

Comparación Teórica de la Intensidades de Fotoelectrones Emitidos por Rayos x en Nanoestructuras Multicapas con Diferentes geometrías

Theoretical Comparison of the Intensities of Photoelectrons Emitted by x-rays in Multilayer Nanostructures with Different Geometries

Presentación: 10/10/2023

Santiago Poglepovich-Caride

Gerencia Química & INN, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, CONICET, Av. Gral. Paz 1499, San Martín 1650, Buenos Aires, Argentina
spoglepovich@gmail.com

Andrea V. Bordoni

Gerencia Química & INN, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, CONICET, Av. Gral. Paz 1499, San Martín 1650, Buenos Aires, Argentina
bordonia@gmail.com

Paula C. Angelomé

Gerencia Química & INN, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, CONICET, Av. Gral. Paz 1499, San Martín 1650, Buenos Aires, Argentina
angelome@cnea.gov.ar

Yamil M. Paz

División Recubrimientos y Tribología, Gerencia Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. Gral. Paz 1499 (B1650KNA), San Martín, Buenos Aires, Argentina
pazyamil87@gmail.com

Faramarz S. Gard

División Recubrimientos y Tribología, Gerencia Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. Gral. Paz 1499 (B1650KNA), San Martín, Buenos Aires, Argentina
fsgard01@gmail.com

Resumen

La espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) es una técnica que puede ser usada para medir los espesores de capas delgadas en sistemas multicapas con diferentes geometrías. En este trabajo, se estudiaron muestras de doble capa compuestas por azufre (S) y óxido de silicio (SiO₂) con diferentes espesores sobre un sustrato de oro dispuestas en tres geometrías diferentes: películas delgadas sobre sustrato plano de oro, esferas compactas y cilindros compactos con núcleos de oro. Se compararon las intensidades calculadas de los picos principales de XPS de los elementos (S, O, Si, Au) para cada geometría, lo que permitió determinar los espesores de las capas a partir de los datos experimentales. También se presentan los datos preliminares de XPS obtenidos de nanopartículas núcleo-cáscara con un espesor de recubrimiento grueso, en el rango de 15 a 20 nm.

Palabras clave: Nanopartículas núcleo-cáscara, mediciones de espesor, XPS.

Abstract

X-ray photoemission spectroscopy (XPS) can be used as a technique to measure thickness of thin layers and thicknesses of multilayers structures with different geometries. In the presentwork, double-layer samples composed of sulfur (S) and silicon oxide (SiO₂) with different thicknesses on gold were studied in three different geometries: thin films on gold substrate, compact spherical and compact cylindrical nanoparticles with gold cores. The calculated intensities of the main XPS peaks of the elements (S, O, Si, and Au) were compared for each geometry, allowing layer thicknesses to be determined from the experimental data. The preliminarily XPS data obtained from core-shell nanoparticles with a rather thick shell, in the range of 15-20 nm, are also presented.

Keywords: Core-shell nanoparticles, Thickness measurements, XPS.

Introducción

Las nanopartículas núcleo-cáscara han suscitado un considerable interés en los últimos años debido a sus propiedades únicas y a su creciente relevancia en una amplia gama de productos tecnológicos y de consumo (Chaudhuri & Paria, 2012). Sin embargo, la relación entre la química de las nanopartículas núcleo-cáscara y sus dimensiones, tanto del tamaño del núcleo como del espesor del recubrimiento, sigue siendo objeto de escaso estudio.

Las nanoestructuras núcleo-cáscara son una clase de nanopartículas en las que un material (el núcleo) está encapsulado dentro de otro material (la cáscara). El espesor de la capa es un parámetro crítico para determinar las propiedades de estas nanopartículas. En muchos casos, el espesor de la cáscara se puede controlar durante la síntesis de las nanopartículas y se puede diseñar con precisión para obtener materiales con las propiedades ópticas, electrónicas o catalíticas deseadas. A su vez el espesor de la capa también puede afectar la estabilidad de las nanopartículas, sus interacciones con su entorno y su capacidad para realizar determinadas funciones (Hanske, Sanz-Ortiz, & Liz-Marzan, 2018). Por lo tanto, el espesor es un parámetro importante a considerar al diseñar y caracterizar nanopartículas núcleo-cáscara para diversas aplicaciones incluyendo administración de fármacos, catálisis, detección e imágenes (Gawande et al., 2015), (Perez & Kim, 2015), (Stevens, Khasanov, Miller, Pollak, & Li, 2005), (J. F. Li, Zhang, Ding, Panneerselvam, & Tian, 2016).

Medir el tamaño de las nanopartículas y el grosor de las nanopartículas núcleo-cáscara puede resultar un desafío, pero es esencial para comprender sus propiedades y optimizar su rendimiento para diversas aplicaciones. Existen varios trabajos reportados donde se utilizan diversas técnicas y métodos para medir el espesor efectivo de la capa en nanopartículas núcleo-capa, como la microscopía electrónica de transmisión (TEM), la dispersión dinámica de la luz (DLS) y la dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) y la espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS).

TEM es una técnica potente que permite obtener imágenes de alta resolución de nanopartículas, y al examinarlas es posible determinar tanto el diámetro total de la nanopartícula como el diámetro del núcleo. El espesor de la cáscara puede calcularse como la diferencia entre estas dos medidas (Wanng & Wang, 2013).

Por otro lado, DLS es una técnica utilizada para evaluar el tamaño hidrodinámico de las nanopartículas en suspensión líquida. Aunque no brinda medidas directas del núcleo y la cáscara, ofrece información relevante sobre la distribución general del tamaño de las nanopartículas (Jia, Li, Gao, Yang, & Kanaev, 2023).

A su vez, SAXS es una técnica valiosa que proporciona información sobre el tamaño y la forma de las nanopartículas en solución. Permite determinar tanto el tamaño del núcleo como el tamaño total de la nanopartícula núcleo-cáscara, a partir de los cuales se puede calcular el espesor de la cáscara (T. Li, Senesi, & Lee, 2016).

La ventaja de XPS es que también se puede utilizar para analizar la composición elemental de la superficie de las nanopartículas y los datos se pueden utilizar para estimar el espesor de la cáscara. Al comparar los espectros del XPS medidos de las nanopartículas núcleo-cáscara con los simulados de los materiales

individuales del núcleo y la cáscara, el espesor de la capa se puede estimar en función de las concentraciones relativas de los elementos (M. Mohai & Bertóti, 2004; Miklós Mohai, 2005).

La elección del método para cuantificar tanto el tamaño como el espesor de las nanopartículas núcleo-cáscara varía según las propiedades particulares de dichas nanopartículas y la información requerida. En muchos casos, se sugiere emplear múltiples técnicas con el fin de realizar una validación cruzada de las mediciones y asegurar la precisión de los resultados.

En este estudio, se empleó el software XPS MultiQuant (M. Mohai, 2004) para simular las intensidades de los elementos en una serie de nanoestructuras compuestas por S/SiO₂ sobre Au, que presentaban diversos espesores y geometrías. A partir de un modelo que considera los espesores de las capas, las geometrías de las muestras y la composición química prevista, se calcularon las intensidades de los fotoelectrones integrados. Posteriormente, estas intensidades calculadas de los electrones emitidos se pueden comparar con los datos experimentales para determinar los espesores de las capas en las muestras reales.

Los Modelos Teóricos

Los datos del XPS proporcionan información no solo sobre la composición química de las muestras, sino también sobre la topografía superficial de las mismas. Por lo tanto, se requiere un modelo geométrico adecuado para interpretar los espectros XPS de las nanoestructuras. La determinación precisa de los espesores de las capas es una parte crítica del análisis de nanoestructuras multicapas. Por ejemplo, la medición del espesor de una película delgada, como óxido de metal, sobre un sustrato es un procedimiento para el cual se utiliza comúnmente la espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS). Un método ampliamente reconocido para medir el espesor de estas películas de óxido mediante XPS fue desarrollado por (Hill, Royce, Fadley, Wagner, & Grunthner, 1976) y también se puede utilizar para muestras de películas delgadas.

$$d = -\lambda \cos \theta \ln \left(1 + \frac{I_o/S_o}{I_s/S_s} \right) \leftrightarrow \ln \left(1 + \frac{I_o/S_o}{I_s/S_s} \right) = -\frac{d}{\lambda \cos \theta} \quad (1)$$

Donde d es el espesor de la película, λ es la longitud de atenuación del electrón, θ es el ángulo de emisión medido con respecto a la superficie normal, S_o y S_s son los factores de sensibilidad, I_o e I_s son las intensidades de las líneas seleccionadas de los elementos constituyentes en la película delgada y el sustrato, respectivamente. Esta técnica se basa en el hecho de que solo detecta los electrones emitidos dentro de una profundidad de aproximadamente 10 nm, dependiendo del material y la energía cinética del electrón medido. Sin embargo, medir el espesor de dos películas delgadas sobre un sustrato grueso mediante XPS resulta más complicado. Por ejemplo, en las mediciones de espesores de dos capas superiores (S_1 y S_2) sobre el sustrato B hay que considerar las intensidades de los elementos constituyentes de i , j en las capas delgadas y k en el sustrato, Fig. 1, como se expresa a bajo:

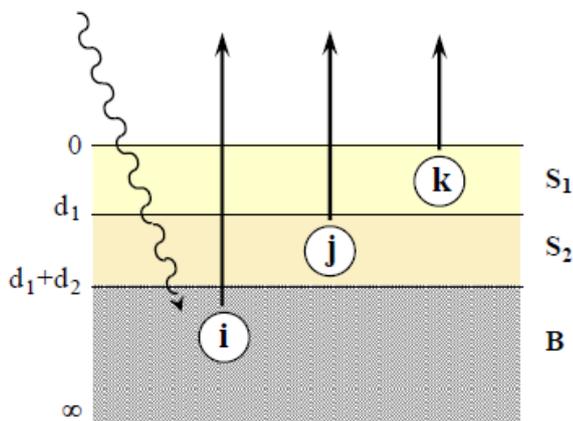


Figura 1: Representación esquemática de una doble capa sobre un sustrato.

$$I_k^{S_1} = \int_0^{d_1} N_k \exp\left(\frac{-x}{\lambda_k^{S_1} \cos \theta}\right) dx = N_k \lambda_k^{S_1} \cos \theta \left[1 - \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_k^{S_1} \cos \theta}\right)\right] \quad (2)$$

$$I_j^{S_2} = \int_{d_1}^{d_1+d_2} N_j \exp\left(\frac{-x}{\lambda_j^{S_2} \cos \theta}\right) dx = N_j \lambda_j^{S_2} \cos \theta \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_j^{S_2} \cos \theta}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-d_2}{\lambda_j^{S_2} \cos \theta}\right)\right] \quad (3)$$

$$I_i^B = \int_{d_1+d_2}^{\infty} N_i \exp\left(\frac{-x}{\lambda_i^B \cos \theta}\right) dx = N_i \lambda_i^B \cos \theta \exp\left(\frac{-d_2}{\lambda_i^B \cos \theta}\right) \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_i^B \cos \theta}\right) \quad (4)$$

Donde 'N' representa el número de átomos y 'λ' denota el camino libre medio inelástico de los átomos respectivos en cada capa, incluyendo el sustrato. Los espesores de las multicapas se pueden determinar mediante la solución de las ecuaciones (2-4) (M. Mohai, 2004; M. Mohai & Bertóti, 2004, 2012; Miklós Mohai, 2005; Varsanyi, Mink, Ree, & Mohai, 1987).

El cálculo de la intensidad de los fotoelectrones excitados desde una superficie esférica o cilíndrica cáscara por capas es similar al cálculo de muestras planas. Sin embargo, el modelo de muestras planas no es aplicable para el caso de superficies de nanopartículas curvas, ya que conduce a valores de espesores de las capas sobreestimados. En el caso de nanopartículas, tanto esféricas como cilíndricas, se pueden obtener los espesores de las capas ajustando los valores de intensidad medidos y comparando con cálculos teóricos de los picos seleccionados de los elementos constituyentes tanto en las capas como en el núcleo. Pero los espesores efectivos de las capas (espesor virtual visto desde la dirección del analizador de electrones) deberían ser considerados, ya que varían de un punto a otro de las superficies curvas. Así, la intensidad procedente de las distintas zonas de la muestra debe ponderarse mediante un factor de corrección de la geometría, teniendo en cuenta las áreas proyectadas correspondientes a diferentes espesores. La integral que describe la intensidad de la emisión de una superficie curva no se puede resolver analíticamente, por lo que se divide en nueve segmentos de 10° (referencias). Cada segmento está representando por su ángulo medio (5°, 15°, 25°, etc.). Si el radio de curvatura de las nanopartículas es pequeño (pero aún mayor que el camino libre medio inelástico de los electrones), el espesor efectivo d_i^{eff} de cada segmento se calcula mediante la ecuación (5).

$$d_i^{eff} = \sqrt{\cos^2 \alpha \left(R - \sum_{j=1}^i d_j\right)^2 - d_i(d_i - 2R) - \cos \alpha \left(R - \sum_{j=1}^i d_j\right)} \quad (5)$$

En dicha ecuación, R corresponde al radio total (núcleo más capas) y el término $R - \sum d_j$ es el radio del núcleo debajo de la capa actual. Una vez calculados los valores de intensidad para cada segmento, se ponderan mediante los factores de corrección de geometría correspondientes. El cálculo de la intensidad de los fotoelectrones a partir de una superficie cilíndrica cubierta por capas es similar al de las esféricas. En este caso, las formas de las superficies proyectadas son rectángulos en lugar de anillos para las esferas. En la Fig. 2 se muestran las áreas proyectadas de las zonas y los factores de corrección de geometría.

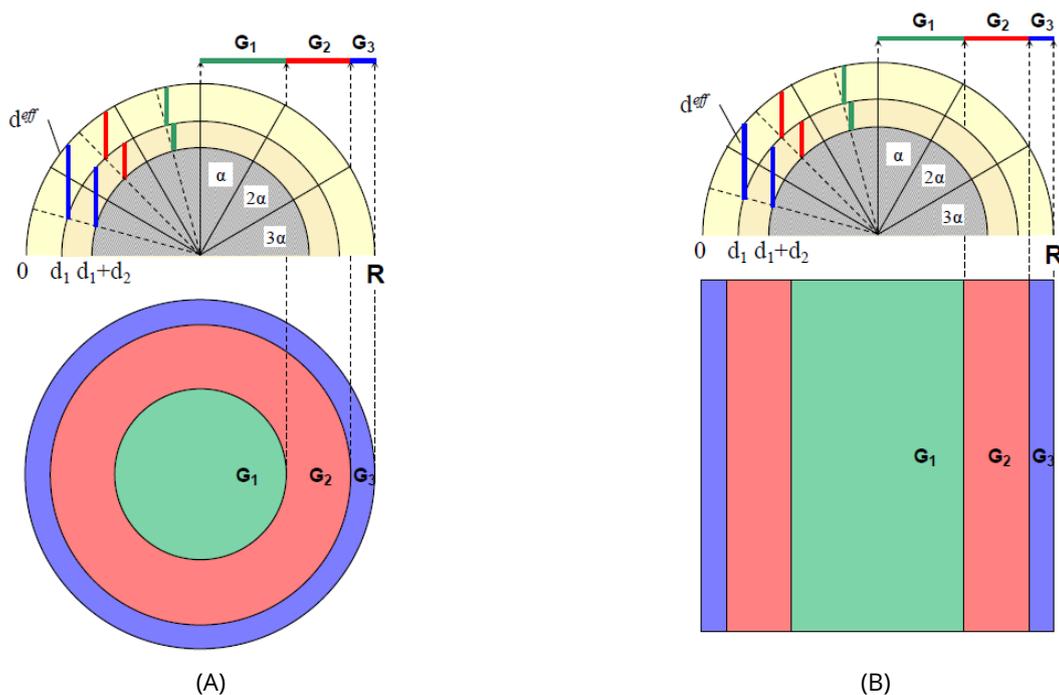


Figura 2: Modelos geométricos y de nanopartículas esféricas (A) y cilíndricas (B). G_1 , G_2 , etc. son los factores de corrección de geometría correspondientes.

Resultados

Cálculos teóricos de la intensidad de los fotoelectrones

En la Tabla 1 se presentan las intensidades seleccionadas calculadas para los electrones emitidos, con $\theta=45^\circ$ con respecto al analizador, por los elementos constituyentes de las muestras (planas, esféricas, cilíndricas), S2p, Si2p y Au4f, normalizadas a la intensidad de O1s. También se indican las geometrías de las muestras y los espesores de las capas correspondientes. Los gráficos de barras de las intensidades calculadas de los electrones normalizadas de cada geometría se muestran en la Figura 3.

Cuando la muestra no es plana, el espesor efectivo de las capas (visto desde la dirección del analizador de electrones) varía a lo largo de la superficie, lo que produce un aumento significativo en altos ángulos de elevación. Para calcular la intensidad de los fotoelectrones que emergen de superficies curvas cubiertas por capas superiores, se utilizó un método similar al de las muestras planas. Sin embargo, las áreas con diferentes valores efectivos de espesor de capa debieron calcularse por separado y ponderarse por un factor de corrección de geometría que tenga en cuenta las áreas proyectadas correspondientes a diferentes espesores. Los factores de corrección de la geometría son proporcionales a las áreas proyectadas de los segmentos (annuli) de la esfera. La sección transversal de un cilindro es idéntica a la de una esfera, pero las formas de las áreas superficiales proyectadas son rectángulos, como se explicó anteriormente.

Geometría	Espesores de capas	I_o/I_o	I_s/I_o	I_{Si}/I_o	I_{Au}/I_o
Películas delgadas	S (1nm)/SiO ₂ (3nm)	1	0.19038	0.10764	0.46633
	S (1nm)/SiO ₂ (5nm)	1	0.14892	0.11254	0.14123
	S (1nm)/SiO ₂ (8nm)	1	0.12846	0.11588	0.02736
	S (1nm)/SiO ₂ (10nm)	1	0.12299	0.11688	0.00941
	S (1nm)/SiO ₂ (15nm)	1	0.11798	0.1179	6.65952E-4
Nano-esférico	S (1nm)/SiO ₂ (3nm)	1	0.28954	0.11775	0.1988
	S (1nm)/SiO ₂ (5nm)	1	0.24376	0.12173	0.03293
	S (1nm)/SiO ₂ (8nm)	1	0.22522	0.12381	0.00136
	S (1nm)/SiO ₂ (10nm)	1	0.22153	0.12434	9.78519E-5
	S (1nm)/SiO ₂ (15nm)	1	0.21935	0.1248	0
Nano-cilindro	S (1nm)/SiO ₂ (3nm)	1	0.24536	0.11454	0.24644
	S (1nm)/SiO ₂ (5nm)	1	0.20135	0.1189	0.04288
	S (1nm)/SiO ₂ (8nm)	1	0.18257	0.12114	0.00184
	S (1nm)/SiO ₂ (10nm)	1	0.1786	0.12171	1.32532E-4
	S (1nm)/SiO ₂ (15nm)	1	0.17617	0.12223	0

Tabla 1: Las intensidades de S2p, Si2p y Au4f normalizados a la intensidad de O1s de tres nano-estructuras diferentes (película delgada, esférica, cilíndrica), también se indica el espesor de las capas.

Los resultados obtenidos indican que la intensidad de los electrones Au4f emitidos desde el núcleo de Au disminuye significativamente para las nanopartículas esféricas y cilíndricas con una capa de SiO₂ de 5 nm, mientras que aún se detecta incluso para la capa de SiO₂ de hasta 10 nm. Esto claramente sugiere que el enfoque plano para medir los espesores de las capas de las nanopartículas curvas puede resultar en una sobreestimación de los espesores de las capas. Para ajustar los valores teóricos de intensidad a los datos normalizados de XPS, se llevó a cabo una iteración interactiva en la que se variaron manualmente los valores teóricos de espesores de las capas. El objetivo fue alcanzar un conjunto de valores óptimos que sea adecuado para todos los elementos, minimizando la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores de intensidad relativos medidos y calculados. Además, fue necesario tener en cuenta la sección transversal, la distribución angular y la transmisión del analizador para corregir los datos normalizados de XPS.

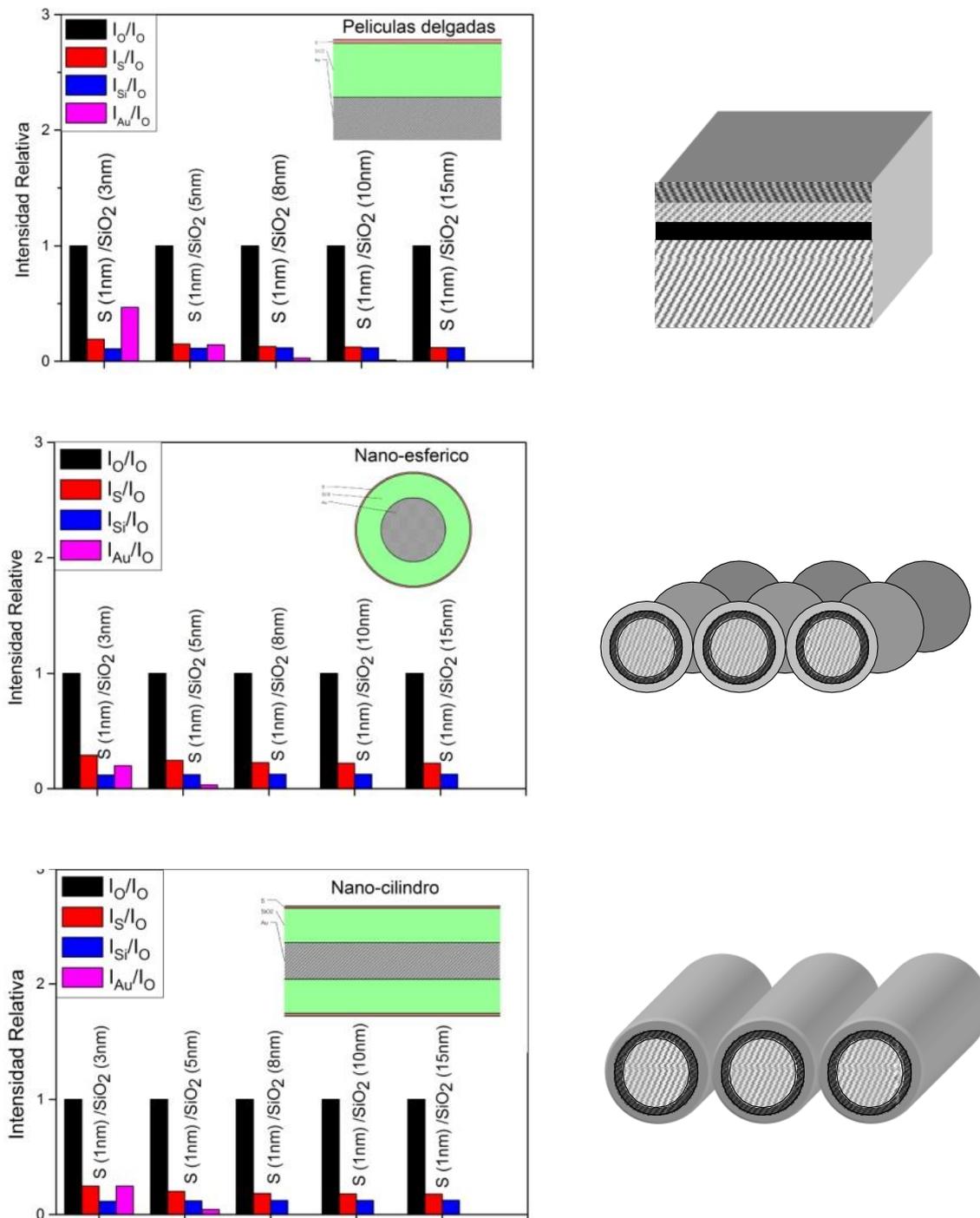


Figura 3: las figuras, gráficos y tablas deben estar numeradas y con el título correspondiente (tanto las imágenes, gráficos y tablas, así como la descripción deben estar centradas en el archivo), recordando que deben tener una calidad acorde al tamaño de la figura

Claramente, para confirmar nuestra conclusión, resultó necesario comparar el cálculo teórico de la intensidad de los espectros de fotoemisión con los resultados experimentales de XPS. Como primer paso, para llevar a cabo las mediciones experimentales, realizamos mediciones XPS de nanopartículas núcleo-cáscara esféricas de Au@SiO₂ cubiertas de una capa conteniendo azufre. La síntesis de las partículas se describe a continuación.

Síntesis de nanoesferas

Se sintetizaron nanopartículas con forma esférica utilizando un protocolo levemente modificado respecto del reportado por (Turkevich, Stevenson, & Hillier, 1951). Se preparó en un matraz de 250 mL una solución acuosa de HAuCl_4 con $[\text{Au(III)}] = 0,5 \text{ mM}$ y se calentó en un erlenmeyer hasta ebullición. Luego, bajo agitación vigorosa, se agregaron rápidamente 12,5 mL de una solución acuosa 34mM de citrato de sodio (Na_3Cit) previamente entibiada y se dejó entonces reaccionar bajo agitación durante 20 min. Una vez finalizada la reacción (20 min) el producto se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Para recubrir las nanoesferas de oro con dióxido de silicio se siguió un protocolo reportado en literatura por Fernández-López y colaboradores (Fernandez-Lopez et al., 2009), el cual consiste en una estrategia similar a la del método de (Stöber, Fink, & Bohn, 1968). En primer lugar, se intercambió el citrato por O-[2-(3-mercaptopropionilamino)etil]-O'-metilpolietilenglicol con peso molecular de 5000 (PEG-SH). Para ello se tomaron 20 mL de una suspensión de Au@Cit-turk con $[\text{Au}^0] = 0,5 \text{ mM}$ y se agregaron, bajo agitación, sobre 1,5 mL de una solución acuosa conteniendo 1,4 mg de PEG-SH, lo cual equivale a 4,2 moléculas/nm². Se dejó con agitación durante 30 minutos y luego se realizaron dos centrifugaciones sucesivas de 3 h a 8000 rpm, removiendo el sobrenadante y resuspendiendo en EtOH tras cada una de ellas. En un siguiente paso, se tomaron 20 mL de la suspensión de Au@PEG-SH con $[\text{Au}^0] = 0,5 \text{ mM}$ y se le agregaron los reactivos en el siguiente orden: 4,8 mL de H_2O , 372 μL de NH_3 (c) y 100 μL de una solución etanólica que contenía 70 μmoles de TEOS. Se dejó reaccionar toda la noche y se monitoreó el producto por espectroscopía UV-Vis.

Finalmente, se funcionalizaron las nanoestructuras con (3-mercaptopropil) trimetoxisilano (MPTMS) con el fin de tener funcionalidades tiol en una fina capa en superficie (-SH). Para ello se agregaron 25 moléculas de MPTMS por cada nm² por cada nanopartícula en suspensión. El H_2O y el NH_3 (c) remanentes del paso anterior van a ser impulsados por la reacción de hidrólisis y condensación. De esta manera se obtienen nanoestructuras núcleo-cáscara recubiertas con una función tiolada. La mezcla fue tratada térmicamente en baño de agua a 60 °C durante 1 h con el fin de lograr una consolidación parcial de la capa de SiO_2 .

En la Fig.4-A se muestra un espectro UV-Vis, donde se puede observar la banda plasmónica característica de las nanoesferas de oro, y su ligero desplazamiento hacia el rojo al realizar el intercambio con PEG-SH y luego el recubrimiento con SiO_2 . A su vez, se muestran imágenes tomadas por microscopía electrónica de transmisión para las nanoesferas utilizadas como núcleo y para las nanoestructuras núcleo-cáscara. En la Fig. 4-B se muestra una fotografía de la suspensión coloidal obtenida, donde se observa una coloración rojiza característica de nanopartículas sintetizadas por el método de Turkevich. Esta coloración se condice con el espectro UV-Vis (Figura 4-A) cuyo máximo de la banda LSPR (LSPR_{max}) fue 519 nm. Por otro lado, se tomaron y analizaron imágenes SEM de la muestra (Figura 4-C), arrojando un tamaño de $(15 \pm 2) \text{ nm}$ de diámetro. El valor de LSPR_{max} coincide con lo reportado para nanoesferas del diámetro obtenido (Turkevich et al., 1951).

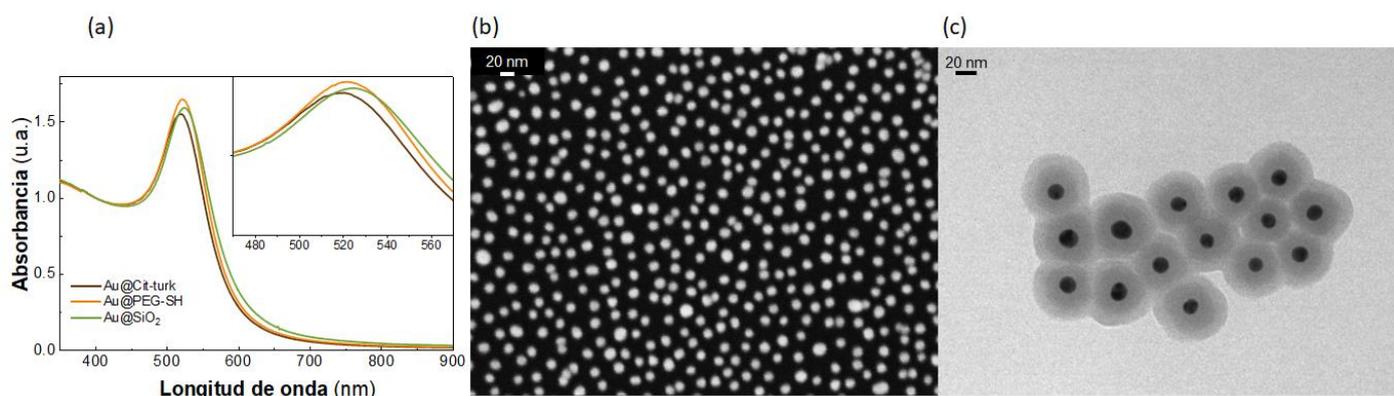


Figura 4: (a) Espectro UV-Vis de las suspensiones de nanopartículas recubiertas por citrato, luego de intercambiar el citrato por PEG-SH y recubiertas por SiO_2 . (b) Imagen de microscopía electrónica de barrido de la suspensión de Au@Cit-turk. (c) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de Au@ SiO_2 .

XPS ensayo

Los análisis de Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X (XPS) se llevaron a cabo mediante un equipo PHI 5000 VersaProbe II, el cual está equipado con una fuente de rayos X monocromática AlK α (1486,7 eV). Previamente, el instrumento fue calibrado para proporcionar una energía de enlace (BE) de 83,96 eV de Au 4f $_{7/2}$ correspondiente al oro metálico (Au) recién preparado mediante grabado iónico. Además, la dispersión del espectrómetro (rango de energía) se ajustó para lograr una BE de 932,62 eV para la línea Cu 2p $_{3/2}$ del cobre metálico (Cu) también recién grabado con iones de Ar $^{+}$.

Para las muestras no conductoras (como en este caso), se aplicó un sistema de compensación de carga (neutralizador) de manera consistente. En particular, se irradió la superficie de cada muestra no conductora con un haz de electrones acelerados a 10 eV para generar una carga superficial casi neutra.

Los análisis de escaneo de encuesta (survey) se llevaron a cabo en un rango de energía que abarcaba desde 0 hasta 1400 eV, utilizando un tamaño de haz de rayos X de 200 x 200 micrones y una energía de paso de 187,85 eV. Además, se realizó un análisis de estado químico de alta resolución energética con una energía de paso de 23,5 eV.

La muestra se montó en el portamuestra de aluminio y se introdujo en la cámara de análisis del XPS a una presión de 5×10^{-9} torr, fotografía insertada en la Fig. 5. El escaneo de la encuesta (survey) se muestra en la Fig. 5. Los principales elementos constituyentes en la muestra (O, S, Si, C) están indicados en el espectro. Se atribuye un pequeño pico de aproximadamente 84 eV a Au4f, (gráfico insertado en la Fig. 5), que puede originarse a partir del núcleo de oro. Los picos que se atribuyen al Al se originan en el portamuestra de aluminio.

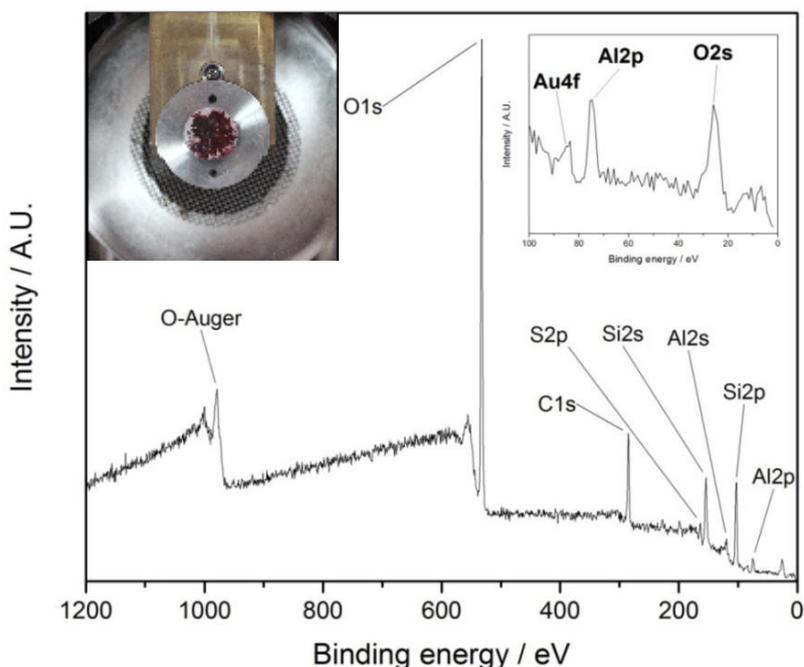


Figura 5: El escaneo de la encuesta (*survey*) en el rango 0-1200 eV, la foto insertada muestra el portamuestra que contiene la muestra. El gráfico insertado muestra el escaneo de la encuesta en el rango de 0 a 100 eV.

La figura 6 A muestra un escaneo de alta resolución de la región de C1s. El carbono adventicio asociado con la contaminación ambiental en forma de hidrocarburos o compuestos a base de carbono se detectó por XPS. El pico C1s corresponde a las especies de carbono presentes en la superficie de la muestra. Consta de múltiples componentes, como los enlaces C-C y C-H (284,8 eV) y el enlace C-O (286,2 eV). También se detectan grupos que contienen oxígeno como carbonilo (C=O) o hidroxilo (C-OH) en el carbono adventicio, lo que da como resultado un pico adicional con energías de enlace más altas, como (289,1 eV). La región de O1s contiene un único pico

(532,7 eV), que coincide con el de la energía de enlace de O-Si en el compuesto SiO₂, como se muestra en La Fig. 6 (B).

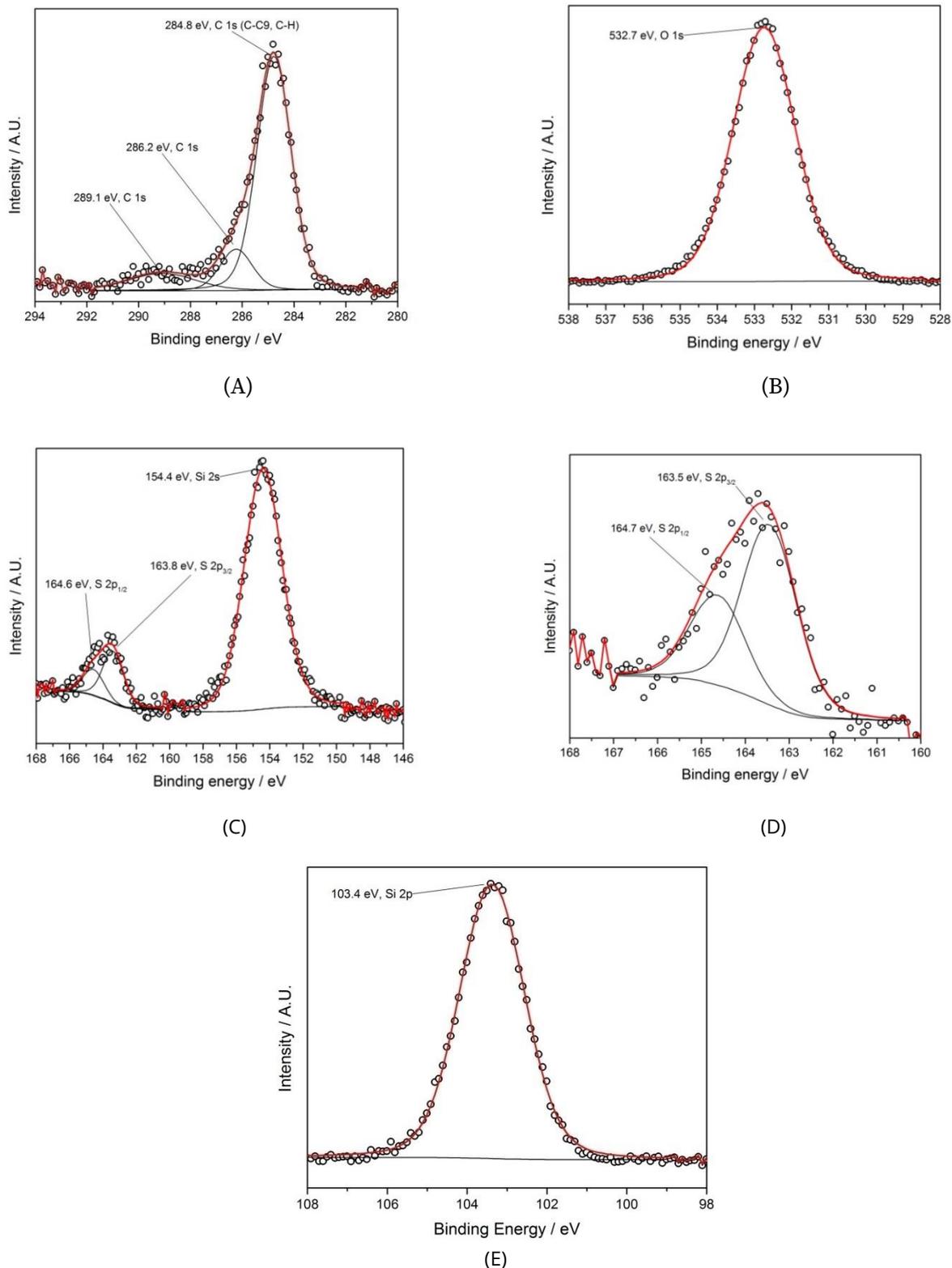


Figura 6: Alta resolución de picos de C1s (A), O1s (B), S2p y Si2s (C, D), y Si2p (E)

La Figura 6 (C) muestra el pico de S2p (~164 eV) y Si1s (154.4 eV), cuya región S2p se muestra con más detalle en la Fig. 6 (D). El pico S2p se divide en dos componentes, debido al acoplamiento de spin-orbit; S2p_{1/2} (164,7 eV)

y S_{2p3/2} (163 eV), que coincide muy bien del sulfuro. El pico de Si_{2p} (103,4 eV) se muestra en la Fig. 6 (E), correspondiente al Si en el óxido de sílice, no se pudo resolver el Si_{2p3/2} y el Si_{2p1/2}, debido al pequeño valor del acoplamiento de spin-orbit, para Si_{2p}. Alta resolución de pico de Au_{4f} no se observó, a pesar de que el escaneo (survey) indica la presencia de oro en la muestra, que está relacionado con el núcleo de Au. Este hallazgo sugiere que el espesor de la capa de SiO₂ se encuentra en el intervalo de 15 a 20 nm.

Conclusiones

Los resultados teóricos obtenidos indican que la intensidad de los electrones Au_{4f} emitidos desde el núcleo de Au disminuye significativamente en las nano-partículas con una capa de SiO₂ de 5 nm, mientras que aún se detecta incluso para la capa de SiO₂ de hasta 10 nm de una muestra plana. Esto claramente sugiere que el enfoque plano para medir los espesores de las capas de las nano-partículas curvas puede resultar en una sobreestimación de los espesores de las capas. Se continuará con la recopilación de datos experimentales de nanopartículas de diversos tamaños y geometrías que puedan compararse con los resultados que se obtienen mediante simulación de espectros XPS para garantizar una conclusión sólida en el marco del presente estudio.

Referencias

- Chaudhuri, R. G., & Paria, S. (2012). Core/Shell nanoparticles: clases, properties, synthesis mechanisms, characterization, and application. *Chemical Reviews*, 112, 2373–2433.
- Fernandez-Lopez, C., Mateo-mateo, C., Alvarez-Puebla, R. A., Perez-Juste, J., Pastoriza-Santos, I., & M., L.-M. L. (2009). Highly controlled silica coating of PEG-Capped metal nanoparticles and preparation of SERS-encoded particles. *Langmuir*, 25(24), 13894–13899. <https://doi.org/10.1021/la9016454>
- Gawande, M. B., Goswami, A., Asefa, T., Guo, H., Biradar, A. V., Peng, D. L., ... Varma, R. S. (2015). Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. *Chemical Society Reviews*. <https://doi.org/10.1039/c5cs00343a>
- Hanske, C., Sanz-Ortiz, M. N., & Liz-Marzan, L. M. (2018). Silica-coated plasmonic metal nanoparticles in action. *Advanced Materials*, 1707003. <https://doi.org/10.1002/adma.201707003>
- Hill, J. M., Royce, D. G., Fadley, C. S., Wagner, L. F., & Grunthaner, F. J. (1976). Properties of oxidized silicon as determined by angular-dependent X-ray photoelectron spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 44(2), 225–231. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(76\)80496-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(76)80496-4)
- Jia, Z., Li, J., Gao, L., Yang, D., & Kanaev, A. (2023). Dynamic light scattering: A powerful tool for in situ nanoparticles sizing. *Colloids and Interfaces*, 7(15), 1–18. <https://doi.org/10.3390/colloids7010015>
- Li, J. F., Zhang, Y. J., Ding, S. Y., Panneerselvam, R., & Tian, Z. Q. (2016). Core-Shell Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00596>
- Li, T., Senesi, A. J., & Lee, B. (2016). small angle X-ray scattering for nanoparticle research. *Chemical Reviews*, 116(18), 11128–11180. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00690>
- Mohai, M. (2004). XPS MultiQuant: Multimodel XPS quantification software. *Surface and Interface Analysis*, 36(8), 828–832. <https://doi.org/10.1002/sia.1775>
- Mohai, M., & Bertóti, I. (2004). Calculation of overlayer thickness on curved surfaces based on XPS intensities. *Surface and Interface Analysis*, 36(8), 805–808. <https://doi.org/10.1002/sia.1769>
- Mohai, M., & Bertóti, I. (2012). Calculation of layer thickness on nanotube surfaces from XPS intensity data. *Surface and Interface Analysis*, 44(8), 1130–1134. <https://doi.org/10.1002/sia.4864>
- Mohai, Miklós. (2005). Development and Applications of Quantitative X-ray Photoelectron Spectroscopy. Institute of Materials and Environmental Chemistry\rChemical Research Center\rHungarian Academy of Sciences, PhD.

- Perez, R. A., & Kim, H. W. (2015). Core-shell designed scaffolds for drug delivery and tissue engineering. *Acta Biomaterialia*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2015.03.013>
- Stevens, J. G., Khasanov, A. M., Miller, J. W., Pollak, H., & Li, Z. (Eds.). (2005). *Mössbauer Mineral Handbook*. Mössbauer Effect Data Center.
- Stöber, W., Fink, A., & Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, (1), 62–69. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)
- Turkevich, J., Stevenson, P. C., & Hillier, J. (1951). A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold (*The Royal Society of Chemistry*; Vol. 11). <https://doi.org/10.1039/DF9511100055>
- Varsanyi, G., Mink, G., Ree, K., & Mohai, M. (1987). Consideration of Two Dimensional Surface Roughnesses in Quantitative Xps Analysis. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 31(1–2), 3–17.
- Wanng, Y., & Wang, C. (2013). TEM for characterization of Core-Shell nanmaterials. In C. Kumar (Ed.), *transmission Electron Microscopy of nanomateriales* (pp. 243–285). https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-642-38934-4_6