

# Coloides de plata y partículas de plata depositadas sobre un substrato de vidrio

**Alberto Iglesias Cerveto y Octavio Calzadilla Amaya.\***

Avenida 25 y Calle 158, Playa, Apartado Postal 6412, Ciudad de La Habana. Correo electrónico: alberto.iglesias@cnic.edu.cu  
\*Facultad de Física, Universidad de la Habana, Código Postal 10400, El Vedado, Ciudad de La Habana. Cuba. correo electrónico: calza@fisica.uh.cu

Recibido: 19 de diciembre de 2005. Aceptado: 2 de noviembre de 2006.

Palabras clave: coloides, resonancia plasmónica, propiedades ópticas, transmisión extraordinaria de la luz, nanopartículas de metal.  
Key words: colloid, plasmon resonance, optical properties, enhanced transmission of light, metal nanoparticle.

**RESUMEN.** Los coloides de oro y plata y las capas delgadas obtenidas de ellos tienen una creciente aplicación en las ciencias médicas y biológicas por lo que es importante investigar sus propiedades físicas y químicas que son las que determinan sus aplicaciones. Las propiedades ópticas de los coloides y las capas delgadas son un campo de amplia actividad investigativa, pues suministran una información valiosa tanto desde el punto de vista fundamental como de sus aplicaciones. En este trabajo se presentan los resultados de las mediciones del coeficiente de extinción  $C_{ext}$  para coloides de plata obtenidos por el método de reducción por citrato de sodio con diferentes velocidades de adición del reductor, así como la transmitancia de capas delgadas depositadas sobre un substrato de vidrio. Se determinaron para los coloides, el máximo de la línea de resonancia plasmónica y su anchura, con lo que se obtuvo un corrimiento hacia la parte roja del espectro para el primer parámetro y para el segundo, una tendencia a su incremento. En las capas delgadas, obtenidas de los coloides, se determinó que el inicio de la transmisión extraordinaria (TE),  $I/I_0 > 1$ , se desplaza hacia la parte violeta (V) y ultravioleta (UV) del espectro. Otro aspecto interesante de las capas es que las curvas de transmisión son, en algunos casos, complejas y muestran máximos y mínimos locales. El corrimiento hacia el V y el UV del inicio de la TE en las capas delgadas obtenidas de coloides, que se tenga conocimiento, no ha sido reportado anteriormente. Esto puede ser explicado considerando la estructura del campo electromagnético en la región que se encuentra entre las partículas de metal de la capa.

**ABSTRACT.** The silver and gold colloid and the thin film obtained from them have many applications in the medical and biological sciences. Therefore it is important to research their chemical and physical properties that determine their application. The optical properties of colloid and the thin film is a very great field of research due to the great quantity of information that is obtained from them, from the point of view of the basic research and the application. In this paper we present the results of the measurement of extinction coefficient ( $C_{ext}$ ) for a silver colloid sintered by citrate reduction method taking different velocities for the addition of the reductor. Also the transmittance for several thin films deposited on glass substrate was measured. For the colloid the maximum of the plasmon resonance curve and its line width were determined. In the first case a red shift it is found and in the second one a tendency to increase is observed. For the thin film, obtained by evaporation of the colloid deposited on a glass substrate, the beginning of the enhanced transmission (ET),  $I/I_0 > 1$ , is displaced to the violet (V) and the ultraviolet (UV) region of the spectra. Another interesting aspect, in the case of the film, is the complex structure of some lines that show local maximum and minimum values. The authors do not know that the displacement to the V and UV for the beginning of the ET have been reported previously. This behavior based on the electromagnetic field structure between the metal particles in the film can be explained.

## INTRODUCCION

Los coloides de metales nobles son utilizados desde hace mucho tiempo como colorantes de vidrios. En el siglo XVII un coloide compuesto de oro y estaño, el Púrpura de Cassius, era popular como colorante.<sup>1</sup> En otro orden de cosas, las nanopartículas metálicas, los *cluster* y los coloides pueden ser utilizados como transductores de señales lo que permite diseñar sensores a nivel molecular.<sup>2</sup> Las partículas nanométricas poseen dimensiones que las colocan en una región de transición entre las moléculas y las estructuras de dimensiones micrométricas. Son tan pequeñas que presentan propiedades que no se observan, en los mismos materiales, cuando sus dimensiones son mayores que aproximadamente 100 ó 150 nm. Se pueden mencionar, por ejemplo, la absorción intensa de la luz en la región visible y el ultravioleta próximo, así como un conjunto de propiedades mecánicas muy interesantes.<sup>3</sup> Una característica muy útil de las partículas nanométricas es la posibilidad de controlar sus dimensiones, lo que permite sintetizarlas de un tamaño menor o comparable con el de las células (10 a 100 nm), los virus (20 a 450 nm), las proteínas (5 a 50 nm) o los genes (2 nm de diámetro, 10 a 100 nm de largo),<sup>4</sup> lo que permite su aplicación en Biomedicina. El procedimiento más común que se emplea para la investigación de las nanopartículas metálicas es el óptico. Estudios recientes han mos-

trado la existencia de fenómenos interesantes como por ejemplo el filtrado por longitud de onda<sup>5</sup> y la transmisión ultra elevada o extraordinaria de luz visible.<sup>6</sup>

En este trabajo se exponen los resultados de las mediciones del coeficiente de extinción  $C_{ext}$  en coloides de Ag obtenidos mediante reducción con citrato de sodio utilizando la velocidad de adición del reductor como parámetro. Además, se reportan las mediciones de la transmitancia de capas delgadas obtenidas por evaporación de los coloides sobre sustratos de vidrio.

## MATERIALES Y METODOS

Para la obtención de los coloides de Ag se siguió el procedimiento que se describe a continuación. Se preparó una disolución de nitrato de plata ( $AgNO_3$ ) con 0,0425 g de  $AgNO_3$  en 50 mL de agua deionizada, una disolución de citrato de Na (CNa) con 0,5 g de CNa en 50 mL de agua deionizada. Se tomaron 25 mL de la disolución de  $AgNO_3$ , se calentó hasta ebullición, se añadió, en ese momento, 1 mL de CNa y se dejó hervir hasta que se produjo un cambio evidente de color. La adición del reductor se realizó a diferentes velocidades (Tabla 1). Finalmente, se enfrió por agitación hasta la temperatura ambiente.

Para la obtención de las capas delgadas se empleó el método de deslizamiento que consiste en colocar una gota de coloide entre dos portaobjetos de microscopio, los cuales se deslizan uno respecto al otro a velocidad constante. Las curvas obtenidas mediante las mediciones para los coloides y las capas delgadas se etiquetan de la misma manera 3d, 3b, 3e y 3g-1, pero se colocan en dos gráficos diferentes, lo que permite establecer, de manera simple, la relación entre los coloides y las capas obtenidas de ellos.

Para la realización de las mediciones ópticas se utilizó un sistema (Fig. 1) formado por las partes siguientes: un monocromador MDP-23 de fabricación soviética que permite variar la longitud de onda de la luz automáticamente entre 400 y 700 nm, una cubeta de vidrio para el coloide y un sensor formado por un fotodiodo sensible en el intervalo visible del espectro y que se encuentra acoplado a través de una interfase a una computadora con un programa que permite procesar la información. Las mediciones de la intensidad de la señal se realizaron cada nanómetro.

El procedimiento empleado para las mediciones es el siguiente:

- Se mide la transmitancia con agua deionizada en la cubeta en el caso del coloide y para las capas delgadas se mide un portaobjeto de microscopio limpio con lo que se obtiene la intensidad incidente  $I_0$ .
- Se mide la transmitancia con el coloide en la cubeta o de partículas depositadas sobre el portaobjeto de microscopio con lo que se obtiene la intensidad transmitida  $I$ .
- Se obtiene la relación  $T = I/I_0$ .
- Se determina, para los coloides, la absorbancia mediante la relación:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

a partir de la cual, se puede obtener la sección transversal de extinción ( $C_{ext}$ ) utilizando la relación:

$$A = 0,434 n C_{ext} d$$

donde:

$n$  densidad de electrones libres igual a  $5,76 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  para la plata.

$d$  espesor de la muestra (cm).

Para las partículas depositadas sobre los sustratos solo se obtiene la transmitancia que es el parámetro que determina el comportamiento en este caso.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En el caso de los coloides (Fig. 2), los máximos de resonancia se corren hacia la parte roja del espectro y, adicionalmente, se produce una disminución en el ancho de la curva de

resonancia plasmónica, así como un incremento en su altura. Para las partículas depositadas (Fig. 3), la característica de mayor importancia es la aparición de una transmitancia mayor que uno, cuyo máximo se desplaza hacia el violeta (V) y el ultravioleta (UV).

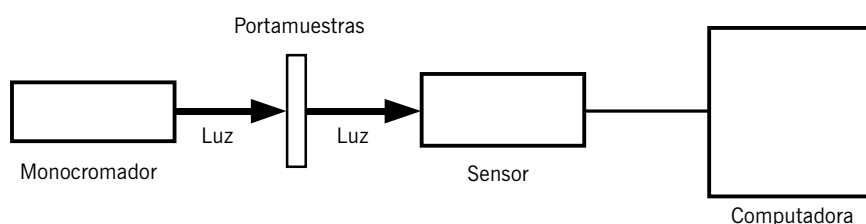
## Coloides

Hay dos factores que es necesario analizar cuando se consideran los resultados obtenidos para los coloides; el tamaño promedio de las partículas metálicas que determina la longitud de onda para la cual se produce el máximo de resonancia plasmónica y la dispersión en el tamaño de las partículas que determina el ancho de la curva de resonancia. El primero está influenciado por la concentración del reductor, la velocidad de agitación dada en revoluciones por minuto y la temperatura a la que ocurre la reacción. El segundo, está fuertemente influenciado por la velocidad con que se adiciona el reductor, la velocidad de agitación y el empleo de disoluciones frescas y filtradas.

En investigaciones previas se reporta que el máximo de resonancia se corre linealmente hacia longitudes de onda mayores cuando se produce un aumento en el tamaño de las partículas del coloide y también por un incremento en el índice de refracción del medio.<sup>7</sup> En el caso bajo estudio, solo se varió la velocidad de adición del reductor por lo que no era de esperar que esto produjera cambios en el índice de refracción del

**Tabla 1.** Comportamiento del coeficiente de extinción de los coloides.

Muestra	Velocidad de adición de CNa (mL/s)	$\lambda$ Posición del máximo (nm)	$\Delta\lambda$ Ancho de la curva de resonancia
3d	0,06	472	97
3b	0,06	473	75
3e	0,10	487	82
3g-1	0,40	502	76



**Fig. 1.** Esquema del sistema empleado para la realización de las mediciones ópticas.

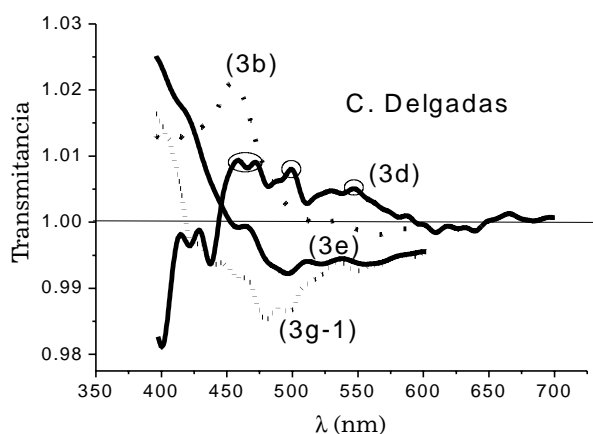


Fig. 3. Transmitancia para las capas obtenidas de los coloides.

medio, por lo tanto, el corrimiento que muestran los resultados experimentales son atribuibles a cambios en el tamaño de las partículas de Ag.

Otros factores que pueden afectar la posición del máximo de resonancia son: el estado y las características de las cargas en la superficie de las partículas, la sorción química, la deposición de átomos de otras especies metálicas sobre la superficie de aquellas formando monocapas o multicapas.<sup>1</sup> Estos factores no se han variado durante el proceso de obtención de los coloides y por lo tanto, no es necesario tomarlos en cuenta.

#### Partículas depositadas sobre vidrio

Estudios ópticos recientes han revelado la existencias de fenómenos interesantes tales como la transmisión extraordinaria de la luz (TE) ( $I/I_0 > 1$ ) en estructuras formadas en capas metálicas con orificios cuyas dimensiones son menores que la longitud de onda de la luz incidente.<sup>8</sup> También se ha determinado que conjuntos de nanopartículas metálicas pueden aumentar la intensidad de la señal en varios órdenes de magnitud en relación con las partículas

aisladas del mismo material. Este comportamiento se atribuye a la presencia de campos electromagnéticos locales entre las partículas de metal, de tal manera que la mayoría de los incrementos observados, se deben a centros activos localizados en los espacios vacíos y a irregularidades que se forman en los sistemas de nanopartículas empaçadas densamente.<sup>8</sup>

Al determinar la transmitancia en función de la longitud de onda de las partículas depositadas sobre vidrio (Fig. 3), el comportamiento resultó similar al descrito<sup>8</sup> con la característica de que el inicio de la TE de luz se desplaza hacia el V y el UV, o sea, hacia las longitudes de onda corta, cuando se aumenta la velocidad de adición del reductor durante la síntesis de los coloides que les dieron origen. Esto es, en sentido contrario a lo que le ocurre a los máximos de resonancia plasmónica de los coloides que se corren hacia el rojo.

La curva de transmisión 3d muestra una estructura compleja. Pueden verse claramente cuatro máximos de transmitancia extraordinaria (marcados en el gráfico)

mientras que las demás solo aparece uno (Fig. 3). En la 3b se ve que el máximo está en la parte visible del espectro (453 nm) y para las otras dos, se asume que existe un máximo en la región UV, fuera del intervalo de medición. La tabla 2 aporta los valores del inicio de la transmitancia extraordinaria y de los máximos y mínimos locales para las cuatro muestras investigadas.

La espectroscopia de absorción indica que las bandas de resonancia plasmónica de una distribución o arreglo planar de nanopartículas se desplaza hacia las longitudes de ondas más largas del espectro visible cuando aumenta el orden en que están colocadas las nanopartículas en el arreglo.<sup>9</sup> Sin embargo, en el caso bajo estudio, el desplazamiento ocurre en sentido contrario. Este comportamiento se puede atribuir a una distribución no uniforme, y por lo tanto, de poco orden de las partículas de Ag sobre el sustrato, lo que provoca una distribución no uniforme de los espacios vacíos y como consecuencia, una distribución no uniforme de los campos electromagnéticos locales que se encuentran entre las partículas de metal.<sup>9,10</sup>

La aparición de un solo máximo de transmisión extraordinaria en la curva 3b sugiere una distribución uniforme u ordenada de las partículas sobre el sustrato. Se debe tener presente también en este caso que, como sugiere el corrimiento hacia la parte roja del espectro del coloide a partir del cual se obtuvo el arreglo, las partículas de Ag son, en ella, algo mayores que en la anterior.

Las otras dos curvas (3e y 3g-1), obtenidas de los coloides que se etiquetan de igual manera (Fig. 2), tienen mínimos de transmisión en los 496 nm la primera y en los 479 y 497 nm la segunda. Esto es atribuible a que en estos dos casos, las capas se obtuvieron a partir de los coloides que poseen tamaños de partículas aún mayores y por lo tanto, se aproximan en su comportamiento óptico, al que posee la plata masiva. Esto es sustentado por el hecho de que la Ag, en su estado masivo, tiene la frecuencia de resonancia plasmónica, en el UV y es dominada por el comportamiento de los electrones libres.<sup>1</sup>

#### CONCLUSIONES

La determinación del coeficiente de extinción a los coloides de Ag indica que los tamaños de partículas crecen cuando se aumenta la velocidad de adición del reductor. En

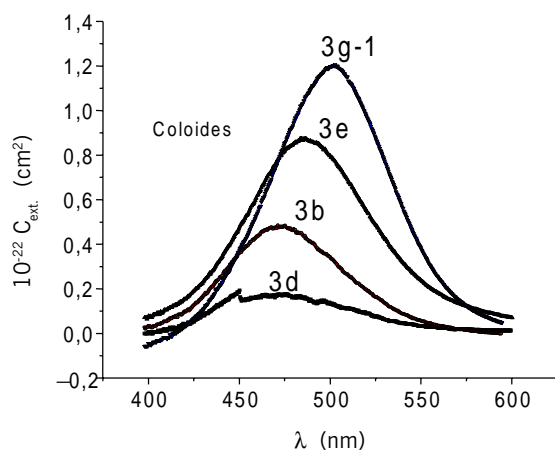


Fig. 2. Curvas de extinción para los cuatro coloides sintetizados.

**Tabla 2.** Curvas de transmitancia de las partículas depositadas sobre vidrio.

Muestra	Velocidad de adición de CNa (mL/s)	Inicio $I/I_0 > 1$	Máximos locales (nm)	Mínimos locales
3g-1	0,4	419	UV	497, 479
3e	0,1	453	UV	496
3b	0,06	515	454	—
3d	0,06	596	499, 471, 458	437, 421

el caso de las partículas de Ag depositadas sobre vidrio se determinó la existencia de la transmisión extraordinaria de la luz, cuyos máximos se desplazan hacia la parte violeta y ultravioleta del espectro sugiriendo un menor orden en los arreglos de partículas de plata que se depositan sobre los substratos de vidrio, comportamiento que puede atribuirse a la distribución irregular de las partículas de Ag en la capa y al aumento de su tamaño.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Mulvaney P. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particle. **Langmuir**, **12**, 788, 1996.
2. Hagimuller J., Rauter H., G Bauer., F Pittner F., And Schaikhammer P. Resonant nanocluster devices. *IEE Proc. Nanobiotech*, 2,152, 2005.
3. Kung H., and Foeke T. Properties of nanoparticle. **MRS. Bull.**, **24**, 14, 1999.
4. Pankhurst Q., Connolly A., Jones J. And Dobson J. Application of magnetic nanoparticle in bionmedicine. **J. Phys. D. Appl. Phys.**, **36**, 167, 2003.
5. Malleo J. Optical properties of metal nanoparticles. **Appl. Phys. Lett.**, **85**, 648, 2004.
6. Shi X. Ultra high Transmission in metal nanostructures. **Opt. Lett.**, **28**, 1320, 2003.
7. Sang K., Heinrich M., Norbert F., Gary P. and Xiao L. Plasmon scattering from a single gold nanoparticle collected through an optical fiber. **Appl. Phys. Lett.**, **86**, 031902-2, 2005.
8. Parentes A., Utke I., Dwir B., Lentenegeer M., Lasser T., Hoffman P., Baida F., Bernal M., Russey M., Salvi J. and Van Labeke D. Fabrication of arrays of sub-wavelength nano-apertures in optically thick gold layer on glass slides for optical studies. **Nanotechnology**, **16**, 5273, 2005.
9. Reomseok K. Steven L. and Alexander W. Tuning the Optical Properties of large gold nanoparticle array. **Mat. Res. Soc. Sym.**, **V-676**, 2001.
10. Schlennoff J.B., Li M. and Ly H. Surfactants with several well-spaced thiol group have been suggested for enhanced adsorption to gold surface because of cooperative binding as well as low probability of desorption via disulfide formation. **J. Am. Chem. Soc.**, **117**, 12528, 1995.