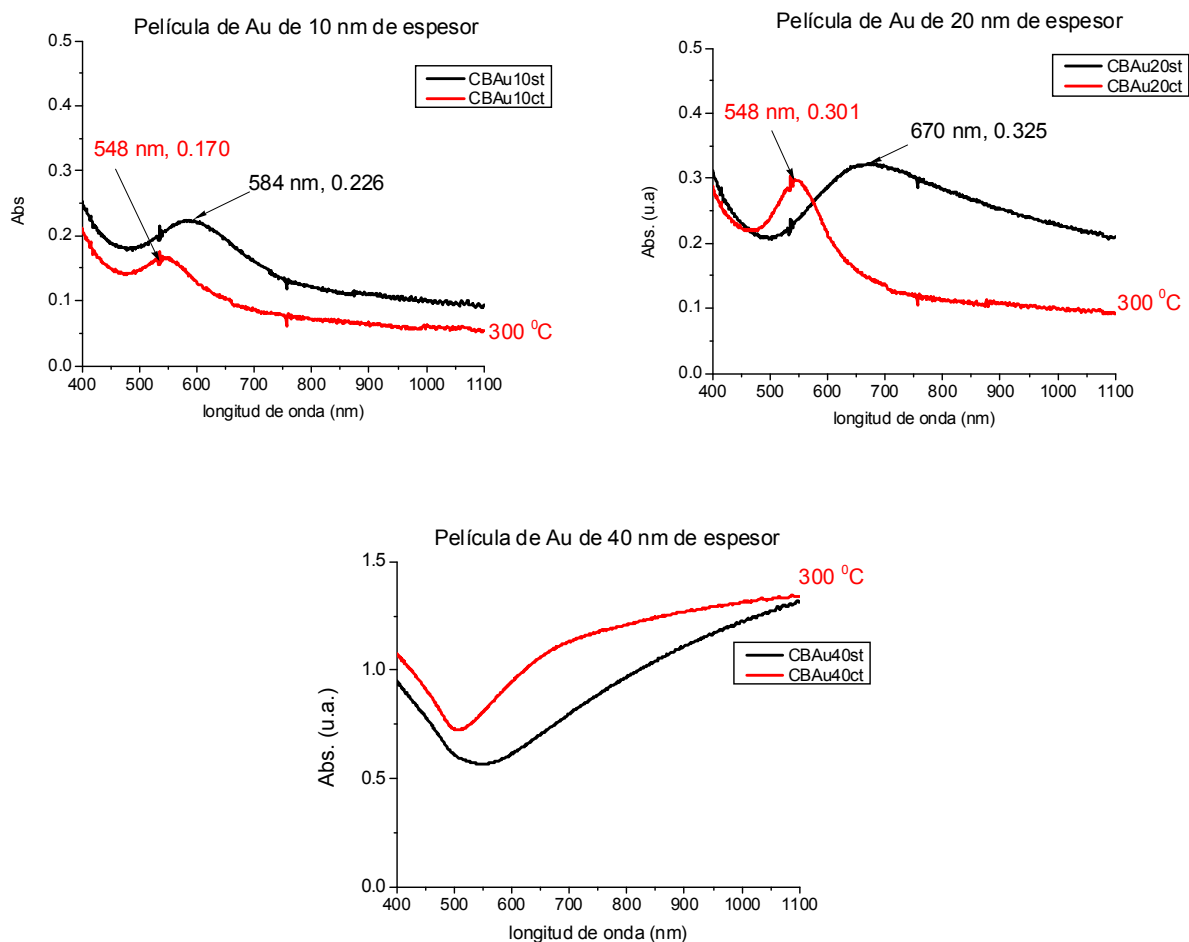


Figura 12. Comparación de los espectros de absorción UV-VIS de las películas de oro depositadas sobre la CB de alúmina anódica porosa, con y sin tratamiento térmico.

Los cambios observados en los espectros de absorción UV-VIS, parecen no estar directamente asociados al crecimiento de las nanopartículas aglomeradas de oro por efecto del tratamiento térmico. En los sistemas coloidales por lo general al aumentar el tamaño de las partículas origina un corrimiento de la banda de absorción plasmonica hacia el rojo. En cambio en nuestro sistema, se observa un corrimiento hacia longitudes de onda menores al aumentar el tamaño de las nanopartículas de oro después del tratamiento térmico. La explicación de este efecto, tal vez se deba a un cambio en las propiedades dieléctricas del medio o de las mismas películas particuladas, debido a la liberación de esfuerzos mecánicos generados durante el depósito. En este sentido se requiere de un estudio posterior para obtener más información acerca del efecto del tratamiento térmico en películas de un espesor fijo.

Conclusiones

Se obtienen películas nanoestructuradas de oro usando la CB de alúmina anódica porosa, con bandas de absorción de resonancia plasmonica en 584 nm y 670 nm, dependiendo del espesor de la película (10 nm y 20 nm).

Después del tratamiento térmico a 300 °C por 4 horas aplicado a las muestras, se observa un corrimiento de la bandas de absorción de resonancia plasmonica, hacia longitudes de onda menores (548 nm) independientemente del espesor de las películas.

Las películas de 40 nm de espesor presentan una absorción UV-VIS característica del oro metálico masivo. Después del tratamiento térmico la película deja de ser continua y forma islas sobre el sustrato.

La morfología de las películas de oro es más regular en los depósitos sobre CB en comparación con los depósitos en la alúmina continua.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica, LUCE, del CCADET-UNAM por el uso de los equipos e instalaciones para la caracterización.

Referencias

- Aroca R.F., Ross D.J., Domingo C. (2004) *Surface-enhanced infrared spectroscopy*. *Applied Spectroscopy* 58 (11), p. 324A-338A.
- Camacho A.S., (2012) *Acoplamiento de plasmones localizados en nanosistemas*. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, XXXVI (138), p. 15-24.
- De-Yin Wu, Jian-Feng Li, Bin Ren, Zhong-Qun Tian (2008) *Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy of nanostructures*. *Chem. Soc. Rev.* 37, p. 1025-1041.
- Guerrero Martínez A., Álvarez Puebla R.A., Liz Marzán L.M. (2011) *Nanoplasmonica basad en química coloidal*. *An. Quim.* 107(3), 221-228.
- Garabagiu S., Mihailescu G. (2011) *Thinning anodic aluminum oxide films and investigating their optical properties*. *Materials Letters* 65, p. 1648-1650.
- Chandrasekar M. S., Pushpavanam M. (2008) *Pulse and pulse reverse plating-conceptual, advantages and applications*. *Electrochimica Acta* 53, p. 3313-3322.
- Lal S., Link S., Halas N.J., (2007) *Nano-optics from sensing to waveguiding*, *Nature Photonics* 1, p. 641.
- Le F., Brandl D. W., Urzhumov Y. A., Wang H., Kundu J., Halas N. J., Aizpurua J., Nordlander. (2008) *Metallic nanoparticle arrays: a common substrate for both surface-enhanced Raman scattering and surface-enhanced infrared absorption*. *ACNANO* 2 (4) p. 707-718.
- Li Y., Li G.H., Meng G.W., Zhang L. D., Philipp F. (2001) *Photoluminescence and optical absorption caused by the F⁺ centres in anodic alumina membranes*. *J. Phys.: Condens. Matter* 13, p. 2691-2699.
- Li Y.B., Zheng M.J., Ma L., (2007) *High-speed growth and photoluminescence of porous anodic alumina films with controllable interpore distances over a large range*. *Applied Physics Letters* 91, p. 073109-1 a 073109-3.
- Liu, Yi-Fan, Tu, Ya-Fang, Huang Sheng-You (2009) *Effect of etch-treatment upon the intensity and peak position of photoluminescence spectra for anodic alumina films with ordered nanopore array*. *J. Mater Sci.* 44, p. 3370-3375.
- Mata Zamora M. E. (2004) *Caracterización de plantillas de alúmina anódica porosa para su aplicación en la síntesis de nanoalambres cerámicos*. Clave CCADET/DCA/MYS/07-04, p 21.
- Mata Zamora M. E. (2009) *Diseño y estudio de medios nanoestructurados*, doctor, UNAM.
- Rahman M.M., Gracia-Caurel E., Santos A., Marsal L.F., Pallares J. (2012) *Effect of anodization voltage on the pore-widening rate of nanoporous anodic alumina*. *Nanoscale Research Letters* 7:474.
- Schnyder B, Kotz R. (1992) *Spectroscopic ellipsometry and XPS studies of anodic aluminum oxide formation in sulfuric acid*. *J. Electroanal. Chem.* 339, p. 167-185.
- Shih Teng-Shih, Wei Pai-Sheng, Huang Yung-Sen (2008) *Optical properties of anodic aluminum oxide films on Al1050 alloys*. *Surface & Coating Technology* 202, p. 3298-3305.
- Stein N, Rommelfangen M., Hody V., Johan L., Lecuire J.M. (2002) *In situ spectroscopic ellipsometric study of porous alumina film dissolution*. *Electrochemical Acta* 47, p. 1811-1817.

Steven Brandt E. (1985) *Spectroelectrochemical cell optimized of Raman spectrometry and its application to study of pyridine adsorbed onto silver electrodes*. Anal. Chem. 57, p. 1276-1280.

Tajima S. (1977) *Luminescence, breakdown and coloring of anodic oxide films on aluminium*. Electrochimica Act. 22, p. 995-1011.

Xu W.L., Zheng M.J., Wu S., Shen W. Z. (2004) *Effect of high-temperature annealing on structural and optical properties of highly ordered porous alumina membranes*. Applied Physics Letters 85, p. 4364-4366.

Yang Kuang-Hsuan, Liu Yu-Cuan, Yu Chung-Chin (2010) *Simple strategy to improve surface-enhanced Raman scattering based on electrochemically prepared roughened silver substrates*. Langmuir 26 (13), p. 11512-11517.

Yu Jun-Sheng, Yang Chen, Fang Hui-Qun (2000) *Variable thickness thin-layer cell for electrochemistry and in situ UV-Vis absorption, luminescence and surface-enhanced Raman spectroelectrochemistry*. Analytica Chimica Acta 420, p. 45-55.

Zhao Li-Rong, Wang Jian, Li Yan, Wang Cheng-Wei, Zhou Feng, Liu Wei-Min (2010) *Anodic aluminum oxide films formed in mixed electrolytes of oxalic and sulfuric acid and their optical constants*. Physica B 405 p. 456-460.

Zhuo H., Peng F., Lin L., Qu Y., Lai F. (2011) *Optical properties of porous anodic aluminum oxide thin films on quartz substrates*. Thin Solid Films 519, p. 2308-2312.