



## Article

# Stabilité plasmonique à long terme des nanoparticules de cuivre Produit par la méthode d'agrégation en phase gazeuse suivi de Traitement UV-Ozone

Francesco Zamboni, Arun<sup>−</sup> e Makarevi<sup>−</sup> ci<sup>−</sup> ut<sup>−</sup> e et Vladimir N. Popok \*



Département des matériaux et de la production, Université d'Aalborg, 9220 Aalborg, Danemark ; frza@mp.aau.dk (FZ); arunemakareviciute@gmail.com (AM)

\* Correspondance : vp@mp.aau.dk

**Résumé :** Les nanoparticules métalliques (NP) de Coinage sont bien connues pour le phénomène de résonance plasmonique de surface localisée (LSPR), qui est largement utilisé pour une détection et une détection améliorées. La stabilité du LSPR dans le temps est une question importante pour l'application pratique des matrices de nanoparticules. Certains métaux, dont le cuivre, sont chimiquement réactifs dans les conditions atmosphériques ambiantes, ce qui entraîne une dégradation de la fonctionnalité plasmonique. Ce travail rend compte de la formation de matrices Cu NP utilisant l'agrégation en phase gazeuse par pulvérisation magnétron, la sélection de la taille et l'atterrissage en douceur sur un substrat. Cette méthode fournit des NP monocristallins d'une grande pureté, améliorant ainsi l'inertie chimique vis-à-vis des gaz ambiants, par exemple l'oxygène. De plus, une approche simple de traitement UV-ozone permet de former une coque d'oxyde protégeant le noyau métallique contre les réactions avec les espèces environnementales et stabilisant les propriétés plasmoniques pendant une période de plus de 150 jours. La méthodologie proposée est prometteuse pour améliorer la compétitivité des nano-matrices de Cu avec celles de Au et Ag en matière de détection et de détection plasmonique.



Citation : Zamboni, F. ;

Makarevi<sup>−</sup> ciut<sup>−</sup> e, A. ; Popok, Vietnam

Stabilité plasmonique à long terme des nanoparticules de cuivre produites par la méthode d'agrégation en phase gazeuse suivie d'un traitement UV-ozone.

Appl. Nano2022, 3, 102-111. <https://doi.org/10.3390/applnano3020007>

Rédacteur académique : Angelo Maria

Taglietti

Reçu : 17 mars 2022

Accepté : 24 avril 2022

Publié : 3 mai 2022

Note de l'éditeur : MDPI reste neutre en ce qui concerne les revendications juridictionnelles dans les cartes publiées et les affiliations institutionnelles.



Copyright : © 2022 par les auteurs.

Licencié MDPI, Bâle, Suisse.

Cet article est un article en libre accès distribué selon les termes et conditions des Creative Commons

Licence d'attribution (CC BY) (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

**Mots clés :** formation de nanoparticules d'agrégation de gaz ; des nanoparticules de cuivre ; oxydation du cuivre ; résonance plasmonique de surface localisée

## 1. Introduction

Le phénomène de résonance plasmonique de surface localisée (LSPR) connu pour les nanoparticules métalliques (NP) est largement appliqué en optoélectronique, en photovoltaïque et surtout en détection [1–3]. Les nanostructures d'or et d'argent sont les plus fréquemment utilisées, offrant une forte réponse de résonance dans l'intervalle spectral visible [4,5]. Alors que les structures en or sont très stables chimiquement et ont une bonne capacité de fonctionnalisation de surface, celles en argent présentent certaines limites. Par exemple, ils ne peuvent pas être utilisés pour détecter certains objets biologiques en raison de leur effet bactéricide. De plus, la stabilité temporelle des propriétés plasmoniques est plus courte que celle de l'or en raison de réactions possibles avec des espèces de l'atmosphère ambiante, par exemple le soufre, même en quantités infimes [6,7]. Un autre inconvénient des deux métaux est leur coût relativement élevé.

Comparé à l'or et à l'argent, le cuivre pourrait être un bon candidat pour les plateformes nanométriques car ses nanostructures peuvent fournir des bandes plasmoniques intenses dans le spectre visible et c'est un matériau moins coûteux [8,9]. Cependant, les NP de Cu sont sujets à l'oxydation dans l'atmosphère ambiante, produisant principalement du Cu<sub>2</sub>O (oxyde de Cu(I)) à température ambiante ; CuO (oxyde de Cu(II)) se forme généralement dans des conditions particulières, par exemple à des températures et à haute pression élevées [10,11]. Des études récentes ont montré qu'une double couche composée des deux oxydes peut se former [12]. Les caractéristiques cristallines se sont révélées être un facteur important affectant le processus d'oxydation ; les particules/films polycristallins ou ceux présentant un niveau élevé de défauts structuraux et/ou d'impuretés sont moins stables face aux réactions chimiques [13,14].

Par conséquent, les méthodes permettant de fabriquer des particules d'une grande pureté et d'une cristallinité parfaite seraient de meilleurs candidats pour des nanostructures aux propriétés fonctionnelles stables. La formation de telles NP pures et parfaites faciliterait également les études de la dynamique de l'oxydation.

L'agrégation en phase gazeuse de nanoparticules/nanoclusters sous vide fait partie de ces approches offrant un certain nombre d'avantages [15-17]. En particulier, les sources cluster permettent un très bon contrôle de la composition car des cibles ultra-pures sont utilisées et les particules sont formées sous vide. Les conditions d'agrégation favorisent la formation de NP monocristallins. Un autre avantage est la possibilité d'ajuster la taille moyenne des NP en ajustant les paramètres d'agrégation. L'ajout de systèmes de filtrage de masse apporte une capacité de sélection masse/taille encore plus précise. En réglant le flux du faisceau de grappes et le temps de dépôt, la couverture/densité de la surface NP peut être facilement contrôlée, facilitant ainsi la formation des matrices nanométriques avec les paramètres requis.

La stabilité à long terme des propriétés fonctionnelles (plasmoniques) a été démontrée pour les NP d'argent produites par pulvérisation magnétron à agrégation de gaz [18,19]. Dans ces expériences, la stabilité du LSPR s'est avérée être d'au moins 70 à 80 jours dans des conditions ambiantes pour les NP de diamètre moyen de 13 et 28 nm. Avec une diminution de la taille des particules à env. À 7 nm, l'amortissement du LSPR a été observé sur une échelle de temps plus courte, indiquant que les réactions chimiques avec les espèces atmosphériques conduisent à une dégradation progressive du noyau métallique responsable du comportement plasmonique. Des tendances similaires ont été constatées pour les NP de cuivre agrégés de gaz ; pour les tailles de 18 à 20 nm, la bande LSPR a été conservée pendant au moins 3 mois, tandis que pour les tailles de 10 à 13 nm, la bande a été désactivée après environ 3 mois. 70 jours à l'atmosphère ambiante en raison de l'oxydation du noyau métallique [20]. Une procédure courante pour protéger les surfaces métalliques est le revêtement [21]. L'une des méthodes simples et efficaces est le traitement UV-ozone, qui permet la formation de fines couches d'oxyde de Cu (I) sur des films de Cu [22,23]. Récemment, nous avons testé l'ozonation sur des NP de Cu montrant la formation rapide d'une coque d'oxyde protégeant le noyau métallique contre une oxydation progressive supplémentaire des NP conservés dans des conditions ambiantes [20].

Dans les travaux en cours, nous continuons à étudier la stabilité temporelle plasmonique des NP de Cu de taille sélectionnée produits par pulvérisation magnétron par agrégation en phase gazeuse. Nous nous concentrons sur l'étude de NP relativement grandes (19 et 24 nm de diamètre) et fournissons des données sur l'évolution de la composition chimique et de la résonance plasmonique sur une période allant jusqu'à 5 mois.

## 2. Matériels et méthodes

La synthèse en phase gazeuse des NP de cuivre a été réalisée à l'aide de l'appareil de pulvérisation magnétron, MaSCA. Dans une source commerciale de nanoclusters (NC200U d'Oxford Applied Research), des atomes de cuivre ont été pulvérisés à partir d'une cible pure (99,99 %) par un plasma d'argon, agrégés en amas à l'aide d'hélium gazeux, puis collimatés en un faisceau. Le faisceau est entré dans un sélecteur de masse quadripolaire électrostatique (EQMS) permettant la sélection de la taille des NP par déviation en fonction du rapport masse/charge ( $m/q$ ) dans un champ électrostatique. Faire varier la différence de potentiel électrostatique entre les électrodes EQMS a permis d'ajuster la masse/taille des NP, qui ont ensuite été déposées en régime d'atterrissage en douceur sur un substrat (quartz ou silicium, dans ce travail, en fonction de la méthode de caractérisation suivante). Plus de détails sur MaSCA et EQMS peuvent être trouvés ailleurs [24,25].

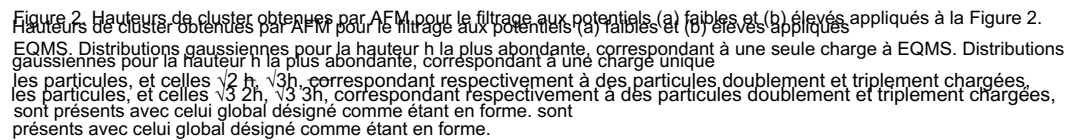
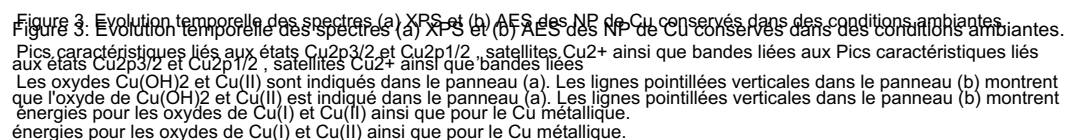
Dans les expériences actuelles, les particules ont été filtrées avec deux tensions différentes (700 et 1 300 V). Après le dépôt, les tailles de NP ont été étudiées par microscopie à force atomique (AFM). Ces mesures ont été effectuées en mode tapotement en utilisant le Nanolaboratoire Ntegra-Aura (de NT-MDT). Des cantilevers commerciaux en Si avec un rayon de courbure de pointe  $\leq 10$  nm ont été utilisés.

Deux séries d'échantillons pour chaque tension de filtrage (taille NP particulière) ont été réalisées. Pour la taille NP particulière, un ensemble était toujours conservé dans une atmosphère ambiante à température ambiante. Les échantillons du deuxième ensemble ont été traités dans un nettoyeur de laboratoire UV-ozone (de Bioforce Nanosciences, Ames, IA, USA) directement après les avoir retirés de la chambre de dépôt. Le traitement a été effectué selon une procédure standard (placement de l'échantillon à l'intérieur du nettoyeur) pendant 20 min. L'absorption de la lumière UV aux longueurs d'onde de 184,9 nm par les molécules d'oxygène est connue pour favoriser la formation d'ozone, tandis que la lumière à 253,7 nm conduit à la décomposition de l'ozone, produisant de l'oxygène atomique. L'ozone et l'oxygène atomique sont tous d



Sur la figure 2, on peut voir les distributions de taille pour deux tensions de filtrage différentes utilisées. dans ces expériences. Les tailles les plus abondantes correspondent aux NP monochargées, tandis que Des distributions gaussiennes de NP doublement et triplement chargées sont également présentes. Ils correspondent à  $\sqrt{3} \cdot 2h$ ,  $\sqrt{3} \cdot 3h$ , où  $h$  est la hauteur des NP à charge unique les plus abondantes. Du

Sur la figure 2, on peut voir les distributions de taille pour deux tensions de filtrage différentes utilisées dans ces expériences. Les tailles les plus abondantes correspondent aux NP à charge unique, tandis que des distributions gaussiennes de NP à double et triple charge sont également présentes. Ils correspondent à  $\sqrt{2}h$ ,  $\sqrt{3}h$  où  $h$  est la hauteur des NP monochargées les plus abondantes. A partir des histogrammes, nous pouvons conclure que pour la première tension de filtrage de 22,0 kV, les NP les plus abondantes ont une taille de 2,0 nm. De 22,0 kV, la tension de filtrage est augmentée à 24,0 kV. Les NP les plus abondantes ont une taille de 2,4 nm. Les distributions de NP à double et triple charge sont également présentes. Le nombre de particules analysées était respectivement de 505 et 281. Plus loin dans le texte, les NP sont présentées en deux aspects respectivement 19 et 24 nm.

[illegible]

Pour les NP tels que déposés (Figure 3a), deux pics caractéristiques à 932,6 eV et 952,4 eV sont attribués respectivement aux états Cu2p3/2 et Cu2p1/2 . Le pic Cu2p3/2 pourrait être utilisé pour l'identification du Cu métallique. Cependant, Cu2O a presque la même énergie de liaison de 932,4 eV [26,27], il est donc impossible de résoudre les contributions du Cu métallique et du Cu(I)

Pour les NP telles que déposées (Figure 3a), deux pics caractéristiques à 932,6 eV et 952,4 eV sont attribués respectivement aux états  $\text{Cu}2p_{3/2}$  et  $\text{Cu}2p_{1/2}$ . Le pic  $\text{Cu}2p_{3/2}$  pourrait être utilisé pour l'identification du Cu métallique. Cependant,  $\text{Cu}_2\text{O}$  a presque la même énergie de liaison de 932,4 eV [26,27], il est donc impossible de résoudre les contributions du Cu métallique et Oxyde de Cu(I) dans les spectres XPS. Cependant, à partir de l'AES présenté dans la figure 3b, on peut voir un pic à 916,8 eV indiquant la présence d'oxyde de Cu(I) et un épaulement proche de 918,6 eV, qui est l'énergie cinétique correspondant au Cu métallique [26]. Ainsi, nous pouvons conclure sur une certaine oxydation des NP de Cu lors d'une exposition à court terme (environ 20 à 30 min) à l'air ambiant qui est nécessaire pour transférer l'échantillon de la chambre de dépôt vers celle XPS/AES. Le maintien prolongé de l'échantillon dans une atmosphère ambiante entraîne l'évolution des spectres, visible sur la figure 3. Il est connu dans la littérature [27, 28] que l'apparition d'épaules à 934,7 et 954,5 eV dans les spectres XPS peut être attribuée à dihydroxyde de cuivre,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et oxyde de Cu(II), respectivement. Les faibles bandes satellites de  $\text{Cu}^{2+}$  à environ 941 et 963 eV, augmentant en intensité avec le temps, sont également typiques du Cu(II) formation d'oxydes [27]. Ainsi, en observant les changements présentés dans la figure 3a, on peut conclure sur l'oxydation progressive des NPs dans les conditions ambiantes sur l'échelle de temps indiquée dans le panel. Cette conclusion est également étayée par les spectres Auger (Figure 3b) montrant un augmentation progressive du signal d'oxyde de Cu (II) et élimination du pic de Cu. L'oxydation se fait à les dépenses en cuivre métallique et l'épaisseur croissante de la coque d'oxyde protègent progressivement le noyau désactive finalement l'enregistrement du Cu car la profondeur d'analyse pour XPS/AES est seulement environ 2 nm.

Les spectres XPS et AES des NP de Cu ozonés présentés à la figure 4 sont très différents de ceux montrés sur la figure 3 pour ceux non traités. Pendant le traitement UV-ozone, le mélange d'oxygène atomique et d'ozone conduit à une oxydation intensive des NP de Cu. Notre étude précédente avait révélé la formation d'une coque d'environ 2 à 3 nm d'épaisseur avec une prédominance apport de  $\text{CuO}$  [20]. Ce nombre est en bon accord avec les expériences sur l'UV-ozone traitement de films minces de Cu, où l'épaisseur de l'oxyde s'est avérée être d'env. 2,5 nm pendant 20 min de l'ozonation [23]. La croissance prédominante de  $\text{CuO}$  est également le cas pour l'expérience actuelle car

Appl. Nano 2022, 3, POUR EXAMEN

de couleur des spectres présentés sur la figure 4a, qui montrent de forts pics attribués à  $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ . Cependant, les spectres AES de la figure 4b indiquent également une certaine contribution de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Malheureusement, il est difficilement possible de donner un rapport quantitatif des oxydes  $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$  dans toute la coque en raison de la limite de profondeur de la méthode XPS. Nous ne sommes pas en mesure de voir la composition de la coquille en dessous d'env. 2 milles marins sous la surface. En analysant les spectres obtenus à différents moments et présentés dans les deux panneaux de la figure 4, nous pouvons conclure qu'il n'y a pas de changements considérables de la composition chimique de la partie externe de la coque est stable. Ainsi, la coque d'oxyde formée par ozonation sert de revêtement protecteur pour le noyau, qui reste métallique comme il ressort des mesures optiques présentées dans la section suivante.

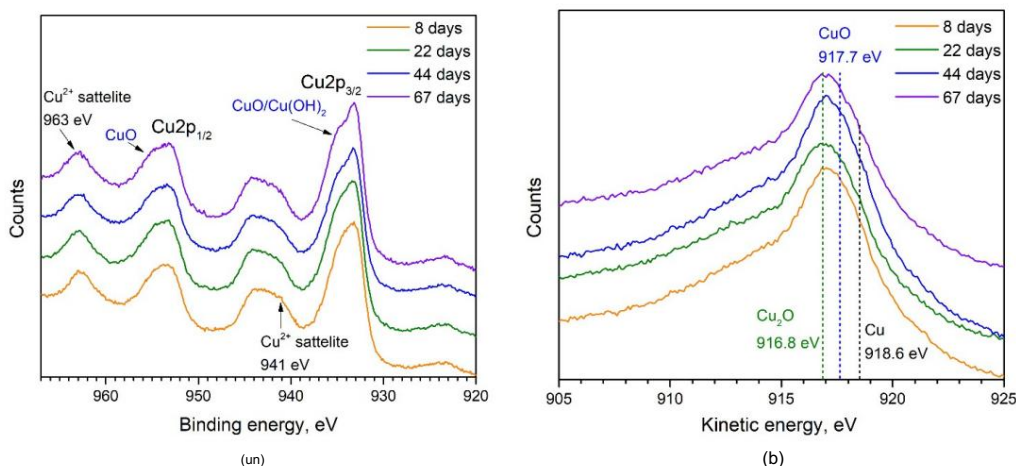
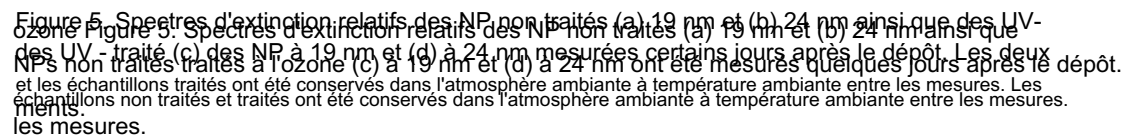


Figure 4. Evolution temporelle des spectres (a) XPS et (b) AES des NP de Cu traités à l'ozone UV, qui sont ensuite conservés dans des conditions ambiantes. Les indications des différents pics caractéristiques sont les mêmes que sur la figure 3.

### 3.3. Spectres d'extinction des NP

L'évolution temporelle des propriétés plasmoniques des NP de Cu exposées à l'air ambiant est étudiée en considérant la longueur d'onde de résonance plasmonique extrapolée à partir des spectres d'extinction. A cet effet, les spectres mesurés à partir de chaque ensemble d'échantillons quelques jours sélectionnés après le dépôt sont présentés dans la figure 5. Changement des bandes plasmoniques

L'évolution temporelle des propriétés plasmoniques des NP de Cu exposées à l'air ambiant est étudié en considérant la longueur d'onde de résonance plasmonique extrapolée à partir de l'extinction spectrales. À cette fin, les spectres mesurés à partir de chaque ensemble d'échantillons sur quelques jours sélectionnés après le dépôt sont présentés dans la figure 5. Changement des bandes plasmoniques de Cu non traité Des NP (panneaux (a) et (b)) et des NP de Cu ozonés (panneaux (c) et (d)) peuvent être vus.



Un redshift progressif de la longueur d'onde de résonance présenté sur la figure 6a est bien corrélé à l'oxydation progressive des NP dans l'air ambiant observée à partir des spectres XPS/AES.

constante  $\epsilon_m$  [29]. Cependant, après oxydation, l'apport de l'air devient mineur, tandis que l'apport des oxydes, qui ont un  $\epsilon$  élevé (7,6 pour Cu<sub>2</sub>O et 18 pour CuO [30]), domine.  $\epsilon_m$  augmente significativement, conduisant ainsi à un changement des conditions de résonance selon l'expression analytique de la section efficace d'extinction [31] :

où  $r$  est le rayon de la particule et  $\epsilon_{Cu}$  est la fonction diélectrique de Cu. Une augmentation de  $\epsilon_m$  dans l'évolution des bandes plasmoniques, et les raisons de cela, le déplacement relatif du LSPR le dénominateur affecte la condition de Fröhlich,  $\text{Re}[\epsilon_{Cu}] = -2\epsilon_m$ , conduisant à un décalage de la longueur d'onde (par rapport aux spectres de référence),  $\Delta\lambda$ , est tracé en fonction du temps,  $t$ , sur la figure 6.

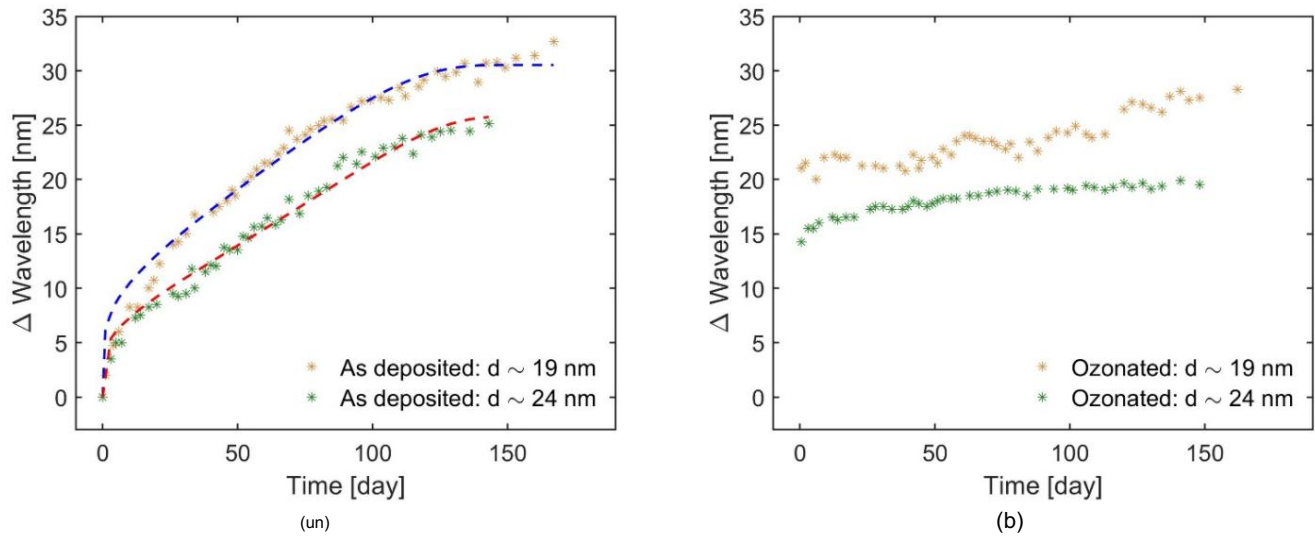


Figure 6. Evolution temporelle de la longueur d'onde de résonance pour (a) non traité et (b) traité UV-ozone. Les NP de Cu. Les lignes pointillées en (a) montrent les ajustements selon le modèle présenté dans le texte. Les NP de Cu linéaires. Les lignes pointillées en (b) montrent le modèle présenté dans le texte. Le linéaire. Le coefficient de régression R<sup>2</sup> est calculé comme étant de 0,97 et 0,98 pour les NP de 19 nm et de 24 nm, respectivement. Le coefficient de régression R<sup>2</sup> est calculé comme étant de 0,97 et 0,98 pour les NP de 19 nm et de 24 nm, respectivement.

Pour analyser la dépendance temporelle présentée sur la figure 6a, nous avons utilisé le modèle de développement. Un redshift progressif de la longueur d'onde de résonance présentée sur la figure 6a est corrélé à l'oxydation progressive des NP dans l'air ambiant observée à partir du XPS/AES. La formation d'oxydes de Cu(I) puis de Cu(II) augmente la constante diélectrique

du milieu entourant les NP,  $\epsilon_m$ . Avant l'oxydation, il faut peser le apport d'air avec  $\epsilon \approx 1$  et de substrat de quartz avec  $\epsilon = 3,8$  pour former ce qu'on appelle

constante moyenne effective  $\epsilon_m$  [29]. Cependant, après oxydation, l'apport d'air devient mineur, tandis que la contribution des oxydes, qui ont un  $\epsilon$  élevé (7,6 pour Cu<sub>2</sub>O et 18 pour CuO [30]), domine.  $\epsilon_m$  augmente considérablement, entraînant ainsi un changement de résonance. Pour estimer l'épaisseur de la coque, la théorie classique de l'oxydation des métaux développée par Cabrera et Mott [33] est utilisée. Selon cette théorie, étayée par de nombreux cas expérimentaux, l'oxyde métallique

suit une loi de croissance logarithmique en fonction du temps  $\text{Im}[\epsilon_{Cu}]$

$$\text{Cex} = \frac{24\pi r^3 \epsilon_m^{1/2}}{\lambda} \frac{(\text{Re}[\epsilon_{Cu}] + 2\epsilon_m)^2 + \text{Je suis}[\epsilon_{Cu}]^2}{\lambda^2} \quad (2)$$

où  $r$  est le rayon de la particule et  $\epsilon_{Cu}$  est la fonction diélectrique de Cu. Une augmentation de  $\epsilon_m$  dans l'évolution des bandes plasmoniques, et les raisons de cela, le déplacement relatif du LSPR le dénominateur affecte la condition de Fröhlich,  $\text{Re}[\epsilon_{Cu}] = -2\epsilon_m$ , conduisant à un déplacement de la longueur d'onde plus longue [31].

Pour analyser la dépendance temporelle présentée à la figure 6a, nous avons utilisé le modèle développé pour un NP métallique avec une coque diélectrique suggérée dans [32]. Le décalage de longueur d'onde LSPR peut être calculé en fonction de l'épaisseur de la coque,  $d$ , à l'aide de l'équation suivante.

Pour les NP traitées aux UV-ozone, nous ne pouvons pas appliquer la même approche modèle. En s'appuyant sur les données XPS et AES, il est suggéré que la coque d'oxyde formée rapidement, essentiellement constitué de CuO, bloque en grande partie la possibilité d'une oxydation ultérieure

dans des conditions ambiantes, qui se produit généralement par la formation d'un autre oxyde, Cu<sub>2</sub>O, où  $\Delta\lambda_{\text{max}}$  est le décalage maximal observé et  $l$  est la longueur de décroissance caractéristique du champ électromagnétique généré lors de la résonance du plasmon (10 nm dans nos calculs). Par conséquent, une légère augmentation de  $\Delta\lambda$ , visible sur la figure 6b, peut s'expliquer par le champ électromagnétique généré lors de la résonance du plasmon (10 nm dans nos calculs). Pour ralentir le processus d'oxydation, c'est-à-dire par une très faible augmentation de l'épaisseur de la coque. Pour calculer l'épaisseur de la coque, la théorie classique de l'oxydation des métaux développée par Cabrera et Mott [33] est utilisée. Selon cette théorie, soutenue par de nombreuses expériences expérimentales

Dans certains cas, l'oxyde métallique suit une loi de croissance logarithmique en fonction du temps

$$\text{ré} = \frac{\text{CC}}{A - \ln t}, \quad (4)$$

où  $d_c$  est l'épaisseur critique à laquelle la croissance de l'oxyde s'arrête ou s'arrête presque à température ambiante (une bonne approximation est de 10 nm [33]) et  $A$  est la constante proportionnelle à l'énergie de formation du cation Cu et à l'énergie d'activation de sa diffusion à travers la déjà couche d'oxyde formée vers la surface pour former Cu<sub>2</sub>O. La combinaison des équations (3) et (4) fournit un bon accord des ajustements avec les données expérimentales, comme le montre

Pour les NP traitées aux UV-ozone, nous ne pouvons pas appliquer la même approche modèle. En s'appuyant sur les données XPS et AES, il est suggéré que l'enveloppe d'oxyde formée rapidement, principalement constituée de CuO, bloque en grande partie la possibilité d'une oxydation ultérieure dans des conditions ambiantes, qui se produit généralement par la formation d'un autre oxyde, Cu<sub>2</sub>O. Par conséquent, une légère augmentation de  $\Delta\lambda$ , visible sur la figure 6b, peut s'expliquer par le processus d'oxydation considérablement ralenti, c'est-à-dire par une très faible augmentation de l'épaisseur de la coque.

Ainsi, les résultats obtenus révèlent une évolution des propriétés plasmoniques des NPs de Cu non traités sur une période d'environ 5 mois, indiquant à la fois un changement progressif de l'intensité de la bande et un redshift continu de la longueur d'onde de résonance. D'autre part, la formation initiale de la phase oxyde induite par le traitement UV-ozone améliore efficacement la stabilité de la longueur d'onde de résonance sur une période d'au moins 5 mois.

#### 4. Conclusions

L'évolution de la composition chimique et des propriétés plasmoniques des NP de cuivre produites par la méthode d'agrégation en phase gazeuse et déposées sur des substrats sont systématiquement étudiées sur une période d'environ 5 mois. On constate que les NP conservés dans des conditions atmosphériques ambiantes à température ambiante subissent une oxydation progressive avec formation prédominante d'oxyde de Cu(I). Avec le temps, les indications de présence d'oxyde de Cu(II) et de dihydroxyde de cuivre sont également observées dans les spectres XPS et AES permettant de suggérer une conversion de l'oxyde de Cu(I) en oxyde de Cu(II). Cette dynamique d'oxydation est en bon accord avec la littérature. L'oxydation affecte les propriétés plasmoniques de telle sorte que la fréquence de résonance subit un redshift progressif, tandis que l'intensité augmente, atteint la saturation puis commence à diminuer légèrement. L'évolution du redshift suit bien le modèle prenant en compte la croissance de la phase oxyde selon la théorie de l'oxydation des métaux proposée par Cabrera et Mott [33]. Les bandes plasmoniques s'avèrent encore fortes 150 à 160 jours après le dépôt pour les deux tailles moyennes de particules de 19 et 24 nm utilisées dans les expériences, ce qui indique que les noyaux métalliques sont préservés malgré l'oxydation.

Un traitement UV-ozone des NP directement après le dépôt provoque la formation de coquilles d'oxyde avec un apport prédominant d'oxyde de Cu(II). Ces coques protègent les NP contre l'oxydation ultérieure lorsqu'ils sont conservés en atmosphère ambiante.

Les propriétés plasmoniques sont beaucoup plus stables dans le temps par rapport aux NPs non traitées. L'intensité de la bande augmente pour atteindre la saturation après env. 40 à 60 jours. Par la suite, de légères fluctuations sont observées, sans diminution considérable. La longueur d'onde de résonance présente un très petit redshift (quelques nm). Ainsi, un traitement UV-ozone peut être utilisé comme méthode simple pour stabiliser et préserver les propriétés plasmoniques des NP de Cu sur une période de plusieurs mois, facilitant les applications commerciales pour la détection et la détection améliorées par plasmonique. Cependant, des études supplémentaires sont nécessaires pour tester les NP de Cu traités par UV-ozone, en particulier par des méthodes plasmoniques, telles que la spectroscopie Raman améliorée en surface ou le photovoltaïque.

Contributions des auteurs : Conceptualisation, VNP ; méthodologie, FZ et VNP ; enquête, FZ et AM ; rédaction – préparation du projet original, FZ et VNP ; rédaction – révision et édition, FZ, AM et VNP ; visualisation, FZ et VNP ; supervision, VNP Tous les auteurs ont lu et accepté la version publiée du manuscrit.

Financement : Cette recherche n'a reçu aucun financement externe.

Conflits d'intérêts : Les auteurs ne déclarent aucun conflit d'intérêts.

## Les références

- Murray, Washington ; Barnes, WL Matériaux Plasmoniques. Av. Maître. 2007, 19, 3771-3782. [\[Référence croisée\]](#) 2.  
Stratakis, E. ; Kymakis, E. Dispositifs photovoltaïques organiques plasmoniques à base de nanoparticules. Maître. Aujourd'hui 2013, 16, 133-146. [\[Référence croisée\]](#)
- Langer, J. ; Novikov, SM; Liz-Marzán, LM Sensing utilisant des nanostructures et des nanoparticules plasmoniques. Nanotechnologie 2015, 26, 322001. [\[Réf. croisée\]](#)
- Amendola, V. ; Pilote, R. ; Frascioni, M. ; Marago, OM ; Iati, MA Résonance plasmonique de surface dans les nanoparticules d'or : une revue. J. Phys. Condensé. Affaire 2017, 29, 203002. [\[CrossRef\]](#)
- Rycenga, M. ; Cobley, CM; Zeng, J. ; Li, W. ; Moran, CH; Zhang, Q. ; Qin, D. ; Xia, Y. Contrôle de la synthèse et de l'assemblage de nanostructures d'argent pour des applications plasmoniques. Chimique. Rév.2011 , 111, 3669-3712. [\[Référence croisée\]](#)
- Cao, W. ; Elsayed-Ali, HE Stabilité des nanoparticules d'argent fabriquées par lithographie par faisceau d'électrons. Maître. Lett. 2009, 63, 2263-2266. [\[Référence croisée\]](#)
- Scuderi, M. ; Esposito, M. ; Todisco, F. ; Siméone, D. ; Tarantini, moi; De Marco, L. ; De Giorgi, M. ; Nicotra, G. ; Carbone, L. ; Sanvitto, D. ; et coll. Étude à l'échelle nanométrique du processus de ternissement dans les nanoparticules d'argent fabriquées par lithographie par faisceau d'électrons pour les applications plasmoniques. J. Phys. Chimique. C 2016, 120, 24314-24323. [\[Référence croisée\]](#)
- Chan, GH; Zhao, J. ; Hicks, EM; Schatz, GC; Van Duyne, RP Propriétés plasmoniques des nanoparticules de cuivre fabriquées par Lithographie des nanosphères. Nano Lett. 2007, 7, 1947-1952. [\[Référence croisée\]](#)
- Stebounov, YV; Yakubovsky, DI; Fedyanine, DY; Arsénine, AV; Volkov, VS Sensibilité supérieure des biocapteurs plasmoniques à base de cuivre. Langmuir 2018, 34, 4681-4687. [\[Référence croisée\]](#)
- Gattinoni, C. ; Michaelides, A. Détails atomistiques des surfaces d'oxydes et de l'oxydation de surface : l'exemple du cuivre et de ses oxydes. Le surf. Sci. Rapport 2015, 70, 424-447. [\[Référence croisée\]](#)
- Kim, JH ; Ehrman, SH; Germer, TA Influence du revêtement d'oxyde de particules sur la diffusion de la lumière par des particules métalliques submicroniques sur Plaquettes de silicium. Appl. Phys. Lett. 2004, 84, 1278-1280. [\[Référence croisée\]](#)
- Boyd, RD; Pilch, moi; Garbrecht, M. ; Halvarsson, M. ; Helmersson, U. Couche de coque à double oxyde formée sur une nanoparticule métallique comme révélé par la microscopie électronique à transmission corrigée des aberrations (à balayage). Maître. Rés. Express 2014, 1, 025016. [\[CrossRef\]](#)
- Platzman, I. ; Brener, R. ; Haick, H. ; Tannenbaum, R. Oxydation de couches minces de cuivre polycristallin dans des conditions ambiantes. J. Phys. Chimique. C 2008, 112, 1101-1108. [\[Référence croisée\]](#)
- Léon, JJD ; Fryauf, DM; Cormia, RD; Zhang, MXM; Samuels, K. ; Williams, RS ; Kobayashi, NP La réflectométrie-ellipsométrie révèle l'épaisseur, le taux de croissance et la composition des phases dans l'oxydation du cuivre. Application ACS. Maître. Interfaces 2016, 8, 22337-22344. [\[Référence croisée\]](#)
- De Heer, WA La physique des amas de métaux simples : aspects expérimentaux et modèles simples. Rév. Mod. Phys. 1993, 65, 611-676. [\[Référence croisée\]](#)
- Binns, C. Nanoclusters déposés sur des surfaces. Le surf. Sci. Rep.2001 , 44, 1-49. [\[Référence croisée\]](#)
- Popok, Vietnam ; Kylián, O. Synthèse en phase gazeuse de nanomatériaux fonctionnels. Appl. Nano 2020, 1, 25-58. [\[Référence croisée\]](#)
- Novikov, SM; Popok, Virginie ; Evlyukhin, Alberta; Hanif, M. ; Morgen, P. ; Futowski, J. ; Beermann, J. ; Rubahn, H.-G. ; Bojevolnyi, SI Amas d'argent monocristallin hautement stables pour les applications plasmoniques. Langmuir 2017, 33, 6062-6070. [\[Référence croisée\]](#)
- Larsen, M. Stabilité de la résonance plasmonique de surface localisée des nanoparticules métalliques. Mémoire de maîtrise, Université d'Aalborg, Aalborg, Danemark, 2019.
- Popok, Vietnam ; Novikov, SM; Lebedinskij, YY; Markeev, AM; Andreïev, AA ; Trunkin, IN; Arsénine, AV; Volkov, VS Nanoparticules de cuivre agrégées au gaz avec stabilité de résonance plasmonique à long terme. Plasmoniques 2021, 16, 333-340. [\[Référence croisée\]](#)
- Kim, moi ; Kim, Y. ; Woo, K. ; Ryu, EH ; Oui, KY ; Cao, G. ; Moon, J. Synthèse de nanoparticules de cuivre à noyau et coque résistantes à l'oxydation. RSC Adv. 2013, 3, 15169-15177. [\[Référence croisée\]](#)
- Bok, S. ; Lim, GH; Lim, B. Traitement UV/Ozone pour l'amélioration de l'adhérence de l'interface cuivre/époxy. J. Ind. Eng. Chimique. 2017, 46, 199-202. [\[Référence croisée\]](#)
- Solovey, VR ; Yakubovsky, DI; Ermolaïev, Géorgie ; Lebedinskij, YY; Markeev, AM; Voronov, AA; Zamboni, F. ; Popok, Virginie ; Arsénine, AV; Volkov, VS ; et coll. Traitement UV/Ozone et Plasmoniques de Cuivre à Plein Air. J. Phys. Conf. Ser. 2021, 2015, 012148. [\[Référence croisée\]](#)
- Popok, Vietnam ; Gurevich, L. États de charge des nanoparticules d'argent de taille sélectionnée produites par pulvérisation magnétron. J. Nanopart. Rés. 2019, 21, 171. [\[Référence croisée\]](#)
- Hartmann, H. ; Popok, Virginie ; Barke, moi; Von Oeynhausen, V. ; Meiwes-Broer, K.-H. Conception et capacités d'une configuration expérimentale basée sur la pulvérisation magnétron pour la formation et le dépôt d'amas métalliques de taille sélectionnée sur des surfaces ultra-propres. Rév. Sci. Instrument. 2012, 83, 073304. [\[Réf. croisée\]](#)
- Poulston, S. ; Parlett, PM ; Pierre, P. ; Bowker, M. Oxydation de surface et réduction de CuO et Cu<sub>2</sub>O étudiées à l'aide de XPS et XAES. Le surf. Interface Anale. 1996, 24, 811-820. [\[Référence croisée\]](#)
- Biesinger, MC; Lau, LWM; Gerson, AR; Smart, RSC résolvant les états chimiques de surface dans l'analyse XPS des métaux de transition, oxydes et hydroxydes de première rangée : Sc, Ti, V, Cu et Zn. Appl. Le surf. Sci. 2010, 257, 887-898. [\[Référence croisée\]](#)
- Susman, MD ; Feldman, Y. ; Bendikov, TA; Vaskevitch, A. ; Rubinstein, I. Étude par spectroscopie plasmonique en temps réel de l'oxydation à l'état solide et de la formation du vide de Kirkendall dans les nanoparticules de cuivre. À l'échelle nanométrique 2017, 9, 12573-12589. [\[Référence croisée\]](#)
- Curry, A. ; Nusz, G. ; Chilkoti, A. ; Wax, A. Effet du substrat sur la dépendance de l'indice de réfraction de la résonance plasmonique pour les nanoparticules d'argent individuelles observées par microspectroscopie en fond noir. Opter. Express 2005, 13, 2668. [\[CrossRef\]](#)

- 
30. Haynes, WM; Lide, DR ; Bruno, TJ (Eds.) Manuel de chimie et de physique du CRC ; CRC Press : Boca Raton, FL, États-Unis, 2013.
  31. Maier, SA Plasmons de surface localisés. En Plasmoniques : principes fondamentaux et applications ; Springer : New York, NY, États-Unis, 2007 ;  
p. 53-64. [\[Référence croisée\]](#)
  32. Malinsky, MD; Kelly, KL ; Schatz, GC; Van Duyne, Dépendance à la longueur de la chaîne RP et capacités de détection de la résonance plasmonique de surface localisée de nanoparticules d'argent chimiquement modifiées avec des monocouches auto-assemblées d'alcanethiol. Confiture.  
Chimique. Soc. 2001, 123, 1471-1482. [\[Référence croisée\]](#)
  33. Cabrera, N. ; Mott, NF Théorie de l'oxydation des métaux. Rép. Prog. Phys. 1949, 12, 163-184. [\[Référence croisée\]](#)