

# VNIVERSITAT DE VALÈNCIA

**Facultad de Física**  
Departamento de Física Aplicada



## Fabricación, caracterización estructural y óptica de capas plasmónicas y puntos cuánticos: aplicaciones

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

**Esteban Pedrueza Villalmanzo**

Dirigida por:

**Juan P. Martínez Pastor**

Valencia, 27 de Septiembre de 2013



*A mis padres*





INSTITUT DE CIÈNCIA  
DELS MATERIALS de la  
Universitat de València

**ICMUV**

Apdo. Oficial 22085  
46071 VALENCIA

Juan P. Martínez Pastor  
Catedrático de Física Aplicada  
Unidad de Materiales y Dispositivos  
([www.uv.es/umdo](http://www.uv.es/umdo))  
Tfn. +34963544793  
Fax. +34963543633  
e-mail: [martinep@uv.es](mailto:martinep@uv.es)

El abajo firmante, D. Juan P. Martínez Pastor, Catedrático de Física Aplicada de la Universitat de València,

## **INFORMA**

Que la tesis doctoral, titulada “*Fabricación, caracterización estructural y óptica de capas plasmónicas y puntos cuánticos: aplicaciones*” ha sido realizada bajo mi dirección por el licenciado D. Esteban Pedrueza Villalmanzo, y reúne los requisitos de originalidad y relevancia científica para optar al grado de Doctor en Física.

Y para que así conste, en cumplimiento de la legislación vigente, doy mi visto bueno y autorización para que se presente la referida Tesis Doctoral en la Facultad de Física de la Universitat de València, firmando el presente informe en

Paterna, a 23 de Septiembre de 2013

Fdo.: Juan P. Martínez Pastor



# Índice

<b>Prólogo</b> . . . . .	i
<b>Agradecimientos</b> . . . . .	vi
<b>Capítulo 1: Introducción general</b> . . . . .	1-1
1.1 Nanoplasmónica . . . . .	1-1
1.1.1 Fundamentos y antecedentes . . . . .	1-1
1.1.2 Propiedades ópticas: teoría de Mie . . . . .	1-3
1.1.3 Índice de refracción de nanopartículas de Au y Ag . . . . .	1-6
1.1.3.1 Caso de las NPs de Au . . . . .	1-6
1.1.3.2 Caso de las NPs de Ag . . . . .	1-8
1.1.4 Teorías de aproximación de medio efectivo . . . . .	1-9
1.1.4.1 Aproximación de Maxwell-Garnett para NPs esféricas . . . . .	1-9
1.1.4.2 Caso de NPs esféricas . . . . .	1-11
1.1.4.3 Modelo extendido de Maxwell-Garnett . . . . .	1-13
1.2 Propiedades ópticas de capas delgadas . . . . .	1-15
1.2.1 Ecuaciones de Fresnel para sistema aire-capa-substrato . . . . .	1-15
1.2.2 Método de las matrices de transferencia para sistemas multicapa . . . . .	1-16
1.3 Estado del arte sobre nanocomposites metálicos . . . . .	1-18
1.4 Puntos cuánticos . . . . .	1-21
1.4.1 Técnicas de fabricación y propiedades ópticas de los puntos cuánticos . . . . .	1-22
1.4.2 Puntos cuánticos de CdSe y PbSe . . . . .	1-23
1.5 Bibliografía . . . . .	1-25
<b>Capítulo 2: Materiales y técnicas experimentales</b> . . . . .	2-1
2.1 Puntos cuánticos y spin-coating . . . . .	2-2
2.1.1 Síntesis de puntos cuánticos . . . . .	2-2
2.1.2 Spin-coating . . . . .	2-5
2.2 Caracterización estructural . . . . .	2-6
2.2.1 Microscopía por transmisión electrónica . . . . .	2-6
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido . . . . .	2-6
2.2.3 Microscopía de fuerza atómica . . . . .	2-7
2.3 Caracterización óptica . . . . .	2-9
2.3.1 Elipsometría: técnica y medidas . . . . .	2-9
2.3.2 Medidas de reflectancia y transmitancia especular . . . . .	2-10
2.3.3 Medidas de absorción y fotoluminiscencia (PL) a baja temperatura y en celda de diamante para altas presiones . . . . .	2-11
2.4 Bibliografía . . . . .	2-13

**Capítulo 3: Fabricación y caracterización estructural y óptica de capas delgadas de TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> con NPs embebidas de Au . . . . . 3-1**

3.1 NPs de Au en capas delgadas de TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> 3-1

3.1.1 Síntesis química 3-1

3.1.2 Caracterización estructural 3-3

3.1.3 Reacciones químicas 3-6

3.2 Caracterización óptica 3-8

3.2.1 Medidas elipsométricas e índice de refracción 3-8

3.2.2 Reflectancia, transmitancia, absorbancia y extinción 3-10

3.3 Bibliografía 3-18

**Capítulo 4: Fabricación y caracterización estructural y óptica de capas delgadas de TiO<sub>2</sub> con NPs embebidas de Ag . . . 4-1**

4.1 Introducción 4-2

4.2 Fabricación y morfología de los films 4-2

4.2.1 Síntesis 4-2

4.2.2 Caracterización estructural 4-3

4.3 Propiedades ópticas 4-7

4.3.1 Resultados 4-7

4.3.2 Discusión 4-9

4.4 Bibliografía 4-13

**Capítulo 5: Formación y caracterización estructural y óptica de capas porosas plasmónicas: antireflectancia y sensado químico . . . . . 5-1**

5.1 Estructura porosa mediante ataque químico 5-2

5.2 Propiedades ópticas de capas con NPs de Au tras el ataque con HF 5-5

5.3 Propiedades ópticas de capas de TiO<sub>2</sub> con NPs de Ag: efecto antireflectante y sensado químico 5-14

5.3.1 Efecto antireflectante 5-14

5.3.2 Sensado químico en medio líquido 5-14

5.4 Bibliografía 5-20

**Capítulo 6: Propiedades ópticas de QDs de PbSe: energía de confinamiento dependiente del tamaño, temperatura y presión hidrostática. . . . . 6-1**

6.1 Aproximaciones teóricas 6-2

6.1.1 Masas efectivas parabólicas y no parabólicas 6-2

6.1.2 Dependencia de la energía de confinamiento con el tamaño 6-4

6.1.2.1	Modelo de barrera de potencial de paredes infinitas	6-4
6.1.2.2	Modelo de barrera de potencial de paredes finitas	6-5
6.1.2.3	Método de enlace fuerte (tight-binding)	6-8
6.1.3	Dependencia de la energía de confinamiento con la temperatura	6-9
6.2	Resultados experimentales y discusión	6-11
6.2.1	Medidas de absorción y fotoluminiscencia a temperatura ambiente	6-11
6.2.2	Medidas de absorción y PL con la temperatura	6-14
6.2.3	Medidas de absorción y PL con la presión	6-20
6.3	Bibliografía	6-28
<b>Capítulo 7: Acoplamiento fotón-plasmón en muestras bicapa. . . .</b>		<b>7-1</b>
7.1	Introducción y antecedentes	7-2
7.2	Sistema de medida	7-4
7.3	Resultados y discusión	7-5
7.3.1	PMMA/CdSe QDs sobre TiO <sub>2</sub> /Au NPs	7-5
7.3.2	Capas de NPs de Ag depositadas sobre sustratos funcionalizados	7-8
7.3.3	Depósito de islas de Au por evaporación	7-13
7.4	Bibliografía	7-15
<b>Capítulo 8: Conclusiones generales . . . . .</b>		<b>8-1</b>



# Prólogo

## *Motivación del trabajo de Tesis*

De la constante necesidad actual de disponer de nuevos materiales y de procesos de fabricación cada vez más simplificados con vistas a su aplicación industrial, surge la extensiva investigación que en los últimos años se ha venido desarrollando en múltiples campos que abarca lo que se ha dado en denominar nanotecnología.

La nanoplasmónica ha surgido como una importante materia que, pese a que ya en 1908 Gustav Mie explicara satisfactoriamente el origen electromagnético de la resonancia plasmónica, es en los albores del siglo XXI donde se ha convertido en un paradigma para muchos investigadores de diversas áreas como la física, química o biología, encontrando multitud de usos. Por citar solo algunos ejemplos, la nanoplasmónica se ha utilizado para guiar luz en dispositivos con dimensiones inferiores a la longitud de onda (es decir, por debajo del límite de difracción), la mejora de la eficiencia cuántica en fotodetectores y en células solares, así como también su utilización como sensores químicos y biológicos. Es la riqueza y variedad de fenómenos que engloba esta disciplina lo que hace que esta clase de materiales haya trascendido el ámbito académico para convertirse en buenos candidatos para su incorporación en futuras tecnologías. Buena parte de este éxito es gracias a un profundo entendimiento teórico, a la implementación de herramientas de cálculo y a la caracterización a todos los niveles (estructural, óptico, eléctrico, ...) de que se dispone actualmente, con el objetivo de obtener los mejores resultados de las técnicas de fabricación que se van actualizando constantemente y que permiten marcar el adecuado camino a seguir en la aplicación al campo que se desee.

Los puntos cuánticos (*Quantum Dots*, QD) semiconductores es otro paradigma en la actualidad de la física del estado sólido como un paso adelante en la reducción de la dimensionalidad de los semiconductores masivos o *bulk*, y que nos introduce, como en el caso de la nanoplasmónica de los metales, de lleno en la nanotecnología. De esta simple reducción a tamaños del orden del nanómetro aflora multitud de fenomenología, principalmente asociada al fuerte confinamiento cuántico y la discretización de la energía, que nos permite por ejemplo cambiar parámetros ópticos como son la emisión y la absorción con el tamaño de los QDs, lo que ha dado lugar a aplicaciones tales como

láseres, tecnología LED, *biosensing*, dispositivos de telecomunicaciones, células solares, entre otros, así como también ser un material muy atractivo para su uso en metamateriales y en la incipiente criptografía cuántica. Como es lógico, las técnicas de fabricación se vuelven un factor crucial, siendo actualmente la síntesis química de QDs por métodos húmedos, o puntos cuánticos coloidales, una de las más populares, debido a su fácil implementación, el amplio rango de materiales y tamaños que es posible obtener, así como de una gran eficiencia en cuanto a calidad y cantidad de material del que se puede llegar a disponer. Todo esto permite un posterior procesado de estos QDs dejando un amplio rango de parámetros que es posible modificar a voluntad dependiendo de la aplicación final. Así también es vital contar con una buena base teórica que nos permita entender cuál su comportamiento óptico en las diversas situaciones que se pueden presentar: su tamaño mismo, la forma en que se encuentran depositados, el medio que los rodea, su proximidad entre ellos, la temperatura, la presión, etc.

Siguiendo por este camino, la interacción entre las nanoestructuras metálicas y emisores cuánticos es un tema de creciente interés a raíz del descubrimiento del incremento de la dispersión Raman superficial (*Surface Enhanced Raman Scattering*, SERS), por lo que entender, optimizar y controlar lo que se denomina en la literatura como interacción fotón-plasmón es necesario para su posterior implementación en tecnologías para la detección de moléculas individuales (importante en biomedicina) o la mejora en la eficiencia cuántica de diversos dispositivos optoelectrónicos, entre otros.

### *Objetivos y estructura de la tesis*

De lo expuesto anteriormente, los objetivos de la presente tesis son la fabricación y la caracterización estructural y óptica de nanocomposites plasmónicos compuestos de NPs de Au y Ag, así como su posterior aplicación como capas antirreflejantes, sensado de moléculas orgánicas y estudio de la interacción fotón-plasmon de dichos nanocomposites con QDs de CdSe en forma de bicapa, además de la ampliación de este concepto de dispositivo a materiales fabricados por otras técnicas. Además, y dentro del marco de la novedad que supone la fabricación de QDs coloidales dentro de nuestro grupo y con vistas a aplicaciones futuras, se incluye el estudio de las propiedades ópticas de QDs de PbSe en régimen de baja temperatura y de altas presiones.

De forma más concreta, se detallan a continuación los objetivos de esta tesis:

- 1) Desarrollo de un novedoso método de síntesis *in situ* de nanopartículas (NPs) de Au y Ag en matrices de TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> en forma de capa delgada y una completa caracterización de sus propiedades estructurales por microscopía electrónica.
- 2) Caracterización de las propiedades ópticas de dichas capas delgadas, tales como las medidas por extinción, reflexión y elipsometría, así como la descripción de la teoría óptica que sustenta dichas medidas.
- 3) La descripción de aplicaciones de dichas capas como superficies antireflectantes y el uso como posible sensor de moléculas orgánicas, todo ello gracias a la formación de poros mediante un ataque químico controlado.
- 4) La fabricación y caracterización óptica de QD coloidales de PbSe en regímenes de baja temperatura y alta presión y de la descripción del modelo matemático seguido para describir la dinámica excitónica en ambos regímenes, incluyendo la no parabolicidad de las bandas, así como la inclusión de un modelo de masa efectiva dependiente linealmente de la presión que da cuenta satisfactoriamente de los resultados experimentales.
- 5) Como una línea novedosa dentro de las actividades del grupo, se han realizado experimentos preliminares sobre acoplamiento fotón-plasmón, utilizando las capas de TiO<sub>2</sub> con NPs de Au con QDs de CdSe en forma de bicapa, así como la preparación y caracterización de muestras similares fabricadas por medio de otras técnicas, con el objetivo de controlar la separación emisor-metal mediante la adición de una capa separadora fabricada, en nuestro caso, por evaporación térmica.

A continuación, se detalla la estructura que sigue la presente tesis:

- En el capítulo 1 se realiza una breve introducción general para abordar la temática relacionada con la nanoplasmónica, desde los antecedentes históricos hasta la teoría de Mie, haciendo especial hincapié en lo referente a NPs metálicas, sus propiedades ópticas en relación a diferentes parámetros estructurales y su inclusión en matrices dieléctricas en forma de capas delgadas (medio efectivo). También se abordará brevemente el estado del arte y principales características ópticas de los puntos cuánticos semiconductores.

- En el capítulo 2 se describen las técnicas de crecimiento de las diferentes muestras usadas a lo largo de este trabajo. Se analizarán los pasos seguidos para la obtención, a partir de las muestras así generadas, de porciones óptimas para su análisis tanto por microscopía electrónica como para la medida de sus propiedades ópticas en situaciones particulares. A su vez, se describirán de forma general los distintos dispositivos usados.
- En el capítulo 3 se describe un novedoso método de fabricación *in situ* de nanocomposite consistente en NPs de Au en matrices de TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> en forma de capas delgadas. Se detalla un resumen de los principales resultados estructurales obtenidos por técnicas de microscopía electrónica, así como los resultados de la caracterización óptica: reflectancia, extinción, índice de refracción y su posterior análisis y discusión.
- En el capítulo 4 se amplía el procedimiento de síntesis descrito en el capítulo 3 para desarrollar nanocomposites de TiO<sub>2</sub> con NPs de Ag, e igualmente se procede a discutir las diferencias en los resultados obtenidos en comparación con el caso de NPs de Au.
- En el capítulo 5 se desarrolla un ataque químico sobre las capas anteriormente descritas, que genera una matriz porosa en dichas capas y que permite utilizarlas tanto como capas antireflectantes, cuyo comportamiento se intenta modelizar mediante un gradiente de índice de refracción, y para un uso potencial como sensado de moléculas orgánicas, presentándose los resultados para el 2-mercaptoetanol.
- Ya en el capítulo 6 se analiza las propiedades estructurales y ópticas de QDs de PbSe en los regímenes de baja temperatura y altas presiones, analizándose y discutiéndose los resultados a través de un modelo basado en la dependencia lineal de la masa efectiva con la temperatura y la presión, dentro de un modelo realista de paredes de potencial finito y teniendo en cuenta la no parabolicidad de las bandas.
- En el capítulo 7 se intenta sentar las bases experimentales para abordar la interacción de NPs metálicas con QDs de CdSe mediante tres diferentes sets de experimentos: NPs de Au en matrices de TiO<sub>2</sub>, NPs de Ag depositadas en vidrios funcionalizados químicamente y la deposición por evaporación térmica

tanto de islas de Au como de una barrera separadora para controlar la distancia emisor-metal.

- Finalmente, en el capítulo 8, se resumirán las conclusiones más relevantes que se desprenden del trabajo realizado.

*Publicaciones obtenidas a partir del trabajo desarrollado en esta Tesis:*

- “Novel method of preparation of gold-nanoparticle-doped TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> plasmonic thin films: optical characterization and comparison with Maxwell-Garnett modeling”, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3502.
- “Plasmonic layers based on Au-nanoparticle-doped TiO<sub>2</sub> for optoelectronics: structural and optical properties”, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 065202.
- “The effect of quantum size confinement on the optical properties of PbSe nanocrystals as a function of temperature and hydrostatic pressure”, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 205701.

# Agradecimientos

Es el momento de mirar atrás en el tiempo y de recordar a toda la gente que ha hecho posible que la presente tesis haya salido adelante, y que cuya participación ha contribuido a arrojar luz, mejorar e innovar en todos los aspectos que a ella conciernen. En primer lugar, agradezco profundamente a mi director de tesis, el profesor Juan P. Martínez Pastor, por la confianza que ha depositado en mí desde el principio, por su sabio consejo científico y personal en todo momento y por su inagotable paciencia, que ha permitido iniciar e incrementar notablemente mi formación en muchos campos de la física y descubrir este maravilloso mundo que es la investigación. Sus amplios conocimientos y experiencia científica que ha compartido conmigo quedan patentes en el desarrollo de esta tesis. Dentro de su grupo de investigación he tenido la gran oportunidad de conocer y de colaborar estrechamente con gente de diversos ámbitos dentro de la investigación. Al prof. José Luis Valdés le debo mis primeras experiencias en el laboratorio, constantes ánimos y cuya participación ha sido vital para el buen desarrollo de este trabajo. También al prof. Vladimir Chirvony agradezco su constante colaboración y valioso esfuerzo. Muy importante ha sido la colaboración con los Drs. Rafael Abargues y Pedro Rodríguez, que siempre han tenido una puerta abierta para mí y que son un claro ejemplo a seguir como científicos y como personas. Del mismo modo, he tenido el gusto de trabajar con los Drs. Isaac Suárez, Guillermo Muñoz y José Bosch, y agradecerles sus estimulantes discusiones, ayuda y opiniones. No puedo terminar sin mencionar el calor humano e inestimable compañía que me han brindado mis compañeros de despacho y laboratorio Sandra Albert, Mari-Luz Martínez, Henry Gordillo, Kamal Abderrafi, Diana Fragua y David Rivas.

Muy importantes han sido las colaboraciones con otros grupos, empezando por la llevada a cabo con el prof. Alfredo Segura al que debo mi introducción al mundo de las altas presiones y al prof. Jean Claude Chervin en el Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, de la Université Pierre et Marie Curie en Paris. Al prof. Sergio Ignacio Molina, del grupo de Ciencia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad de Cádiz, cuya amplia experiencia en el campo de la microscopía electrónica esta patente en este trabajo. Realizando una estancia corta en su grupo, he disfrutado de la cordial bienvenida y de los buenos momentos que me brindaron todos

sus miembros, recordando a los compañeros de despacho profs. Miriam Herrera y David Sales y a mis compañeros de laboratorio Jesús Hernández y Carlos Díaz. La colaboración en las medidas de elipsometría, acompañadas de estimulantes discusiones y buenas ideas, se las debo al apoyo del Prof. Jordi Sancho y Salvador Bosch, desarrolladas entre la Universidad de Barcelona y el Rudjer Boskovic Institute en Zagreb; muchas gracias por vuestra paciencia con mis largos emails. También agradezco al servicio de microscopía electrónica de la Universidad de Valencia, en especial a Enrique, Antonio, Mari Tere y Pilar. Sin todos vosotros no habría sido posible.

A los mejores amigos que he tenido, Diana, por los cafés y las risas de media tarde y Antonio, por todos los años que han pasado ya.

Sin embargo, quisiera expresar aquí mi gratitud por el profundo cariño y apoyo que mis padres siempre me han brindado, fueran cuales fueran los objetivos que me plantease en la vida, los tropiezos o los desalientos; siempre han estado ahí y mi deuda con ellos es impagable. A ellos va dedicada especialmente esta tesis.

Finalmente, y no menos importante, agradezco el apoyo financiero prestado por el CSIC, a través de su programa JaePredoc (Ref.: TEC2005-05781- C03-03), a la red de excelencia Sandie (Ref.: BC06-240) y a la Universitat de Valencia a través de los proyectos CI07-173 y UV-CI-12-130.

Sin más, solamente me resta desear que el estimado lector encuentre tan provechosa la lectura de esta tesis como a mí me ha resultado hacerla.

Esteban Pedrueza Villalmanzo

Septiembre de 2013

*“No sé cómo puedo ser visto por el mundo, pero en mi opinión, me he comportado como un niño que juega al borde del mar, y que se divierte buscando de cuando en cuando una piedra más pulida y una concha más bonita de lo normal, mientras que el gran océano de la verdad se exponía ante mí completamente desconocido.”*

Sir Isaac Newton (1643-1727)

*“Para el investigador no existe alegría comparable a la de un descubrimiento, por pequeño que sea.”*

Sir Alexander Fleming (1881-1955)

*“Creí que era una aventura y en realidad era la vida”*

Joseph Conrad (1857-1924)



# Capítulo 1

## Introducción general

### 1.1 Nanoplasmonica

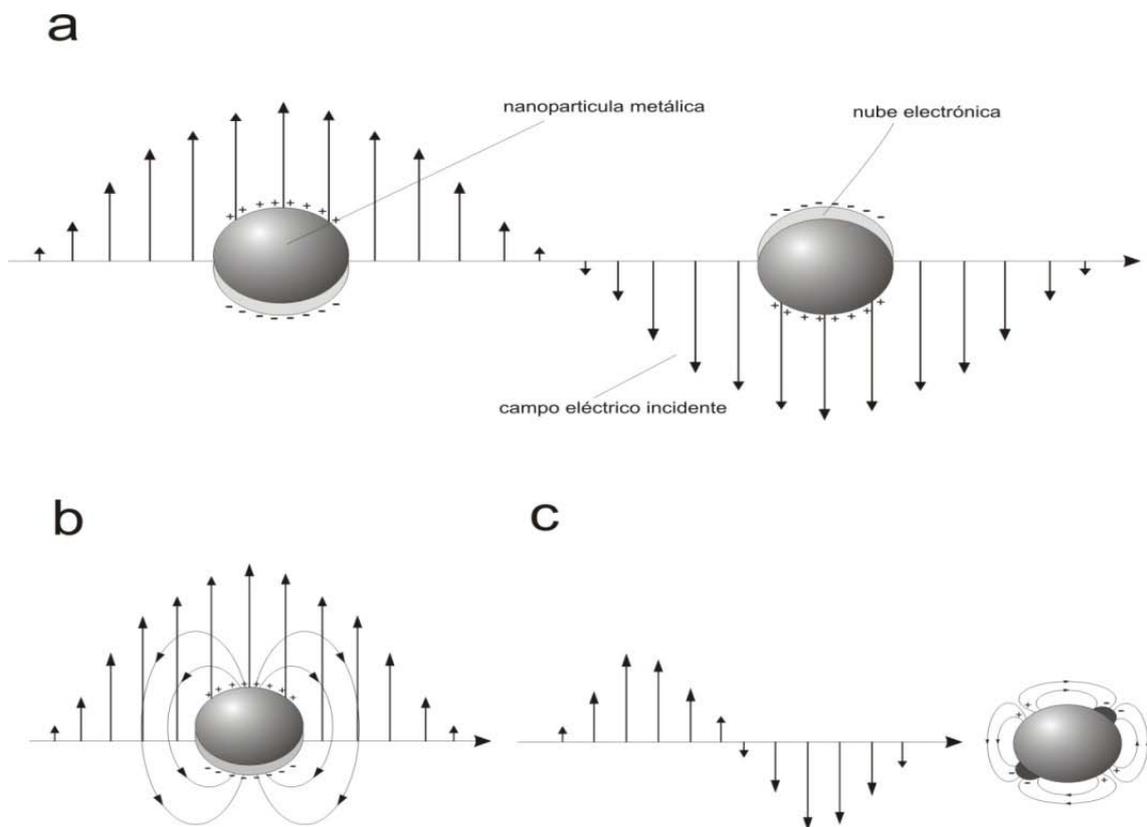
#### *1.1.1 Fundamentos y antecedentes*

La resonancia de plasmón superficial localizada, o como mejor se lo conoce por sus siglas en inglés, LSPR (*Localized Surface Plasmon Resonance*), encuentra su base física en la oscilación colectiva y coherente de los electrones de la banda de conducción de una nanopartícula (NP) metálica cuando sobre esta incide radiación electromagnética de frecuencia resonante con dichos electrones. Cabe destacar la diferencia con el plasmón polaritón superficial (*Surface Plasmon Polariton*, SPP) que, en términos sencillos, consiste en una onda electromagnética superficial propagándose por la interfase entre un metal y un dieléctrico, generando un importante aumento de la intensidad del campo electromagnético en las proximidades de dicha interfase, pero que cuya amplitud decae exponencialmente a medida que nos alejamos de ella. Esta onda provoca las oscilaciones de plasma, es decir, de los electrones libres presentes en la superficie del metal [1-3].

El confinamiento con el tamaño de esta oscilación de plasma está detrás del comportamiento resonante (el LSPR) que caracteriza el frente de absorción típico de las NPs metálicas. Una representación esquemática de la interacción con una onda electromagnética incidente se puede observar en la fig. 1.1. De la reducción del tamaño surgen efectos de superficie que originan una resonancia en la región visible del espectro. Mientras que los metales como el Pb, In o Sn poseen su frecuencia de plasma en el UV, el Au, Ag y Cu presentan un plasmón muy intenso en el rango visible, además de poder formar, según su preparación, coloides estables y resistentes a la oxidación.

Nos podemos remontar hasta la antigüedad para encontrar el uso de coloides de Au en China y en el antiguo Egipto (siglo V a. C.), y la utilización de la LSPR, con motivos artísticos, como la vasija de Lustreware (siglo X a. C.) o la famosa copa del rey

Licurgo (siglo IV d. C.), hasta la fabricación del vidrio rubí dorado en el siglo XVII. Sin embargo, las primeras aproximaciones científicas serias respecto a coloides de Au se remonta a las investigaciones de M. Faraday (1857) [4], quien ya indicó que la variación de color estaba relacionado con la interacción de la luz con diversas morfologías de partículas más pequeñas que la longitud de onda. Más tarde, y aplicando las ecuaciones de Maxwell de la electrodinámica clásica a una partícula esférica homogénea, G. Mie presenta una solución que describe el espectro de extinción (suma de la absorción, relacionada con las pérdidas no radiativas, y del *scattering* o dispersión, relativo a pérdidas radiativas) de una partícula esférica de tamaño arbitrario embebida en un medio homogéneo [5]. La importancia de esta teoría se deriva de ser una solución analítica, siendo posible adaptarse a otras geometrías, como elipsoides [6] y estructuras núcleo-corteza [7] entre otros, y porque la mayoría de disoluciones de NPs coloidales (cuya extinción es fácilmente observable por espectroscopía hoy en día) se ajusta básicamente a una forma esferoidal.



**Figura 1.1** a) Representación de la oscilación del gas electrónico en una nanopartícula metálica esférica de radio  $R$  cuando una onda electromagnética de longitud de onda  $\lambda \gg 2R$  incide sobre ella. En b) se representan las líneas del campo electromagnético de la oscilación dipolar del plasmón superficial, mientras que en c) se observa el caso de líneas de campo propias de una oscilación cuadrupolar, provocado por una onda de  $\lambda < 2R$ .

En esta teoría, como veremos más adelante, se tienen en cuenta todas las expansiones multipolares del campo, siendo la más importante la dipolar, representada en la fig. 1.1b, y siguiéndole la cuadrupolar (fig. 1.1c), octupolar, etc., siendo necesaria esta expansión para NPs grandes. La aproximación dipolar o cuasiestática (propuesta ya por J.W.S. Rayleigh en 1871 [8]) tiene en cuenta solo el modo dipolar y es aplicable para NPs cuyo tamaño es mucho menor que la longitud de onda ( $\lambda \gg 2R$ ). De esta forma, se pueden omitir los efectos de retardo (la luz no puede polarizar NPs grandes homogéneamente), considerándose que el campo eléctrico en el interior de la NP es constante, pasando a tratarse como un problema electrostático.

### 1.1.2 Propiedades ópticas: teoría de Mie

Así pues, las secciones eficaces de absorción, dispersión y extinción para una NP de radio  $R$  en un medio no absorbente, lineal, isótropo y homogéneo se pueden escribir como sigue:

$$C_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n) \quad (1.1)$$

$$C_{sca} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left[ |a_n|^2 + |b_n|^2 \right] \quad (1.2)$$

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca} \quad (1.3)$$

donde el parámetro de tamaño,  $x$ , está definido como:

$$x = \frac{2\pi RN_m}{\lambda} \quad (1.4)$$

siendo  $N_m$  el índice de refracción del medio y  $\lambda$  la longitud de onda de la luz. Los coeficientes de dispersión  $a_n$  y  $b_n$  vienen definidos como:

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (1.5)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi_n'(x) - m\psi_n(x)\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)\xi_n'(x) - m\xi_n(x)\psi_n'(mx)} \quad (1.6)$$

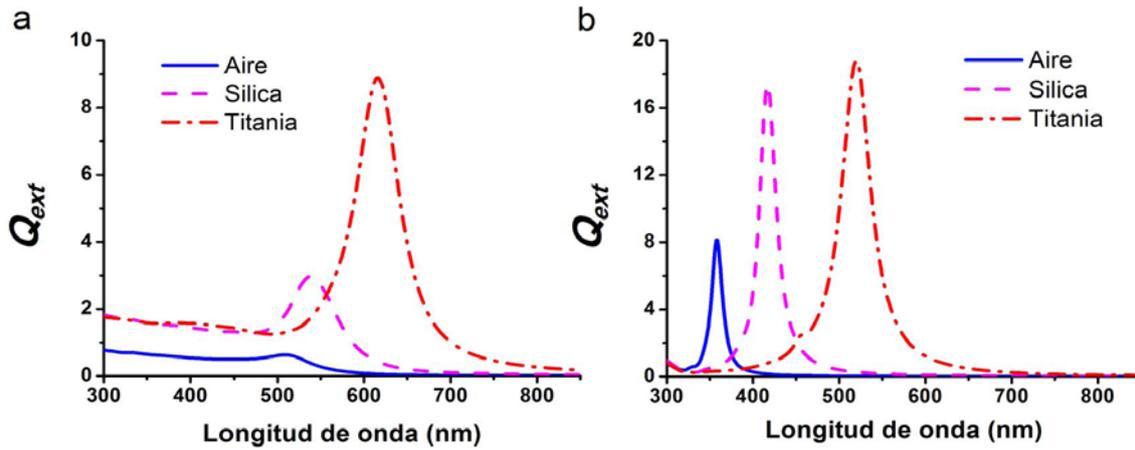
donde  $\psi_n(x)$  y  $\xi_n(x)$  son las funciones de Ricatti-Bessel y  $m = N_{NP}/N_m$ , siendo  $N_{NP}$  el índice de refracción complejo del metal que forma la NP. La prima indica derivación respecto del argumento dentro del paréntesis. El subíndice  $n$  indica los distintos modos de oscilación, siendo  $n=1$  el término dipolar,  $n=2$  el cuadrupolar, etc. En la aproximación cuasiestática, el término dipolar domina, quedando simplificada la expresión para la sección eficaz de la extinción:

$$C_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} V \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega)]^2 + [\varepsilon_2(\omega)]^2} \quad (1.7)$$

donde  $\varepsilon_m$  es la constante dieléctrica del medio,  $V$  es el volumen de la NP esférica y  $\varepsilon_1(\omega)$  y  $\varepsilon_2(\omega)$  son la parte real e imaginaria de la función dieléctrica de la NP metálica, respectivamente, en función de la frecuencia angular  $\omega$  de la luz. También se pueden definir las eficiencias de dispersión ( $Q_{sca}$ ), absorción ( $Q_{abs}$ ) y extinción ( $Q_{ext}$ ):

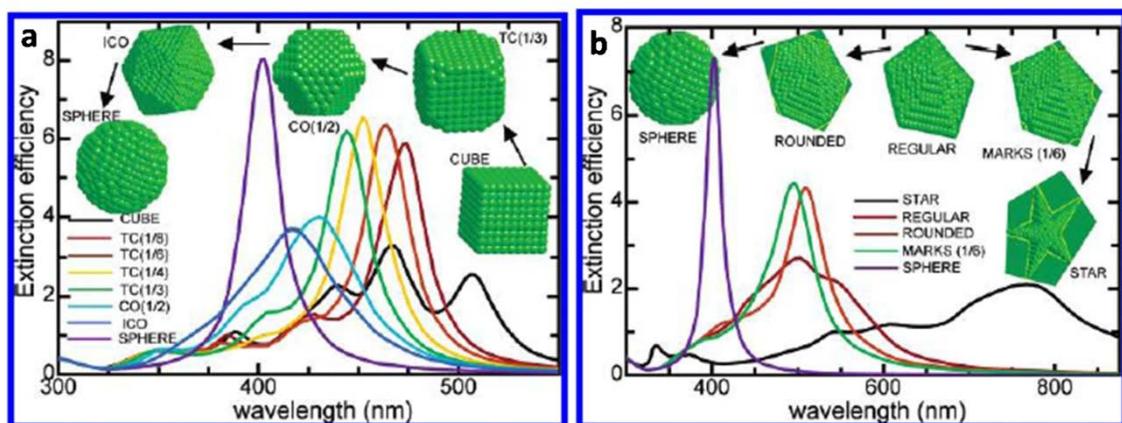
$$Q_{sca,abs,ext} = \frac{C_{sca,abs,ext}}{\pi R^2} \quad (1.8)$$

La condición de resonancia plasmónica ocurre cuando  $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$  para valores bajos de  $\varepsilon_2(\omega)$ , condición que verificarán los metales en el rango del visible. Así pues, la LSPR va a depender notablemente de parámetros como el tamaño de NP y la morfología, así como del medio que las rodea, tal y como se aprecia en la fig. 1.2. Así, para una NP esférica de tamaño fijo ( $D=30$  nm) podemos observar un corrimiento hacia el rojo a medida que el índice de refracción del medio que las rodea aumenta, además de una resonancia más intensa.



**Figura 1.2** Eficiencia de extinción calculada para una NP esférica con  $D=30$  nm de a) Au y b) Ag en diferentes medios: aire,  $\text{SiO}_2$  ( $n=1.52$ ) y  $\text{TiO}_2$  ( $n=2.14$ ).

En cuanto a la forma, si nos alejamos de la forma esférica nos encontramos con la presencia de más modos plasmónicos o picos de resonancia adicionales en el espectro de extinción. Este es el caso de las nanovarillas o NPs en forma de elipsoides de revolución, que presentan dos resonancias características: una longitudinal, correspondiente al semieje mayor que, en el caso del Au por ejemplo, se desplazaría hasta longitudes de onda en el infrarrojo, a medida que aumentase la relación de aspecto, y otra transversal, asociada al semieje menor [9-11]. Para otras formas de NPs, tales como cubos o figuras geométricas facetadas, así como el acoplamiento con otras NPs vecinas, también ocasionan la aparición de más resonancias con un corrimiento, en la mayoría de los casos, hacia energías menores, en comparación con la forma esférica (fig. 1.3) [12]. Es posible sintetizar dichas formas irregulares por métodos coloidales [13-16], resultando una herramienta poderosa para futuras aplicaciones de estas NPs.



**Figura 1.3** Cálculos de la eficiencia de extinción de a) cubos truncados de Ag y b) decaedros (bipirámide pentagonal). Extraído de [12].

Por último, es necesario destacar, a la vista de la fig. 1.3 y a la enorme potencia computacional disponible hoy en día, la aparición de métodos numéricos que permiten ir más allá de la teoría de Mie para NPs esféricas y calcular las propiedades ópticas para formas irregulares de NP, así como de multitud de circunstancias diferentes que pueden presentarse en el apartado experimental. Entre los más populares se puede destacar la aproximación de dipolos discretos (*Discrete Dipole Approximation*, DDA), en la que cada unidad dipolar, representada por un elemento polarizable y acoplado a los demás, permite determinar la polarizabilidad de la NP en su conjunto [17-19], los cálculos numéricos por FDTD [20,21], método de la matriz T [9,22] y BEM-3D (*Boundary Element Method-3D*) [23], entre otros.

### 1.1.3 Índice de refracción de nanopartículas de Au y Ag

#### 1.1.3.1 Caso de las NPs de Au

Llegados a este punto es necesario, pues, plantear un modelo realista para la función dieléctrica de las NPs de Au y Ag que nos ocuparan en esta Tesis a fin de poder analizar y/o modelizar los espectros resultantes de las medidas ópticas.

Desde una imagen semiclásica del problema, se puede tratar a los electrones de un material dieléctrico como un oscilador armónico simple amortiguado (por la red de iones positivos (fig. 1.1)) a los que se les aplica un campo electromagnético, lo que se conoce como modelo de Lorentz. Resolviendo la ecuación de movimiento de dicho oscilador y relacionando el movimiento de dichos electrones con la polarización macroscópica del medio, se llega a obtener la función dieléctrica del gas de electrones libres o modelo de plasma [24]:

$$\varepsilon_{free-e^-}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_{free}\omega} \quad (1.9)$$

también conocido como modelo de Drude de los metales. En la ecuación 1.9, para el caso del Au, la frecuencia de plasma del material masivo vale  $\omega_p^2 = \frac{N/V}{m\varepsilon_0} e^2 = 13 \times 10^{15}$  Hz [25], donde  $N$  es la cantidad de electrones libres en un volumen  $V$  dado,  $m$  es la masa del electrón libre en primera aproximación (se podría usar la masa efectiva del electrón en el sólido) y  $\varepsilon_0$  la permitividad del vacío. La cantidad  $N/V$  permanece

constante para diferentes tamaños de NP de Au, por lo que la  $\omega_p$  no depende del tamaño de la NP. Sin embargo, se puede considerar que la constante de relajación  $\Gamma_{free}$  sí depende del tamaño y se modeliza como suma de dos contribuciones:

$$\Gamma_{free} = \Gamma_{bulk} + C \frac{v_f}{R} \quad (1.10)$$

El primer término describe la contribución del material masivo a la anchura y el segundo término toma en cuenta las pérdidas ocasionadas por las colisiones de los electrones con la superficie de la NP (más importante cuanto más pequeñas son las NPs), donde  $v_f = 14.1 \times 10^{14} \text{ nm/s}$  [25] es la velocidad del electrón en la superficie de Fermi,  $R$  es el radio de la NP y  $C$  es una constante de colisión superficial, la cual se puede obtener ajustando con el valor experimental de la anchura de la extinción. Su valor es un tema de controversia, habiéndose justificado teóricamente valores entre 0.1 y 2 [26,27]. La constante de relajación para el Au masivo,  $\Gamma_{bulk} = 1.1 \times 10^{14} \text{ Hz}$  se ha obtenido de la ref. [28].

La segunda contribución a la constante dieléctrica proviene de la excitación de los electrones ligados situados en la banda  $d$  hasta la banda de conducción de carácter  $sp$  cerca del punto L de la zona de Brillouin (absorción interbanda) [29]. Se puede obtener una expresión simplificada para dicha contribución si se ignora la curvatura de la banda  $d$  [30,31] según:

$$\varepsilon_{bound-e^-}(\omega) = Q_{bulk} \int_{\omega_g}^{\infty} \frac{\sqrt{x - \omega_g}}{x} [1 - F(x, E_F, T)] \frac{(x^2 - \omega^2 + \gamma_b^2 + i2\omega\gamma_b)}{(x^2 - \omega^2 + \gamma_b^2)^2 + 4\omega^2\gamma_b^2} dx \quad (1.11)$$

donde  $F(x, E_F, T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar(x - \omega_F)}{kT}} + 1}$  es la función de distribución de Fermi, siendo

$\hbar\omega_F = 2.5 \text{ eV}$  [31] y  $\hbar, k, T$  son la constante de Planck, la constante de Boltzmann y la temperatura (300 K), respectivamente. Además,  $\hbar\omega_g = 2.1 \text{ eV}$  es la energía de la banda

prohibida asociada a la excitación descrita [31],  $\gamma_b = 158 \frac{meV}{\hbar}$  la constante de

decaimiento en las transiciones interbanda [30] y  $Q_{bulk} = 2.3 \times 10^{24}$  una constante de eficiencia, que se puede modificar para tener en cuenta el tamaño de las NPs de Au [31]:

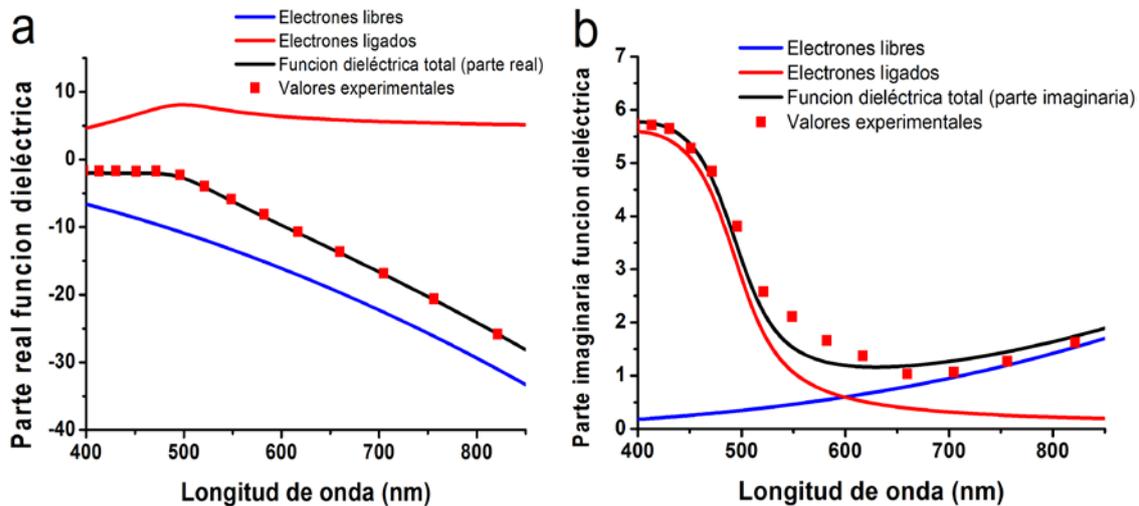
$$Q_{size} = Q_{bulk} \left[ 1 - \exp \left[ -\frac{R}{R_0} \right] \right] \quad (1.12)$$

donde  $R_0 = 0.35$  nm es un factor de escala. Cabe destacar que en los trabajos [30] y [32] se utiliza un valor de  $\hbar\omega_g = 1.7$  eV. Como es lógico, esto puede variar con el tamaño de NP, que en el caso de [31] se considera que aumenta al disminuir el tamaño. Dada la indeterminación de otros parámetros experimentales en nuestras muestras (factor de llenado, índice del medio, etc.), no se puede discriminar el valor idóneo. De forma parecida se puede argumentar con el resto de parámetros de la ec. 1.11 y 1.12.

Finalmente, la función dieléctrica de las NPs de Au en función de la frecuencia de la luz incidente y del tamaño nos la da la suma de las dos contribuciones anteriores [6], es decir:

$$\varepsilon_{NP-Au}(\omega, R) = \varepsilon_{free-e^-}(\omega, R) + \varepsilon_{bound-e^-}(\omega, R) = \varepsilon'(\omega, R) + i\varepsilon''(\omega, R) \quad (1.13)$$

En la fig. 1.4 se representa la parte real e imaginaria de las funciones dieléctricas según las ecuaciones (1.9)-(1.13).



**Figura 1.4** a) Parte real y b) parte imaginaria de la función dieléctrica del Au masivo. Las líneas solidas azul y roja corresponden a la contribución de los electrones libres, según el modelo de Drude, y a la contribución de los electrones ligados (transiciones ópticas interbanda), respectivamente. La línea negra es la suma de las dos contribuciones y los cuadrados rojos la variación experimental del Au masivo [28].

### 1.1.3.2 Caso de las NPs de Ag

De forma similar, para el caso de NPs de Ag se puede describir su función dieléctrica dependiente del tamaño como [32, 34, 35]:

$$\varepsilon_{NP-Ag}(\omega, R) = \varepsilon_{bulk}(\omega) - \left[ \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega(\Gamma_\infty + Av_F/R)} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_\infty} \right] \quad (1.14)$$

donde el primer término  $\varepsilon_{bulk}$  encierra los procesos independientes del tamaño, como son las transiciones interbanda, que se modeliza añadiendo osciladores lorentzianos [36-38], mientras que el segundo término entre corchetes introduce la corrección asociada al tamaño finito de las NPs. El término entre paréntesis es análogo a la ec. 1.10. La frecuencia de plasma es ahora  $\hbar\omega_p = 9.6 \text{ eV}$  [39,40], mientras que  $\Gamma_\infty = v_F/l$  es el tiempo de relajación del Ag masivo, con  $v_F = 3.47 \times 10^6 \text{ m/s}$  la velocidad de Fermi y  $l = 52 \text{ nm}$  el recorrido libre medio de los electrones [41]. Al reducirse el tamaño, se añade el término de colisiones análogo al de la ec. 1.10, siendo  $A$  una constante dependiente de la forma, que para esferas tomaremos el valor de 0.75 [42]. El comportamiento variando el tamaño de la NP de la función dieléctrica se puede apreciar en la fig. 1.5.

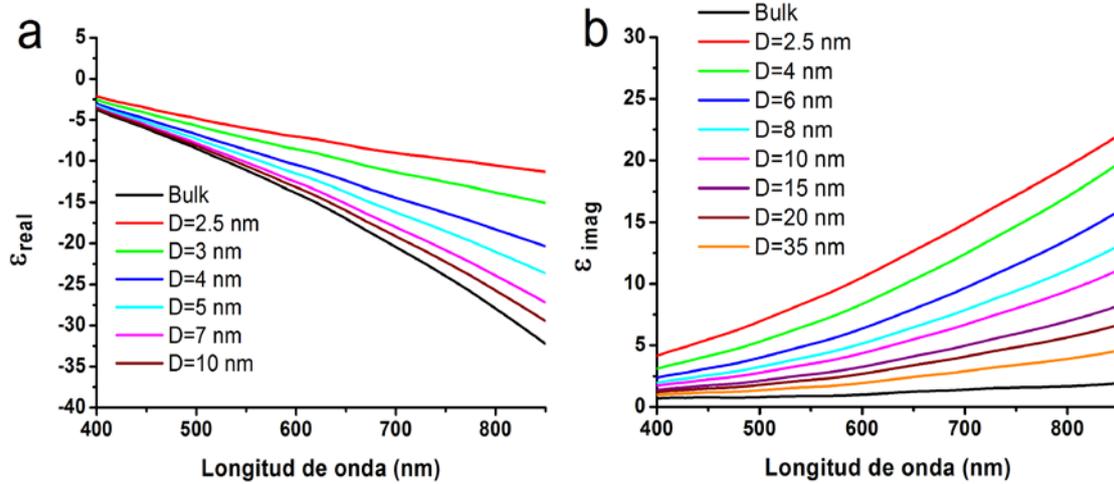


Figura 1.5 Función dieléctrica a) real e b) imaginaria para varios diámetros de NPs y para Ag masivo.

### 1.1.4 Teorías de aproximación de medio efectivo

#### 1.1.4.1 Aproximación de Maxwell-Garnett para NPs esféricas

El problema de describir una mezcla de dos o más componentes en un medio homogéneo ha sido objeto de estudios intensivos durante más de un siglo. Hay que remontarse hasta los trabajos pioneros de Clausius-Mossotti (1850), donde se relaciona una propiedad macroscópica como puede ser la función dieléctrica,  $\varepsilon$ , con la polarizabilidad de las moléculas que forman el medio,  $\alpha$ , de origen microscópico. De

aquí se puede obtener la relación que lleva su nombre, donde  $N_j$  es el número de moléculas  $j$  por unidad de volumen y  $\alpha_j$  su correspondiente polarizabilidad:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_j \quad (1.15)$$

recordando que esta teoría se basa en el concepto de campo local de Lorentz [43-45]. Si tenemos en cuenta la polarizabilidad estática de una esfera (teniendo en cuenta solo el momento dipolar inducido) con función dieléctrica  $\varepsilon_{NP}$  en un medio  $\varepsilon_m$ :

$$\alpha = \left( \frac{\varepsilon_{NP} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_m} \right) R^3 \quad (1.16)$$

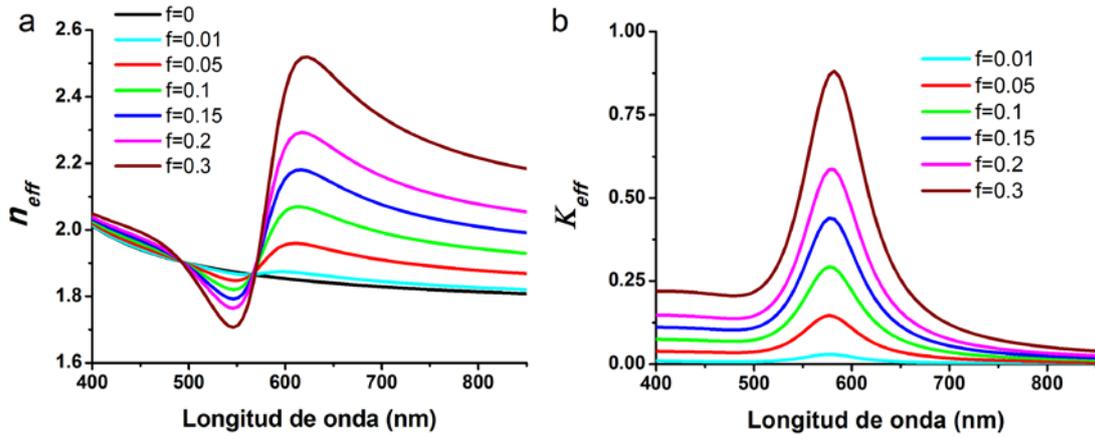
En este momento, es necesario suponer que se cumple la aproximación cuasiestática y que, además, no existe interacción o acoplamiento electromagnético entre las NPs que componen el coloide o *nanocomposite* (nanocompuesto, en castellano), o dicho de otro modo, la luz dispersada proveniente de otras NPs del coloide no interactúa con las propias NPs. Se ha demostrado que este acoplamiento puede despreciarse si la distancia entre los centros es superior a  $5R$  [46,47]. En la práctica, esto se cumple con distribuciones espaciales aleatorias y con un factor de llenado bajo, siendo éste definido como:

$$f = \frac{V_{NPs}}{V_{total}} \quad (1.17)$$

donde  $V_{NPs}$  y  $V_{total}$  son el volumen ocupado por las NPs y el volumen total de la muestra, respectivamente. De esta forma, se podría sustituir la muestra, con dos fases diferentes, por un medio homogéneo o medio efectivo, cuya función dieléctrica efectiva será  $\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{eff}^R + i\varepsilon_{eff}^I$ . Maxwell-Garnett (MG) predijo este comportamiento, llegando a su conocida fórmula [48]:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = f \frac{\varepsilon_{NP} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_m} \quad (1.18)$$

De esta expresión se obtiene otra vez la condición de resonancia plásmónica deducida de la ec. 1.7, siendo para NPs de Au en el vacío  $\omega_{LSPR} = \omega_p / \sqrt{3}$ .



**Figura 1.6** Cálculos del a) índice de refracción y del b) coeficiente de extinción efectivos calculados para varios factores de llenado de NPs de Au en una matriz de  $\text{TiO}_2$ . La línea para  $n_{\text{eff}}$  ( $f=0$ ) corresponde al resultado experimental obtenido por elipsometría.

Así, es posible calcular de forma sencilla el índice de refracción,  $n_{\text{eff}}$ , y el coeficiente de extinción,  $\kappa_{\text{eff}}$ , para un medio lineal e isótropo según:

$$n_{\text{eff}}^2 = \frac{\epsilon_{\text{eff}}^R}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(\epsilon_{\text{eff}}^R)^2 + (\epsilon_{\text{eff}}^I)^2} \quad (1.19)$$

$$\kappa_{\text{eff}} = \frac{\epsilon_{\text{eff}}^I}{2n} \quad (1.20)$$

Al ser solamente válido para medios muy diluidos, esta aproximación falla cuando se alcanza un cierto límite de percolación ( $f > 1/3$ ), teniendo que ser reemplazada por otras aproximaciones, como la de Bruggeman [49,50], que al contrario de la formulación de MG, es simétrica respecto del cambio  $\epsilon_{\text{NP}} \rightarrow \epsilon_m$ ,  $\epsilon_m \rightarrow \epsilon_{\text{NP}}$ . En la fig. 1.6, se observa el cambio de  $n_{\text{eff}}$  y  $\kappa_{\text{eff}}$  con el factor de llenado según la teoría MG, utilizando la relación de dispersión experimental del medio obtenido por elipsometría, que en nuestro caso es  $\text{TiO}_2$  (véase capítulo 3).

#### 1.1.4.2 Caso de NPs esféricas

Las NPs esféricas (elipsoides de revolución) son la primera desviación del modelo para esferas que hemos descrito arriba, donde uno de los ejes es mayor que los otros dos, supuestos iguales. Esto nos lleva a considerar dos formas diferentes de NP esféricas (fig. 1.7<sup>a</sup>): la forma *oblate* (achatada, cuyo caso límite es el disco) y la forma *prolate* (alargada, tipo nanovarilla). Dentro del límite cuasiestático, para un

esferoide de volumen  $V$  es posible definir su polarizabilidad cuando el campo eléctrico de la luz incidente es paralelo a su semieje mayor [6]:

$$\alpha = V \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_m}{\epsilon_m + L(\epsilon_{NP} - \epsilon_m)} \quad (1.21)$$

donde  $L$  es un factor geométrico, o factor de despolarización, que toma los valores entre 0 y 1.

Dentro del marco del modelo de MG, la función dieléctrica efectiva para un medio compuesto por inclusiones esféricas viene dado por la ecuación [51]:

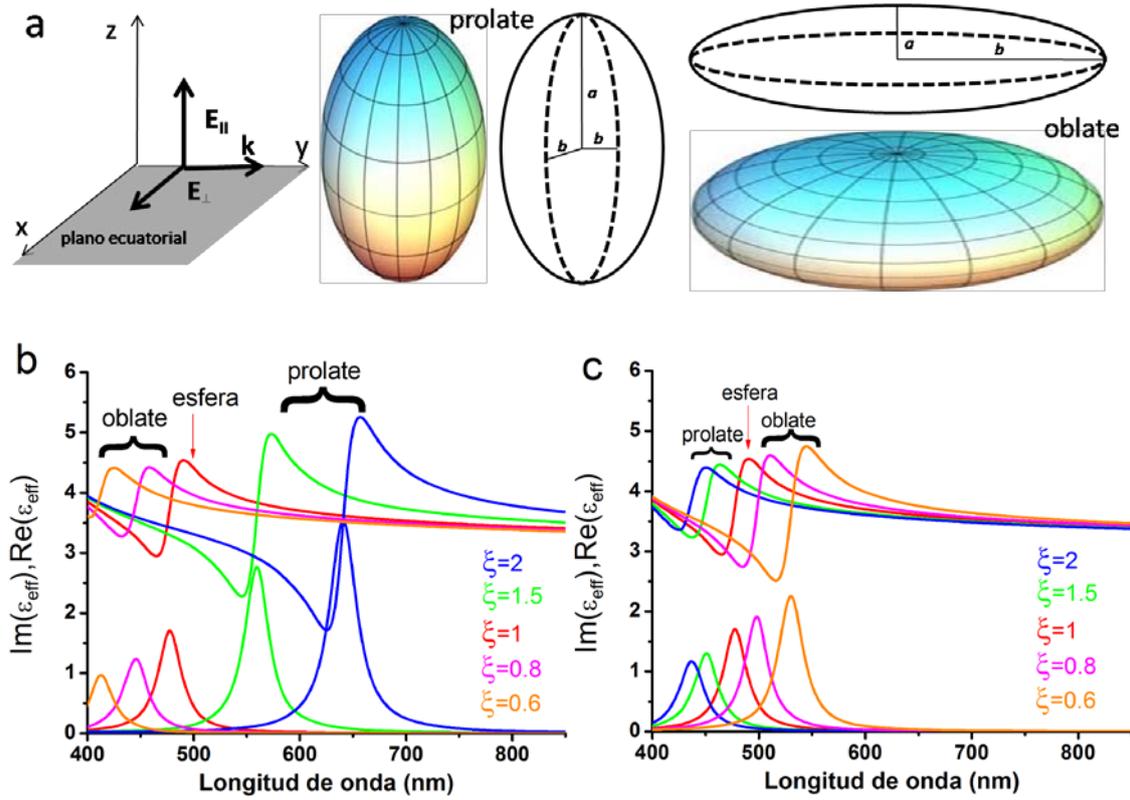
$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{L(\epsilon_{eff} - \epsilon_m) + \epsilon_m} = f \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_m}{L(\epsilon_{NP} - \epsilon_m) + \epsilon_m} \quad (1.22)$$

donde, obviamente, el factor  $L$  toma distintos valores según la orientación del campo eléctrico incidente respecto del eje de revolución de la NP. Si en nuestro caso tomamos  $a$  como el semieje polar y  $b$  como el semieje ecuatorial y definimos el cociente de longitud como  $\xi = a/b$ , se definen dos factores de depolarización distintos:  $L_{\parallel}$  y  $L_{\perp}$  para el campo eléctrico paralelo y perpendicular al semieje de rotación, respectivamente, y vienen expresados como:

$$L_{\parallel} = \frac{1}{1 - \xi^2} \left( 1 - \xi \frac{\arcsin(\sqrt{1 - \xi^2})}{\sqrt{1 - \xi^2}} \right) \quad (1.23)$$

$$L_{\perp} = (1 - L_{\parallel})/2 \quad (1.24)$$

A modo de ejemplo, en la fig. 1.7. viene representado el comportamiento de la parte real e imaginaria de  $\epsilon_{eff}$  para una NP de Ag con valores de  $\xi < 1$  (oblate),  $\xi = 1$  (esfera) y  $\xi > 1$  (prolate) para el caso de luz polarizada paralelamente al semieje de rotación  $a$  (fig. 1.7b) y para luz polarizada en el plano ecuatorial (perpendicular a  $a$ ) (fig. 1.7c).



**Figura 1.7** En a), esferoides con forma prolate ( $\xi > 1$ ) y oblate o achatada ( $\xi < 1$ ), siendo la esfera  $\xi = 1$ , con  $L_{\parallel} = L_{\perp} = 1/3$ . Parte real e imaginaria de la función dieléctrica cuando se incide luz polarizada paralela (b) o perpendicular (c) al semieje polar  $a$ , para una NP de plata con un volumen igual al de una esfera de 50 nm de radio.

Se puede observar cómo, en algunos casos, un pequeño cambio en la forma de las NPs puede inducir un cambio importante en el índice de refracción de un compuesto metal-dieléctrico, conllevando tanto un desplazamiento óptico como un aumento o disminución de sus valores.

### 1.1.4.3 Modelo extendido de Maxwell-Garnett

Al ser la aproximación cuasiestática solamente válida para tamaños de NP menores que la longitud de onda incidente, resulta necesario una ampliación de la teoría de MG que tenga en cuenta una dependencia con el tamaño de NP. Entre ellas, se pueden encontrar la formulada por Lakhtakia [52], que es una extensión basada en una ecuación integral, o modelo de MG dinámico [53]. Un resumen de las ecuaciones para el cálculo de  $\epsilon_{eff}$  y la aplicabilidad de esta teoría puede encontrarse en [54]. En la teoría formulada por Doyle [55], la respuesta electrodinámica de una esfera es equivalente a un conjunto coherente de multipolos puntuales ideales, cuyas polarizabilidades efectivas

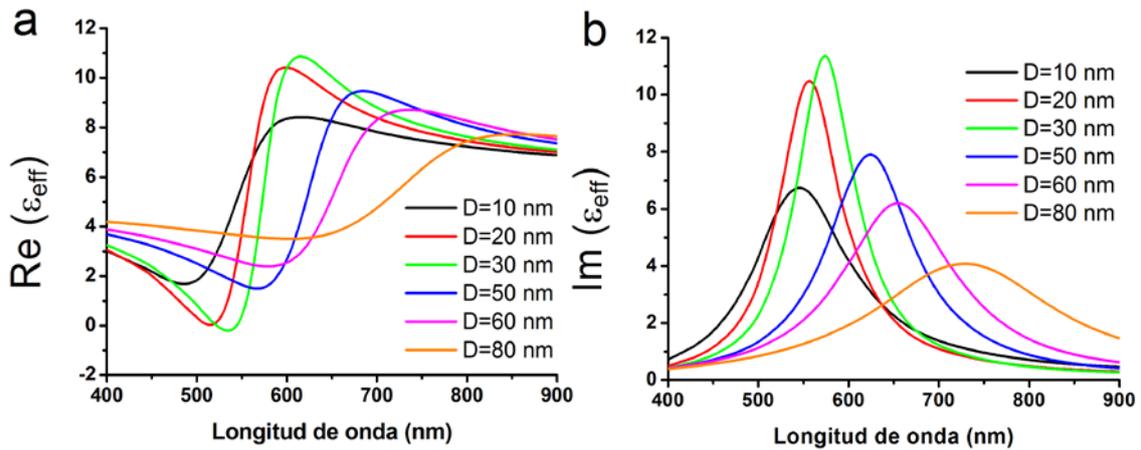
son dependientes del tamaño. Así, la ec. 1.16 se sustituye por una polarizabilidad efectiva correspondiente al dipolo eléctrico según:

$$\alpha = i \frac{3a^3}{2x^3} a_1 \quad (1.25)$$

donde  $x$  es el parámetro de tamaño definido en la ec. 1.4 y  $a_1$  es el primer coeficiente de Mie de la ec. 1.5, es decir, usando el valor de índice  $n=1$ . De esta forma, es posible llegar a la formulación de una teoría de MG extendida con:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{R^3 + 2f\alpha}{a^3 - f\alpha} \varepsilon_m \quad (1.26)$$

En la fig. 1.8 se puede apreciar la fuerte dependencia de la parte real e imaginaria de la función dieléctrica efectiva para varios tamaños de NPs de Ag esféricas. Un cálculo similar usando solamente la expresión para MG de la ec. 1.18 arrojaría claramente, en el caso de NPs de Ag, un resultado prácticamente no dependiente del tamaño de NP, pues si se observa la fig. 1.5b, para diámetros grandes la función dieléctrica tiende al valor del metal masivo. En un trabajo reciente, se utilizó satisfactoriamente esta teoría para modelizar nanocomposites de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con NPs de Ag con tamaños en el rango 80-120 nm [56].



**Figura 1.8** a) Parte real y b) parte imaginaria de la función dieléctrica para diversos diámetros de NPs de Ag embebidas en una matriz de  $\text{TiO}_2$  (el mismo que el representado en la fig. 1.6) con un factor de llenado constante de  $f=0.1$ .

## 1.2 Propiedades ópticas de capas delgadas

### 1.2.1 Ecuaciones de Fresnel para sistema aire-capa-substrato

La reflectancia y transmitancia de una capa delgada sobre un sustrato semi-infinito se pueden calcular a través de las ecuaciones de Fresnel de la óptica clásica, cuyo desarrollo matemático es bien conocido y puede consultarse en las refs. [57] y [58], entre otras. En nuestro caso, la definición de capa delgada se cumple si su espesor es lo suficientemente pequeño para que todas las múltiples reflexiones internas se solapen coherentemente. En términos prácticos, esto quiere decir que el espesor debe ser mucho menor que la longitud de coherencia de la luz, que viene determinada por la expresión:

$$d \ll \frac{\lambda^2}{2\pi n \Delta\lambda} \tag{1.27}$$

donde  $\Delta\lambda$  es el ancho de banda espectral, que al ser pequeño (i.e., la luz incidente es altamente monocromática) hace que nuestras capas cumplan perfectamente dicha condición.

Un esquema óptico para calcular la reflectancia  $R$  y la transmitancia  $T$  de una capa delgada se describe en la fig. 1.9.

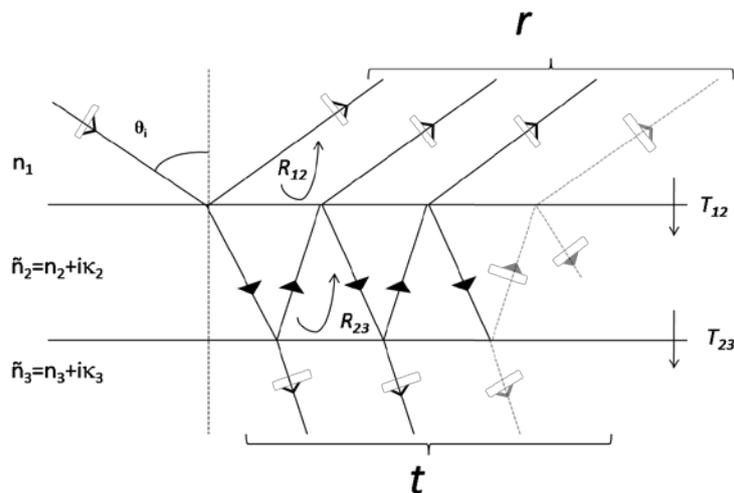


Figura 1.9 Esquema óptico para el cálculo de los coeficientes de Fresnel.

Los coeficientes de reflexión y transmisión en las dos intercaras (aire ( $n_1 = 1$ )-capa ( $\tilde{n}_2 = n_2 + i\kappa_2$ ) y capa-substrato ( $\tilde{n}_3 = n_3 + i\kappa_3$ )) de una capa delgada absorbente, en el caso particular de luz incidente normal ( $\theta_i = 0^\circ$ ) son los siguientes:

$$\begin{aligned}
r_{12} &= \frac{(n_1 - n_2) - i\kappa_2}{(n_1 + n_2) + i\kappa_2}; & r_{23} &= \frac{(n_2 - n_3) + i(\kappa_2 - \kappa_3)}{(n_2 + n_3) + i(\kappa_2 + \kappa_3)} \\
t_{12} &= \frac{2n_1}{(n_1 + n_2) + i\kappa_2}; & t_{23} &= \frac{2(n_2 + i\kappa_2)}{(n_2 + n_3) + i(\kappa_2 + \kappa_3)}
\end{aligned}
\tag{1.28}$$

Al tratarse de coeficientes complejos llevan información sobre la intensidad y la fase de la luz reflejada y transmitida. De este modo, las sucesivas reflexiones internas se suman infinitamente dando como resultado los coeficientes de reflexión  $r$  y transmisión  $t$  de la muestra (capa-substrato):

$$\begin{aligned}
r &= \frac{r_{12} + r_{23}e^{i2\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{i2\beta}} \\
t &= \frac{t_{12}t_{23}e^{i\beta}}{1 + r_{21}r_{23}e^{i2\beta}}
\end{aligned}
\tag{1.29}$$

donde  $\beta = \frac{2\pi nd}{\lambda}$ . Finalmente, la intensidad del haz reflejado (reflectancia) y del transmitido (transmitancia) se calcula como:

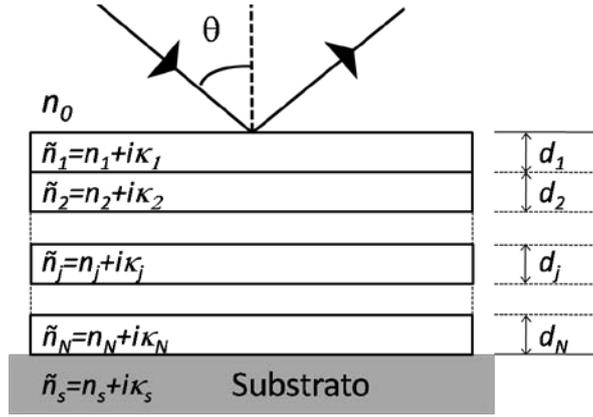
$$R = |r|^2; \quad T = n_3 |t|^2 \tag{1.30}$$

### 1.2.2 Método de las matrices de transferencia para sistemas multicapa

El método de las matrices de transferencia [59] es una generalización, que permite incluir las características ópticas de cada capa, es decir, su índice de refracción y espesor  $d$ , dentro de una matriz para así, a continuación, poder calcular las características ópticas de la multicapa, mediante la multiplicación en orden de dichas matrices. Cuando un haz de luz monocromática  $\lambda$  atraviesa una capa de índice de refracción  $n$ , sufre un cambio de fase  $\phi$ , que viene dado por:

$$\phi = \frac{2\pi nd}{\lambda} \tag{1.31}$$

donde a la cantidad  $nd$  se la conoce como espesor óptico de la capa. El esquema de la fig. 1.10 describe un sistema multicapa en la que se apilan  $N$  capas sucesivamente sobre un substrato semi-infinito.



**Figura 1.10** Esquema de un *stack* de  $N$  capas para el cálculo de reflectancia y transmitancia según el método de las matrices.

De esta forma, se puede definir una matriz  $2 \times 2$  para una capa  $j$  de la forma (para el caso de incidencia normal):

$$M_j(\tilde{n}_j, d_j) = \begin{pmatrix} \cos \phi_j & -\frac{i}{\tilde{n}_j} \text{sen} \phi_j \\ -i\tilde{n}_j \text{sen} \phi_j & \cos \phi_j \end{pmatrix} \quad (1.32)$$

La matriz característica del apilamiento de todas las capas se obtiene haciendo el producto de las matrices características de cada capa:

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \prod_{j=1}^N \begin{pmatrix} \cos \phi_j & -\frac{i}{\tilde{n}_j} \text{sen} \phi_j \\ -i\tilde{n}_j \text{sen} \phi_j & \cos \phi_j \end{pmatrix} \quad (1.33)$$

De esta forma, es posible calcular los coeficientes de reflexión y transmisión de la multicapa a partir de los elementos de esta matriz  $M$  :

$$r = \frac{(m_{11} + m_{12}\tilde{n}_s)n_0 - (m_{21} + m_{22}\tilde{n}_s)}{(m_{11} + m_{12}\tilde{n}_s)n_0 + (m_{21} + m_{22}\tilde{n}_s)} \quad (1.34)$$

$$t = \frac{2n_0}{(m_{11} + m_{12}\tilde{n}_s)n_0 + (m_{21} + m_{22}\tilde{n}_s)} \quad (1.35)$$

calculándose la reflectancia y la transmitancia a través de las ecs. 1.30.

## 1.3 Estado del arte sobre nanocomposites metálicos

Los nanocomposites metálicos (*Metal NanoComposites*, MNCs) en forma de película delgada están formados por inclusiones metálicas, generalmente NPs, embebidas en una matriz sólida de naturaleza generalmente dieléctrica, con un rango variable de espesores entre las decenas y centenas de nanómetros. Estos materiales híbridos compuestos por 2 o más fases representan una atractiva solución para muchas demandas tecnológicas presentes, pues es posible combinar las propiedades de las NPs con las de la matriz, pero también con las del sustrato que lo soporta. Como matriz dieléctrica se han empleado materiales orgánicos, tales como polímeros (poly vinyl alcohol (PVA), polymethyl methacrylate (PMMA) o polyvinyl pyrrolidone (PVP)) [60,61] o inorgánicos, como óxidos metálicos (TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO, etc.) [62-72], que tienen la ventaja de ofrecer un mayor rango de índice de refracción y una mejor estabilidad térmica y mecánica, además de una mayor adhesión al sustrato. Se pueden encontrar múltiples aplicaciones de estos MNCs en diferentes campos de la nanotecnología, como son el sensado [69-72], la catálisis [67,68] o la óptica no lineal [64-66]. Sin embargo, en los últimos años, diversos autores han argumentado la posible utilización de los MNCs en aplicaciones relacionadas con la fotovoltaica. Uno de los mecanismos propuestos se basa en que las NPs metálicas pueden mejorar la captura de luz en células solares de capa delgada basados en Si [73,74]. Para ello, es necesario depositar controladamente NPs encima (o cerca) de la superficie de la célula solar. Así, la luz que incide sobre las NPs sería dispersada, preferentemente hacia el material de mayor permitividad dieléctrica (Si en nuestro caso) [75]. De esta manera, ha sido posible obtener aumentos de la fotocorriente [76,77] o de la electroluminiscencia [78,79]. Otro posible mecanismo está basado en el intenso campo cercano que se genera en la superficie de la NP cuando se la ilumina con la radiación resonante con el plasmón [80]. Para hacernos una idea, el incremento de la intensidad eléctrica con respecto a la radiación incidente,  $|E|^2/|E_0|^2$ , en la superficie de NPs esféricas de Ag con radios 30 y 60 nm es de unas 100 y 35 veces, respectivamente [81]. De esta forma, el modo del LSPR “capturado” en la NP metálica (generalmente dipolar) actuaría como una “nanoantena”, cuya función sería la de aumentar la longitud de difusión de los

portadores que se generasen lejos de la unión  $p-n$  de una célula solar, evitando así su recombinación radiativa y no contribuyendo a la fotocorriente. Para el caso de captura de luz es necesario que las NPs sean de gran tamaño, pues el efecto de dispersión predominara ante la absorción por pérdidas óhmicas. En cambio, para el efecto de nanoantena, sería necesario un tamaño de NP menor, entre 5 y 20 nm de diámetro. Ya en el año 2000 se había publicado un incremento en la fotocorriente en una unión Schottky de una célula solar orgánica, en cuya zona de agotamiento se habían embebido NPs pequeñas de Ag, observándose una mejora en la región espectral correspondiente a su LSPR [82].

Como se deduce de lo expuesto anteriormente, resulta crucial disponer de métodos que permitan el control en la fabricación de NPs, cuyos parámetros a controlar son el tamaño, forma, organización y medio que las rodea, entre otros. En la última década hemos asistido a una notable evolución en la síntesis por métodos químicos y físicos que amplían las posibles aplicaciones prácticas de estas nanoestructuras. Obviamente estos métodos se emplean dependiendo, en la mayor parte de las veces, de la aplicación final y del rango de materiales que se pueden usar. Por citar algunos ejemplos, en el caso concreto de fabricación de MNCs con matrices de óxidos metálicos, se han sugerido métodos como la evaporación térmica [78,83], electrodeposición [84], métodos sonoquímicos y fotoquímicos [85,86], métodos electroquímicos [87], RF-sputtering [88], dip-coating [89] y spin-coating [90], entre otros. Algunos de estos métodos se basan en la hidrólisis y condensación de precursores moleculares, proceso conocido como síntesis por *sol-gel*, cuyo resultado son NPs coloidales suspendidas en un medio líquido que avanza en un proceso de gelificación para acabar formando una estructura bifásica: una fase sólida (NPs) y una fase líquida (solvente). Si bien las raíces de este método se pueden rastrear hasta el siglo XIX, es en los años 70 del siglo XX cuando ha resurgido como una potente herramienta que une la química con la ciencia de materiales. Este método destaca por la gran variedad de materiales inorgánicos que se pueden procesar y las bajas temperaturas necesarias, además de su potencial uso en las comunicaciones ópticas para fabricar fibras, películas delgadas o materiales masivos [91]. Una propiedad interesante de estos métodos es la posibilidad de obtener los materiales con un cierto grado porosidad, como veremos en un capítulo posterior.

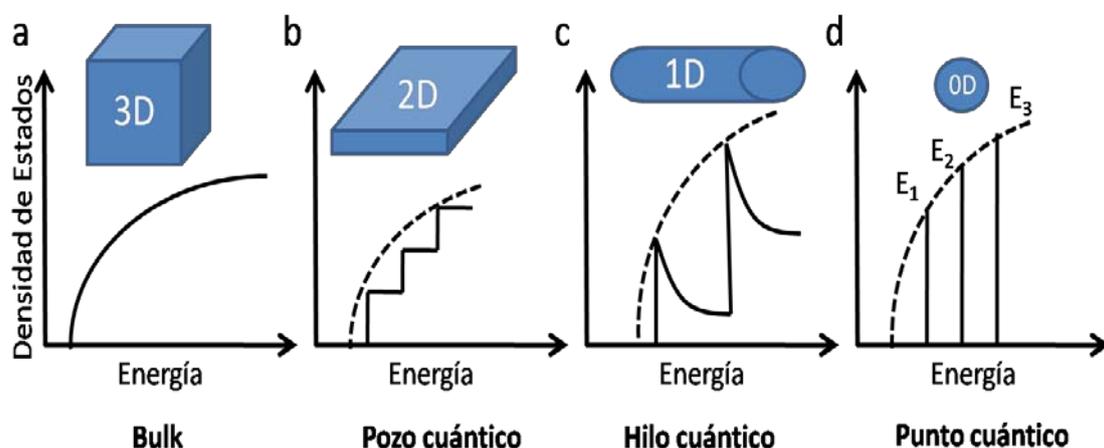
Comúnmente se pueden diferenciar dos clases de métodos *sol-gel* cuando se trata de sintetizar NPs metálicas en matrices de óxidos metálicos: métodos “*ex situ*” e

”*in situ*”. En el primer caso, la síntesis de las NPs metálicas se realiza de forma independiente en medio líquido y posteriormente se incorporan en la disolución con los precursores de la matriz [90,92,93]. Una de las ventajas de esta técnica es la posibilidad de incorporar toda clase de NPs, a las que se les pueden cambiar cualquiera de sus propiedades, aunque, como desventaja, sufre de una pobre homogeneidad en la distribución final de las NPs en el material. En cambio, en la aproximación ”*in situ*”, las NPs se generan dentro de la matriz mediante la reducción química de los precursores metálicos [94-96]. En unos casos, matriz y NPs se forman en una misma reacción, o bien es el precursor metálico el que se introduce, generalmente a través de poros, dentro de la matriz y es allí donde se reduce para convertirse en metal, gracias a algún catalizador-reductor. Entre las ventajas con las que cuenta esta técnica están, por ejemplo, la mejor homogeneidad (en la distribución espacial de las NPs) de los MNCs y la poca dependencia con las condiciones ambientales de preparación. Sin embargo, ambas aproximaciones sufren, en muchos casos, de usar multitud de reactivos químicos, que muchas veces no permanecen en el producto final y, por tanto, de involucrar muchos pasos en su fabricación, alejándonos del proceso ideal en un solo paso. Más aún, estos pasos suelen traer consigo la utilización, la generación de productos nocivos o el alto consumo de tiempo y energía para conseguir el producto final, que, además, no garantizan la reproducibilidad o no generan la cantidad de muestra necesaria para algunas aplicaciones. Todo esto son problemas que es necesario resolver si pretendemos utilizar los MNCs en productos comerciales y con un amplio rango de uso, donde el coste y la fiabilidad son temas cruciales. En esta Tesis se presentará un nuevo método de síntesis *sol-gel* ”*in situ*” de NPs de Au y Ag en SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, con el que podemos obtener capas delgadas del nanocomposite correspondiente en apenas unos 10-15 min usando dos pasos simples de procesado a temperaturas del orden de 250-350 °C. También se ha realizado un estudio de la morfología y estructura cristalina de las NPs metálicas y, principalmente, un estudio detallado de sus propiedades ópticas. A la vista de resultados previos obtenidos por raspado de muestras para TEM, y teniendo en cuenta que para aplicaciones fotovoltaicas es deseable, en principio, tener NPs de gran tamaño, hemos realizado una caracterización estructural más exhaustiva sobre muestras hechas en TiO<sub>2</sub>. Además, la titania posee multitud de posibles aplicaciones [97], entre las que destacamos el TiO<sub>2</sub> mesoporoso en su utilización como electrodo en células solares de colorante (*dye-sensitized solar cell*, DSSC) [98].

## 1.4 Puntos cuánticos

La banda de energía prohibida de un semiconductor conlleva que, al ser excitado con un fotón de energía superior a aquella, se origine un par electrón-hueco cuya recombinación da nuevamente lugar a un fotón de igual o menor energía. Dicho par  $e^-h^+$  forma comúnmente, antes de recombinar, un excitón debido a su interacción coulombiana y, por tanto, es el estado fundamental de un sólido (o el estado electrónico excitado de menor energía). Dentro de la Física de semiconductores, el estudio de materiales y estructuras que poseen dimensiones nanométricas ha supuesto la aparición de gran cantidad de trabajos dadas las particulares propiedades que presentan. Principalmente, el confinamiento cuántico de los portadores en nanoestructuras de dimensiones reducidas conlleva una discretización de los niveles de energía, o lo que es lo mismo, de la densidad de estados electrónicos posibles por unidad de volumen y energía (fig. 1.11).

Así podemos encontrar pozos (fig. 1.11b), hilos (fig. 1.11c) y puntos (fig. 1.11d) cuánticos, donde los grados de libertad de los portadores se reducen a 2D, 1D y 0D, respectivamente. Básicamente, estas estructuras están constituidas por un material rodeado por otro que posee una banda prohibida mayor, lo que da lugar a potenciales de confinamiento para los portadores, más o menos importantes, y, por ende, a una serie de niveles energéticos discretos, los cuales se pueden analizar mediante técnicas de espectroscopia óptica (absorción y fotoluminiscencia, por ejemplo). El ejemplo más conocido es el de los pozos cuánticos de GaAs/AlGaAs, para los que se observa la aparición de estados excitónicos de energía superior al excitón del GaAs masivo al reducir su grosor [99, 100].

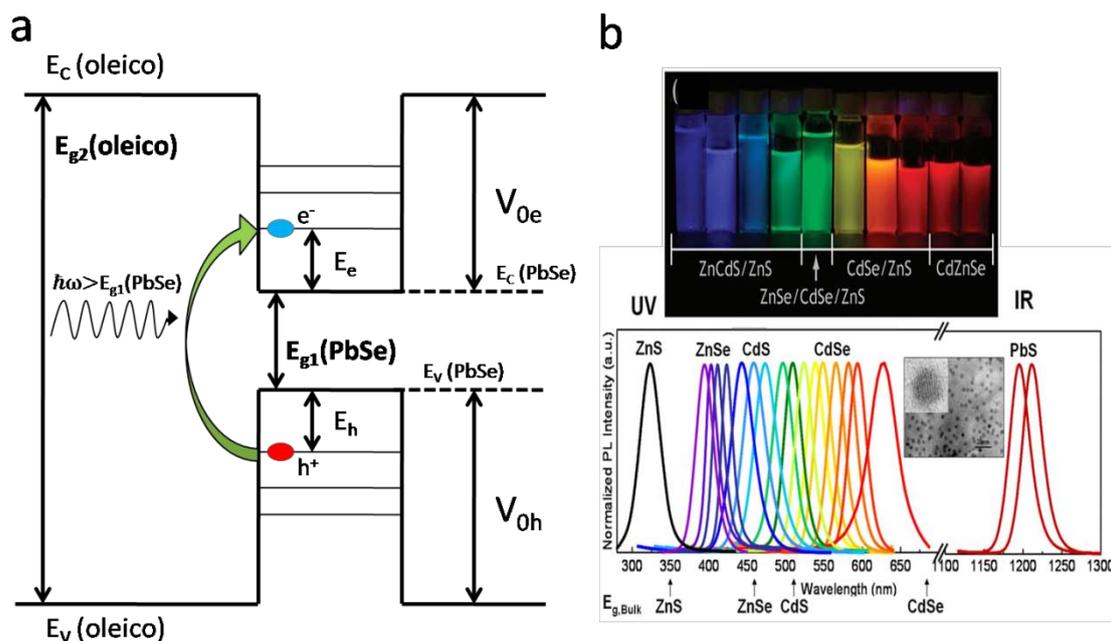


**Figura 1.11** Densidad de estados para las distintas nanoestructuras al reducirse una de sus dimensiones en función de la energía: a) material masivo, b) pozo cuántico, c) hilo cuántico y d) punto cuántico.

Lo que hace realmente interesantes estas estructuras es que, mediante la manipulación de parámetros no relacionados con la composición química del material base, como son el tamaño y la forma, es posible cambiar sus propiedades ópticas y eléctricas.

#### ***1.4.1 Técnicas de fabricación y propiedades ópticas de los puntos cuánticos***

Los puntos cuánticos (*Quantum Dots*, QDs) son agrupaciones de entre 100 y 10000 átomos, por lo que van a tener propiedades intermedias entre las del material masivo y los átomos que lo constituyen, como las señaladas arriba. Los métodos para su fabricación han evolucionado enormemente en las últimas décadas. Uno de los primeros fue el crecimiento epitaxial por haces moleculares (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE), que inicialmente se desarrolló para crecer películas delgadas de compuestos III-V, como GaAs o AlGaAs, compuestos II-VI (CdTe,...) , Si-Ge y metales. Sin embargo, a raíz del descubrimiento de la formación de “islas” sobre los sustratos (véase el crecimiento Stranski-Krastanov, por ejemplo), se inicio el estudio de los llamados QDs autoensamblados (*self-assembled* QDs). Sin embargo, no es hasta principios de la década de los 90, con la síntesis de QDs coloidales, que se ha abierto una importante puerta al desarrollo de aplicaciones prácticas y baratas de los QDs, dado la fácil disponibilidad e integración en diversos sistemas, por ejemplo en sistemas optoelectrónicos (LEDs, láseres) o biológicos (biomarcadores, biosensores). Este tipo de QDs son los que se han estudiado en esta Tesis.

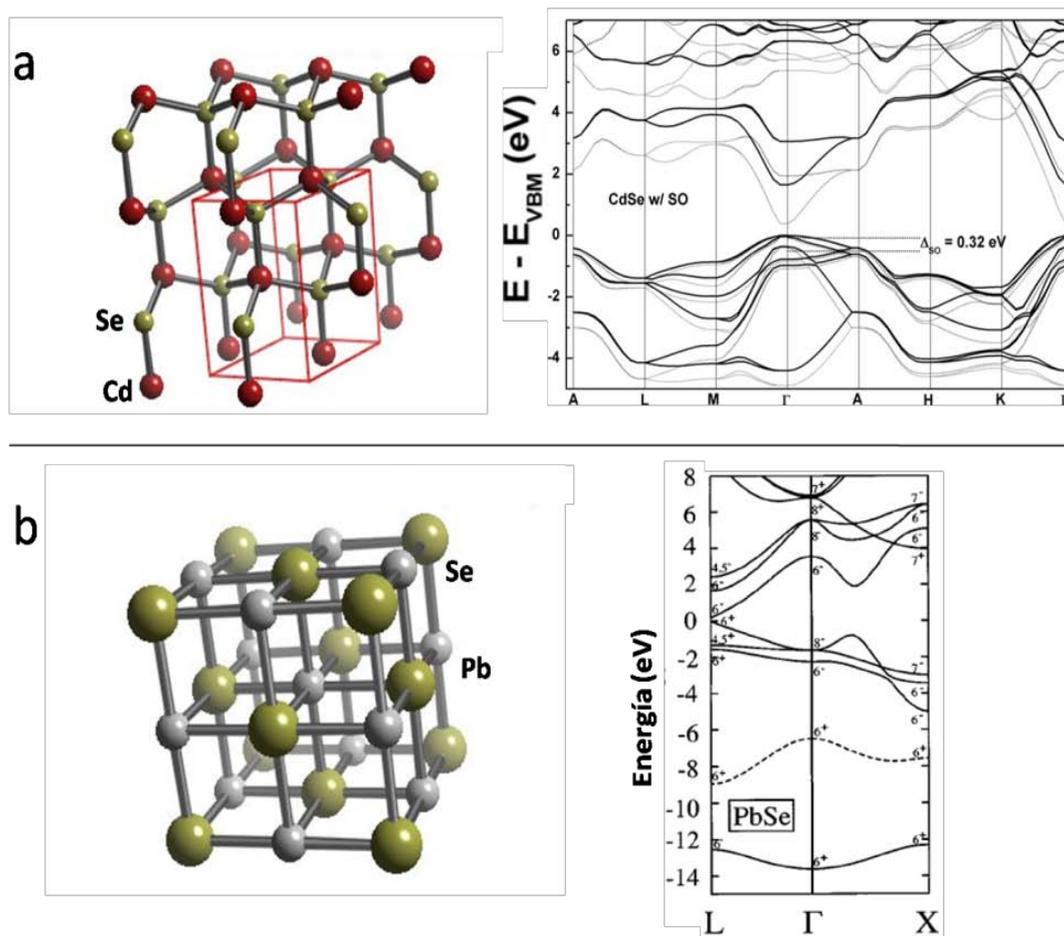


**Figura 1.12** a) Esquema energético de un QD de PbSe, con el tamaño de barrera y la anchura de pozo, dada por el diámetro. b) Ejemplo de la PL que se obtiene de diversos tipos de QDs semiconductores en el rango UV e IR cercano.

De forma general, cuando el tamaño de un QD es inferior al radio de Bohr del material en cuestión se dice que está fuertemente confinado en las tres dimensiones. Como ya se ha comentado, esto provoca la aparición de estados discretos de energía, los cuales pueden ser sujetos de estudio teórico y experimental mediante espectroscopia en el rango UV-VIS-IR [101]. Variando solamente el tamaño, es posible cambiar el frente de absorción y la fotoluminiscencia (PL) de los QDs por encima del valor correspondiente al material masivo (fig. 1.12b). Es posible visualizar un QD como un pozo cuántico esférico, si bien electrones y huecos están confinados en las 3 dimensiones con simetría radial. En la fig. 1.12a se ha representado el esquema de niveles de energía para electrones y huecos en un QD de PbSe rodeado de ácido oleico (procedente del proceso de fabricación).

### 1.4.2 Puntos cuánticos de CdSe y PbSe

A lo largo de esta Tesis doctoral se utilizarán dos tipos de QDs de semiconductores binarios diferentes: seleniuro de cadmio (CdSe) y de plomo (PbSe). Sobre este último tipo de QDs se ha realizado un estudio de sus propiedades ópticas en función de la temperatura y la presión, que se resumirán en el capítulo 6. Los QDs de CdSe se utilizarán para estudiar el acoplamiento fotón-plasmón con NPs metálicas, tema que trataremos en el capítulo 7.



**Figura 1.13** Estructura cristalina y estructura de bandas del material masivo de a) CdSe y b) PbSe [102, 103].

El CdSe es un semiconductor tipo-n del grupo II-VI, cuya estructura cristalina más común es la wurtzita (tipo hexagonal) y banda prohibida directa (ver fig. 1.13a). Su radio de Bohr  $a_B \sim 5.6$  nm [104], lo que significa que es necesario obtener QDs de tamaños inferiores a  $a_B$  para estar en el régimen de confinamiento fuerte. Es de esperar, pues, una fuerte dependencia de las propiedades ópticas con el tamaño, forma y medio circundante de los QDs [105-107]. Los QDs de CdSe han despertado un gran interés en multitud de aplicaciones, dado que su absorción y PL se encuentran en el rango visible, además de ser fácilmente sintetizados mediante un método químico relativamente simple [108]. Entre esas aplicaciones cabe destacar su uso en células solares [109,110], marcadores biológicos [111,112], fuentes de fotones uno a uno [113], láseres [114-116], fotodiodos [117], etc.

Los puntos cuánticos de PbSe, cuya estructura cristalina es cúbica, han atraído la atención en los últimos años dado que este material posee un radio de Bohr mucho mayor que el del CdSe,  $a_B \sim 46$  nm [118], de tal manera que es posible sintonizar su PL en el rango 900-2500 nm con tamaños de entre 3-15 nm [119,120]. El potencial uso de

estos QDs se extiende a aplicación en células solares [121,122] debido, entre otras cosas, a la generación de varios excitones a partir de la absorción de un solo fotón [123, 124], a dispositivos fotoconductores [125] y electroluminiscentes [126,127], ganancia óptica y láseres [128,129], bio-sensado [130] y telecomunicaciones [131,132]. La estructura electrónica de los semiconductores pertenecientes a la familia de los calcogeniuros del tipo IV-VI (PbS, PbSe y PbTe) presenta algunas peculiaridades, de entre las que podemos destacar que el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia ocurre en el punto  $L$  de la zona de Brillouin [133] (fig. 1.13b), contrariamente a como ocurren los semiconductores II-VI, donde recae en el punto  $\Gamma$ . Esto hace que su banda prohibida disminuya en función de la temperatura, al contrario de lo que sucede en otros semiconductores, que siguen la ley semi-empírica de Varshni [134,135]. Análogamente, cuando a estos materiales se les aplica una presión hidrostática, la energía de su banda prohibida aumenta, también en contraposición a otros semiconductores. Ambos efectos se tratarán en el capítulo 6, en particular, cómo afecta el confinamiento cuántico por reducción del tamaño del QD sobre tales variaciones.

## 1.5 Bibliografía

- [1] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings* **1988** Springer-Verlag (Berlin).
- [2] V. M. Agranovich, D. L. Mills (Eds.), *Surface Polaritons* **1982** North-Holland Co. (Amsterdam).
- [3] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, A. A. Maradudin, *Phys. Rep.-Rev. Sec. Phys. Lett.* **2005**, *408*, 131.
- [4] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **1857**, *147*, 145.
- [5] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, *25*, 377.
- [6] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* **1998** John Wiley & Sons (New York).
- [7] O. Peña, U. Pal, L. Rodríguez-Fernández, A. Crespo-Sosa, *J. Opt. Soc. Am. B* **2008**, *25*, 1371.
- [8] J. W. S. Rayleigh, *Phil. Mag.* **1871**, *41*, 274.
- [9] B. N. Khlebtsov, N. G. Khlebtsov, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11516.

- [10] T. K. Sau, C. J. Murphy, *Langmuir* **2004**, *20*, 6414.
- [11] T. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides, G. C. Schatz, *J. Clust. Sci.* **1999**, *10*, 295.
- [12] C. Noguez, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3806.
- [13] E. Carbó-Argibay, B. Rodríguez-González, J. Pacifico, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *119*, 9141.
- [14] I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 903.
- [15] G. S. Métraux, Y. C. Cao, R. Jin, C. A. Mirkin, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 519.
- [16] J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, S. Carnie, D. Y. C. Chan, P. Mulvaney, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 571.
- [17] K.-S. Lee, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19220.
- [18] E. Hao, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 357.
- [19] A. A. Lazarides, K. L. Kelly, T. R. Jensen, G. C. Schatz, *Theochem-J. Mol. Struct.* **2000**, *529*, 59.
- [20] K. S. Kunz, R. J. Luebbers, *The Finite Difference Time Domain Method for Electromagnetics* **1993** CRC Press (Boca Raton, Florida).
- [21] M. Futamata, Y. Maruyama, M. Ishikawa, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7607.
- [22] T. Wriedt, *Part. Part. Syst. Charact.* **2002**, *19*, 256.
- [23] V. Myroshnychenko, E. Carbó-Argibay, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, F. J. García de Abajo, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4288.
- [24] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* **2007** Springer Science+Business Media LLC (New York).
- [25] C. G. Granqvist, O. Hunderi, *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 3513.
- [26] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3706.
- [27] U. Kreibig, L. Genzel, *Surf. Sci.* **1985**, *156*, 678.
- [28] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **1972**, *6*, 4370.
- [29] R. Rosei, F. Antonangeli, U. M. Grassano, *Surf. Sci.* **1973**, *37*, 689.
- [30] H. Inouye, K. Tanaka, I. Tanahashi, K. Hirao, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 11334.
- [31] L. B. Scaffardi, J. O. Tocho, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1309.
- [32] F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis, U. Kreibig, *Appl. Phys. A* **1988**, *47*, 347.

- [33] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* **1995** Springer (Berlin).
- [34] H. Hovel, S. Fritz, A. Hilger, V. Kreibig, M. Vollmer, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 18178.
- [35] M. L. Protopapa, *Appl. Optics* **2010**, *49*, 3014.
- [36] K. C. See, J. B. Spicer, J. Brupbacher, D. Zhang, T. G. Vargo, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2693.
- [37] M. Moskovits, I. Srnová-Šloufová, B. Vlčková, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10435.
- [38] V. G. Kravets, S. Neubeck, A. N. Grigorenko, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 165401.
- [39] M. G. Blaber, M. D. Arnold, M. J. Ford, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3041.
- [40] C. Noguez, C. E. Román-Velázquez, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 195412.
- [41] B. P. Rand, P. Peumans, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 7519.
- [42] E. A. Coronado, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 3926.
- [43] C. Kittel, *Introduction to solid state physics* **1971**, Wiley (New York), 4<sup>th</sup> edition, Cap. 27.
- [44] N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics* **1976**, Harcourt College Publishers (Orlando, Florida).
- [45] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics* **1975** Wiley (New York), 3<sup>rd</sup> edition.
- [46] J. M. Gérardy, M. Ausloos, *Phys. Rev. B* **1980**, *22*, 4950.
- [47] J. M. Gérardy, M. Ausloos, *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 6446.
- [48] J. C. Maxwell-Garnett, *Philos. Trans. R. Soc.* **1904**, *203*, 805.
- [49] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.* **1935**, 416, 665.
- [50] V. M. Shalaev, *Nonlinear Optics of Random Media: Fractal Composites and Metal-Dielectric Films* **2000** Springer (Berlin).
- [51] S. G. Moiseev, *Russ. Phys. J.* **2009**, *52*, 1121.
- [52] A. Lakhtakia, *Optik* **1992**, *91*, 134.
- [53] C. A. Foss Jr., G. L. Hornyak, J. A. Stockert, C. R. Martin, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2963.
- [54] R. Ruppin, *Opt. Commun.* **2000**, *182*, 273.

- [55] W. T. Doyle, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 9852.
- [56] V. G. Kravets, S. Neubeck, A. N. Grigorenko, A. F. Kravets, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 165401.
- [57] E. Hecht, *Optics* **2002** Pearson Education Inc. (San Francisco, CA).
- [58] O. Stenzel, *The Physics of Thin Film Optical Spectra: An introduction* **2005** Springer-Verlag (Berlin).
- [59] F. Abelés, *Ann. Phys. (Paris)* **1950**, *5*, 596.
- [60] R. Abargues, K. Abderrafi, E. Pedrueza, R. Gradess, J. Marqués-Hueso, J. L. Valdés, J. P. Martínez-Pastor, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1720.
- [61] R. Abargues, J. Marqués-Hueso, J. Canet-Ferrer, E. Pedrueza, J. L. Valdés, E. Jimenez, J. P. Martínez-Pastor, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 355308.
- [62] G. Walters, I. P. Parkin, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 574.
- [63] S. K. Medda, S. De, G. De, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3278.
- [64] H. B. Liao, R. F. Xiao, H. Wang, K. S. Wong, G. K. L. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1817.
- [65] F. Cui, Z. Hua, Q. He, J. Li, L. Guo, X. Cui, P. Jiang, C. Wei, W. Huang, W. Bu, J. Shi, *J. Opt. Soc. Am. B* **2009**, *26*, 107.
- [66] C. Zhang, Y. Liu, G. You, B. Li, J. Shi, S. Qian, *Physica B* **2005**, *357*, 334.
- [67] V. Idakiev, T. Tabakova, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *Appl. Catal. A-Gen.* **2004**, *270*, 135.
- [68] E. V. Rebrov, A. Berenguer-Murcia, B. F. G. Johnson, J. C. Schouten, *Catalysis Today* **2008**, *138*, 210.
- [69] X. D. Hoa, A. G. Kirk, M. Tabrizian, *Biosens. Bioelectron.* **2007**, *23*, 151 .
- [70] D. Buso, M. Post, C. Cantalini, P. Mulvaney, A. Martucci, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3843.
- [71] R. Gradess, R. Abargues, A. Habbou, J. Canet-Ferrer, E. Pedrueza, A. Russell , J. L. Valdés, J. P. Martínez-Pastor, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 9233.
- [72] J. Marqués-Hueso, R. Abargues, J. L. Valdés, J. P. Martínez-Pastor, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7436.
- [73] H. Atwater, A. Polman, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 205.
- [74] K. R. Catchpole, A. Polman, *Opt. Express* **2008**, *26*, 21793.

- [75] J. Mertz, *J. Opt. Soc. Am. B* **2000**, *17*, 1906.
- [76] H. R. Stuart, D. G. Hall, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 3815.
- [77] D. M. Schaadt, B. Feng, E. T. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 063106.
- [78] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, M. A. Green, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 093105.
- [79] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, G. Zhang, J. Zhao, M. A. Green, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 161102.
- [80] J. M. Montgomery, T.-W. Lee, S. K. Gray, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 323201.
- [81] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668.
- [82] M. Westphalen, U. Kreibig, J. Rostalski, H. Lüth, D. Meissner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *61*, 97.
- [83] K. Nakayama, K. Tanabe, H. A. Atwater, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 121904.
- [84] M. D. Pérez, E. Otal, S. A. Bilmes, G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *Langmuir* **2004**, *20*, 6879.
- [85] J. C. Yu, X. Wang, L. Wu, W. Ho, L. Zhang, G. Zhou, *Adv. Func. Mater.* **2004**, *14*, 1178.
- [86] R. A. Caruso, M. Ashokkumar, F. Grieser, *Langmuir* **2002**, *18*, 7831.
- [87] J.-K. Song, U.-H. Lee, H.-R. Lee, M. Suh, Y.-U. Kwon, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 5705.
- [88] L. Armelao, D. Barreca, G. Bottaro, A. Gasparotto, E. Tondello, M. Ferroni, S. Polizzi, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3331.
- [89] Y. Zhang, A. H. Yuwono, J. Li, J. Wag, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *110*, 242.
- [90] D. Buso, J. Pacifico, A. Martucci, P. Mulvaney, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 347.
- [91] Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications, Volumes I-III (Set edited by Sumio Sakka) *Kluwer Academic Publishers: Boston, Dordrecht, London* **2005** (ISBN 1-4020-7969-9).
- [92] Y. Tai, M. Watanabe, J. Murakami, K. Tajiri, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 1285.
- [93] J. W. M. Chon, C. Bullen, P. Zijlstra, M. Gu, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 875.

- [94] M. Wark, J. Tschirch, O. Bartels, D. Bahnemann, J. Rathousky, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *84*, 247.
- [95] S. De, G. De, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3193.
- [96] D. Kannaiyan, M.-A. Cha, Y. H. Jang, B.-H. Sohn, J. Nuh, C. Park, D. H. Kim, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 2431.
- [97] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2807.
- [98] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.
- [99] D. S. Chemla, D. A. B. Miller, P. W. Smith, A. C. Gossard, W. Wiegmann, *IEEE J. Quantum Electron.* **1984**, *QE-20*, 265.
- [100] J. Hegarty, L. Goldner, M. D. Sturge, *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 7346.
- [101] Guillermo Muñoz Matutano, Tesis Doctoral “Excitones y triones en nanoestructuras cuánticas aisladas de Arseniuro de Indio”, **2010**, Universidad de Valencia, y referencias en el interior.
- [102] M. Ribeiro Jr., L. G. Ferreira, L. R. C. Fonseca, R. Ramprasad, *Mater. Sci. Eng. B-Adv. Funct. Solid-State Mater.* **2012**, *177*, 1460.
- [103] S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 13605.
- [104] R. W. Meulenbergh, J. R. I. Lee, A. Wolcott, J. Z. Zhang, L. J. Terminello, T. van Buuren, *ACS Nano* **2009**, *3*, 325.
- [105] S. Pokrant, K. B. Whaley, *Eur. Phys. J. D* **1999**, *6*, 255.
- [106] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature* **2000**, *404*, 59.
- [107] M. Nirmal, C. B. Murray, M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 2293.
- [108] B. O. Dabbousi, J. Rodríguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9463.
- [109] K. S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J. E. Boercker, C. B. Carter, U. R. Kortshagen, D. J. Norris, E. S. Aydil, *Nano Letters* **2007**, *7*, 1793.
- [110] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2385.
- [111] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* **1998**, *281*, 2013.

- [112] M. Dahan, T. Laurence, F. Pinaud, D. S. Chemla, A. P. Alivisatos, M. Sauer, S. Weiss, *Opt. Lett.* **2001**, *26*, 825.
- [113] P. Michler, A. Imamoğlu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, S. K. Buratto, *Nature* **2000**, *406*, 968.
- [114] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler, M. G. Bawendi, *Science* **2000**, *290*, 314.
- [115] M. Kazes, D. Y. Lewis, Y. Ebenstein, T. Mokari, U. Banin, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 317.
- [116] A. V. Malko, A. A. Mikhailovsky, M. A. Petruska, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, M. G. Bawendi, V. I. Klimov, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 1303.
- [117] S.-H. Kim, G. Markovich, S. Rezvani, S. H. Choi, K. L. Wang, J. R. Heath, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 317.
- [118] G. Allan, C. Delerue, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 245321.
- [119] I. Kang, F. W. Wise, *J. Opt. Soc. Am. B* **1997**, *14*, 1632.
- [120] H. Du, C. Chen, R. Krishnan, T. D. Krauss, J. M. Harbold, F. W. Wise, M. G. Thomas, J. Silcox, *Nano Letters* **2002**, *2*, 1321.
- [121] J.-J. Choi, Y.-F. Lim, M. B. Santiago-Berrios, M. Oh, B.-R. Hyun, L. Sun, A. C. Bartnik, A. Goedhart, G. G. Malliaras, H. D. Abruña, F. W. Wise, T. Hanrath, *Nano Letters* **2009**, *9*, 3749.
- [122] S. J. Kim, W. J. Kim, A. N. Cartwright, P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 191107.
- [123] A. Shabaev, A. L. Efros, A. J. Nozik, *Nano Letters* **2006**, *6*, 2856.
- [124] R. D. Schaller, V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 186601.
- [125] K. R. Choudhury, Y. Sahoo, T. Y. Ohulchanskyy, P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 073110.
- [126] J. S. Steckel, S. Coe-Sullivan, V. Bulović, M. G. Bawendi, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1862.
- [127] J. Heo, T. Zhu, C. Zhang, J. Xu, P. Bhattacharya, *Opt. Lett.* **2010**, *35*, 547.
- [128] R. D. Schaller, M. A. Petruska, V. I. Klimov, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13765.
- [129] G. Nemova, R. Kashyap, *J. Opt. Soc. Am. B* **2012**, *29*, 676.
- [130] L. Etgar, E. Lifshitz, R. Tannenbaum, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6238.

- [131] C. Cheng, H. Jiang, D. Ma, X. Cheng, *Opt. Commun.* **2011**, 284, 4491.
- [132] J. Wang, F. Pang, X. Zeng, Z. Chen, T. Wang, *Communications and Photonics Conference and Exhibition (ACP), 2009 Asia*, vol.2009-Supplement, pp.1-6.
- [133] J. M. An, A. Franceschetti, S. V. Dudy, A. Zunger, *Nano Letters* **2006**, 6, 2728.
- [134] Y. P. Varshni, *Physica* **1967**, 34, 149.
- [135] K. P. O'Donnell, X. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 2924.



# Capítulo 2

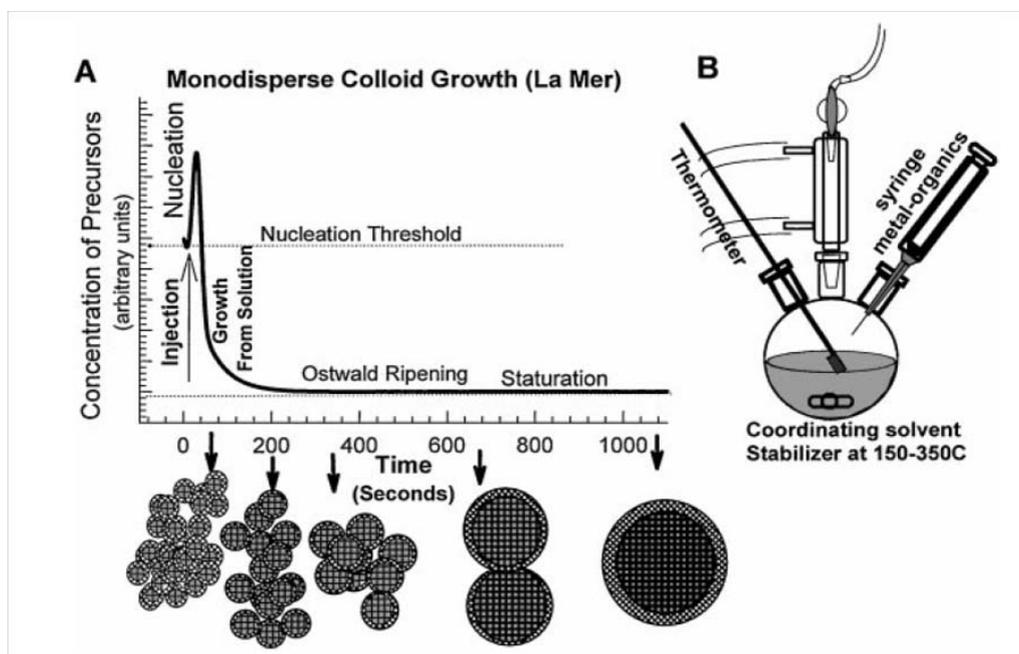
## Materiales y técnicas experimentales

En este capítulo se resumen las principales técnicas, procedimientos y montajes experimentales utilizados en esta Tesis para la fabricación y procesado de los materiales y su caracterización estructural y óptica.

## 2.1 Puntos cuánticos y spin-coating

### 2.1.1 Síntesis de puntos cuánticos

La síntesis química de QDs coloidales constituye uno de los procedimientos más populares para obtener estas nanoestructuras mediante un proceso relativamente fácil y rápido [1,2]. En el trabajo pionero de C.B. Murray [3] se propone la síntesis de cantidades macroscópicas de QDs de CdX (X=S, Se, Te) en una única reacción, obteniendo diámetros de entre 1 y 10 nm. En la fig. 2.1a se describe el proceso que ocurre durante la formación de estos QDs.

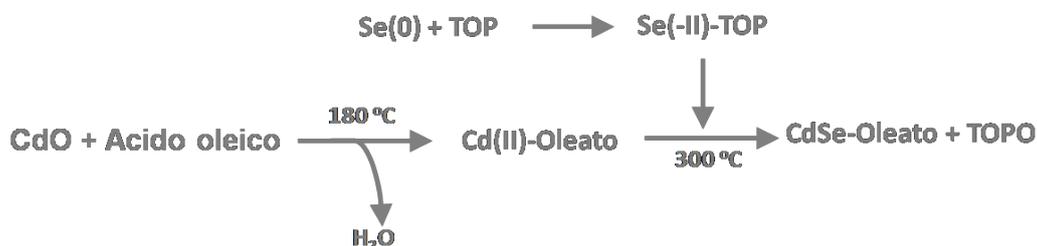


**Figura 2.1** (a) Esquema de la nucleación y crecimiento de QDs monodispersos en función del tiempo de reacción. (b) Esquema del montaje químico empleado para sintetizar los QDs (extraído de [4]).

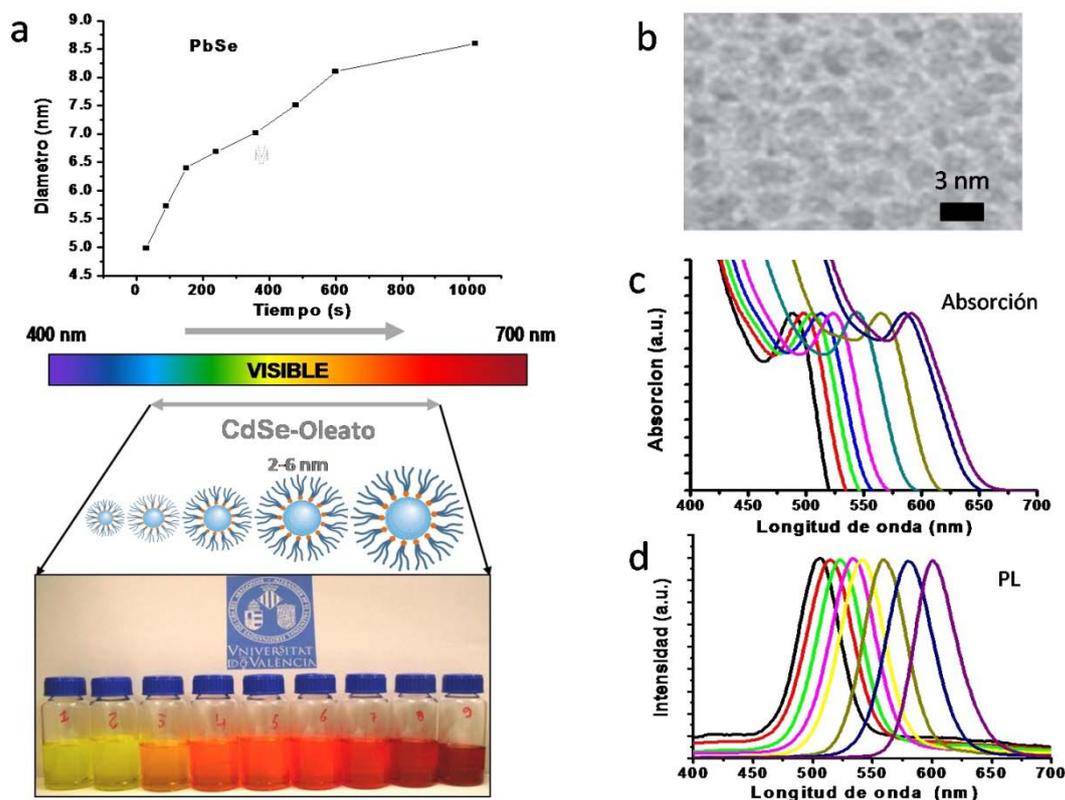
Después de un primer paso de formación de pequeños núcleos, estos empiezan a crecer por adición molecular cuando se ha descendido por debajo de una concentración crítica de los precursores. Entonces, la formación de nuevos núcleos se detiene y el crecimiento molecular continúa hasta que se alcanza la concentración de equilibrio de las especies precipitantes. Un periodo de nucleación corto seguido de un proceso de crecimiento que moldea la forma de las nanoestructuras son las condiciones para obtener una distribución uniforme de tamaños. Este es el estadio que se conoce como “*focalización de tamaño*” [5], donde las partículas pequeñas crecen más rápidamente y se estrecha su distribución de tamaños. Subsecuentemente, cuando los reactivos ya se

han consumido durante el crecimiento de la partículas, se inicia un proceso de “desfocalización” (*Ostwald ripening*) [6], donde las partículas grandes continúan creciendo a partir de material perteneciente a las más pequeñas, que van disminuyendo su tamaño hasta finalmente disolverse. Este efecto no es deseable, puesto que la distribución de tamaños resultante al final de dicho proceso resultará mucho más ancha [7]. Debido a ello, es necesario extraer muestras a distintos tiempos de reacción para obtener muestras con QDs de distintos tamaños pero muy monodispersos durante el estadio de “focalización”. Este tipo de proceso se ha seguido para preparar QDs de CdSe y PbSe utilizados a lo largo de esta Tesis, siendo los métodos coloidales para el PbSe relativamente recientes [8,9].

Para la síntesis, el primer paso consiste en la preparación de una solución compuesta por Se metálico (polvo, 99.99%, Aldrich) en trioctylphospina (TOP, 90%, Aldrich) disuelta en octadeceno. Esta será la disolución a inyectar calentada a unos 150°C. Simultáneamente, se prepara una solución de un óxido (ya sea PbO(II) para el PbSe ó bien CdO (II) (>99.0%, Aldrich) para el CdSe) y ácido oleico en octadeceno y se calienta hasta 300 °C en un bote de tres picos, con un termómetro para controlar la temperatura, que se regula por medio de una manta térmica, unido esto a una torre de reflujo, tal y como se ilustra en la fig. 2.1b. La mezcla del ácido oleico y de los óxidos metálicos forman oleatos que se unen luego por enlace iónico a los aniones de  $\text{Se}^{2-}$ , quedando las cadenas orgánicas en el exterior del QD cuando este finalmente se forma, por lo que es un ligando estabilizador que ayuda a que no se formen aglomerados (fig. 2.2). Una vez se inyecta el precursor de Se, la mezcla se deja enfriar hasta unos 130°C y se dejan crecer los QDs, extrayendo alícuotas cada cierto tiempo. La formulación de la reacción, para el caso del CdSe, sería la siguiente:



donde TOPO es el óxido de trioctilfosfina originado como subproducto. En la fig. 2.2 se puede apreciar una curva de crecimiento para QDs de PbSe, así como una imagen TEM de QDs de CdSe y de los espectros de absorción y emisión para varios tamaños.



**Figura 2.2** (a) Variación del diámetro del QD en función del tiempo de reacción para una serie de QDs de PbSe obtenida en nuestro laboratorio. (b) Imagen TEM de QDs de CdSe y su espectro de absorción (c) y emisión (d) para tamaños crecientes (ver foto de las distintas alícuotas obtenidas).

Uno de los problemas que presentan los QDs así fabricados es que los ligandos estabilizadores pueden introducir defectos o estados trampas superficiales, lo que conlleva un importante descenso en su eficiencia cuántica. Para evitar esto, es posible tratar posteriormente los QDs para pasivar su superficie con otro material, originando lo que se conoce como QDs de tipo *core/shell* [10]. La corteza (*shell*) es generalmente otro semiconductor con un gap más elevado y, por tanto, establece un potencial de confinamiento para los portadores en el núcleo (*core*). Además, se reducen los canales no radiativos asociados a la existencia de trampas en la superficie del núcleo (parcialmente pasivadas por la introducción de la corteza). Uno de los sistemas más estudiados es el CdSe/ZnS [11,12], en donde el ZnS pasiva la superficie del QD y previene la foto-oxidación, traduciéndose en un aumento la eficiencia cuántica (*quantum yield*, QY) de hasta un 50% a temperatura ambiente, con una capa de apenas 6 Å de grosor. La física reside en el fuerte confinamiento de las funciones de onda de electrón y hueco en el núcleo cuando éste tiene un bandgap del bulk estrecho ( $E_g(\text{CdSe}) \approx 1.74\text{eV}$ ) [13] y la corteza tiene una banda prohibida mucho más elevada

( $E_g(\text{ZnS}) \approx 3.7\text{eV}$ ) [14]. La heteroestructura formada por ambos materiales es de tipo I, esto es, con confinamiento de los portadores, electrones y huecos, en el punto  $\Gamma$  [10].

### 2.1.2 Spin-coating

En las últimas dos décadas se han venido desarrollando y optimizando muchas técnicas de deposición de capas delgadas. Su principal objetivo, en la mayoría de los casos, es obtener capas con un espesor y una composición tales que sean reproducibles y dependan poco o nada de las condiciones ambientales. El spin-coating es uno de los métodos de deposición más populares gracias a su facilidad de uso y de implementación en el laboratorio, debido principalmente a que está pensado para deposiciones de reactivos húmedos, soluciones y geles. El principal parámetro que se controla es el espesor de la película ( $t$ ), que depende de la velocidad de centrifugado del sistema ( $\omega$ ) y de la viscosidad del material ( $\eta$ ), a su vez dependiente de su peso molecular. Sin embargo, es posible controlar este último parámetro modificando la concentración del material ( $[M]$ ) en la disolución usada (si se trata de un reactivo sólido), ya sea utilizando diferentes disolventes, como agua o disolventes orgánicos (etanol, hexano, tolueno, etc.), o modificando la cantidad de éstos, que es el método más habitual.

Una formulación empírica para relacionar los distintos parámetros viene dada por la siguiente ecuación:

$$t = k \frac{([M])^\alpha \eta^\beta}{\omega^\gamma} \quad (2.1)$$

donde  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son constantes y  $k$  es un factor de proporcionalidad. Generalmente, después del centrifugado, el resultado es una capa húmeda sobre un substrato, por lo que es necesario un post-procesado, por ejemplo un tratamiento con temperatura en un único paso, o siguiendo una secuencia específica de temperaturas y de tiempos, para evaporar los disolventes y formar la capa final. Este es un paso importante, pues se pueden obtener una gran variedad de materiales o, a partir de un cierto reactivo, una gran variedad de productos finales con diferentes propiedades estructurales y ópticas.

## 2.2 Caracterización estructural

Describiremos en este apartado las diferentes técnicas que se han empleado para estudiar las propiedades estructurales en el interior de las capas fabricadas así como su superficie. También se han usado para caracterizar tamaño y forma de QDs.

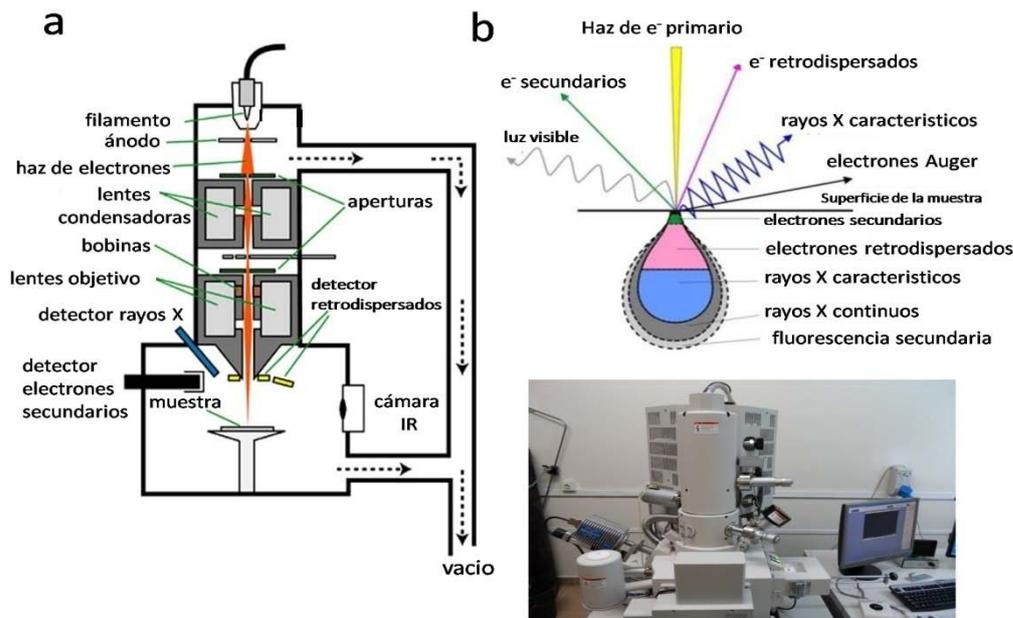
### 2.2.1 Microscopía por transmisión electrónica

Del inglés *Transmission Electron Microscopy* (TEM) o *conventional TEM* (CTEM), esta técnica emplea una fuente de electrones consistente en una punta que se calienta hasta que se supera la función de trabajo del metal (emisión termoiónica), que en nuestro caso es wolframio. Una vez generados, los electrones pasan a través de unos campos magnéticos que actúan como lentes al variar su flujo magnético. También se utilizan campos electromagnéticos para desviar el haz de electrones, permitiendo tener un alto control de la corriente de éstos. Así, el haz transmitido que se consigue contiene información sobre la estructura interna de la muestra, formándose una imagen de contraste que permite distinguir fases de material, periodicidades, etc. Las medidas de TEM de baja resolución para medida de tamaños se han realizado en el SCIE, mientras que se ha empleado TEM de alta resolución por el grupo de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad de Cádiz.

### 2.2.2 Microscopía electrónica de barrido

Este tipo de microscopía (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) está basada en la detección de electrones retrodispersados y secundarios que se generan cuando un haz de electrones de alta energía incide sobre la muestra y se deceleran en su superficie mientras se realiza un barrido sobre esta. Es así como, mediante las interacciones electrón-muestra, se extrae información de la morfología de la superficie, su composición química, su estructura cristalina, etc. Con los electrones retrodispersados y secundarios se suelen formar las imágenes, mientras que con la difracción de electrones retrodispersados se puede analizar la estructura y la orientación cristalina y con los rayos X característicos (desexcitaciones de los electrones de valencia) el análisis de la composición química. Es una técnica no destructiva por lo que es posible recuperar la muestra una vez analizada. Generalmente, los electrones se generan en un cañón de emisión de campo (o cátodo frío) en el que la emisión de electrones se induce por medio de un campo electrostático (diferencia de potencial), siendo una punta de tungsteno de

100 nm el material más común, aunque también hay equipos con un cañón tipo Schottky. El haz de electrones pasa por unas lentes condensadoras y objetivos, además de unas bobinas para desviar el haz, generando un spot de entre 2-10 nm con el que se barre la muestra. Al igual que para el TEM, es necesario mantener estable una atmosfera de alto vacío ( $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  torr). Un esquema básico del equipo y de las emisiones producto de la interacción electrón-muestra se pueden ver en la fig. 2.3.



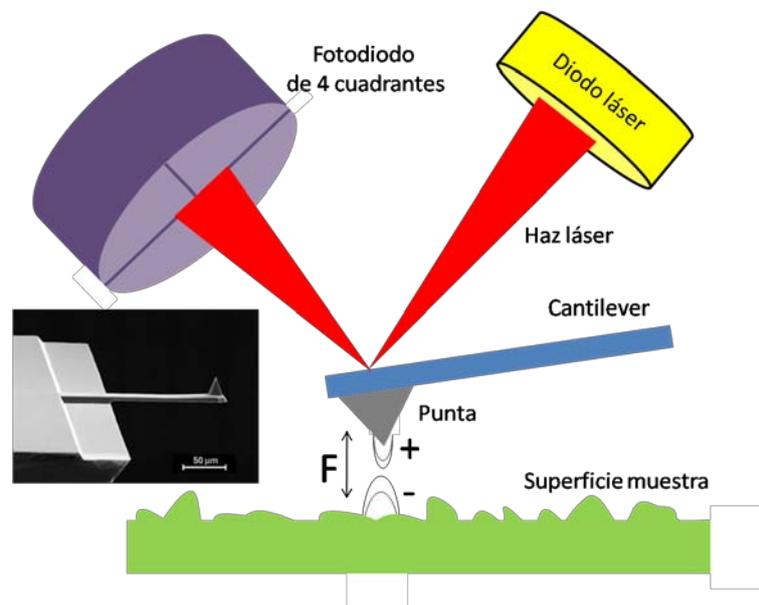
**Figura 2.3** a) Diagrama de componentes de un equipo SEM convencional y b) esquema de emisiones típicas cuando incide un haz de electrones en la superficie de una muestra, con el rango de profundidad de donde se saca información; en el panel inferior, imagen del equipo Hitachi S-4800 utilizado en este trabajo.

El equipo que más empleado en este trabajo ha sido un HitachiS-4800 con cañón de emisión de campo, con una resolución de 1.4 nm a 1 kV. Posee un detector de electrones retrodispersados, de rayos X y el programa QUANTAX 400 para hacer microanálisis.

### 2.2.3 Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*, AFM) consiste en la medida de las fuerzas interatómicas de los átomos superficiales mediante su interacción con una punta (*cantilever*). Un haz láser incidente sobre la punta mide la deflexión de esta cuando las fuerzas de Van der Waals actúan entre el material de la punta y el de la superficie. El barrido que se realiza arroja información de la topografía y, alternativamente, de la altura de la muestra, manteniendo constante la fuerza entre la

punta y la muestra. También es posible obtener gráficos de fuerza vs distancia. Existen dos modos básicos de operación del AFM: modo estático o modo dinámico. En el modo estático o “modo contacto”, se registra la flexión del cantiléver mientras la punta está en contacto con la superficie, manteniendo constante la fuerza entre la punta y la muestra mediante un circuito retroalimentado. Este es el modo usado en las imágenes obtenidas en esta Tesis, debido a la dureza de nuestras superficies. En el modo dinámico, se hace vibrar la punta a su frecuencia de resonancia antes de interaccionar con la muestra, midiendo a continuación los cambios que la interacción provoca en dicha resonancia, la amplitud o la fase, manteniendo la retroalimentación con alguno de estos dos parámetros constantes ajustando la distancia punta-muestra. La punta no está en contacto con la superficie, por lo que son las fuerzas de Van der Waals (con un rango de entre 1 y 10 nm sobre la superficie) u otras fuerzas de mayor alcance (dipolo-dipolo o electrostáticas) las que modifican la resonancia de la punta. Se puede consultar las refs. [15,16] para encontrar detalles sobre la física y la técnica AFM. El equipo utilizado es un MultiMode® 8 de la casa Bruker.



**Figura 2.8** Diagrama simplificado del funcionamiento de un AFM. En la foto, una micro-palanca de Si (también las hay de SiN) donde se muestra que su radio de curvatura es del orden de pocos nanómetros.

## 2.3 Caracterización óptica

### 2.3.1 Elipsometría: técnica y medidas

Las medidas de elipsometría en las muestras preparadas a lo largo de esta Tesis doctoral y su análisis se realizaron en colaboración con el Departamento de Óptica y Física Aplicada de la Universitat de Barcelona.

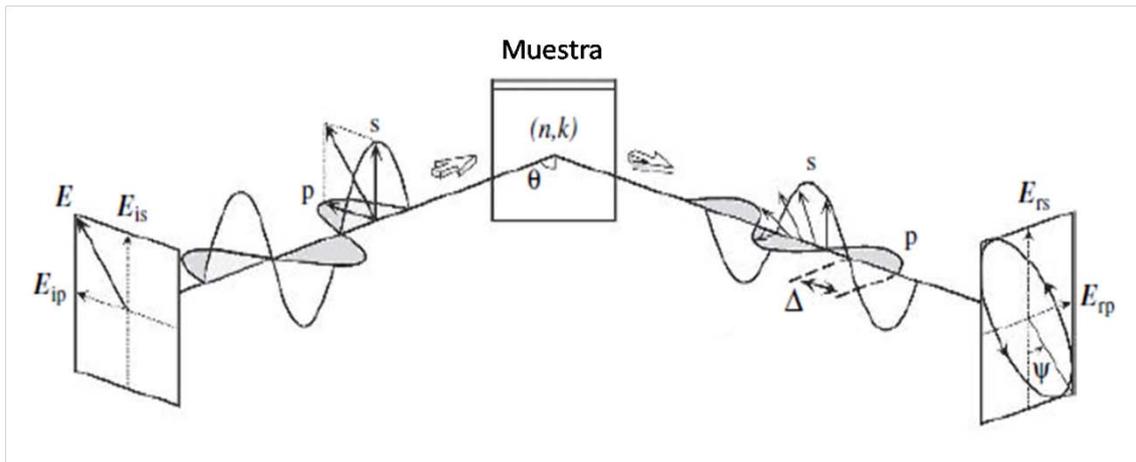
Con el rápido avance en la automatización de las técnicas de medida y análisis de datos gracias a los avances en la informática, ha sido posible la comercialización a mediados de los años 90 de instrumentos de espectroscopia óptica por elipsometría, consolidándose como una técnica de caracterización óptica de gran precisión usada en un amplio rango de aplicaciones [17].

De forma básica, la elipsometría es una técnica que mide la luz reflejada (o transmitida) de una muestra, midiendo el cambio en la polarización una vez la luz es reflejada (o transmitida). Experimentalmente, el cociente de amplitudes ( $\Psi$ ) y la diferencia de fase ( $\Delta$ ) entre las ondas polarizadas  $p$  (oscilación del campo eléctrico de la luz incidente en el plano de incidencia) y  $s$  (oscilación del campo eléctrico de la luz incidente perpendicular al plano de incidencia) son las magnitudes medidas mientras se cambia la longitud de onda de la luz incidente.

En nuestro caso particular, donde medimos solo la luz reflejada por la muestra, el binomio  $(\Delta, \Psi)$  se define como el cociente de los coeficientes de reflexión para las polarizaciones  $p$  y  $s$  (ver fig. 2.4):

$$\rho \equiv \tan \Psi \exp(i\Delta) \equiv \left( \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right) / \left( \frac{E_{rs}}{E_{is}} \right) \quad (2.2)$$

donde el subíndice  $i$  hace referencia al campo eléctrico de la luz incidente.



**Figura 2.4** Esquema óptico en que se basa las medidas de elipsometría. De [18].

En particular, si la estructura de la muestra es simple,  $\Psi$  esta relacionada con el índice de refracción  $n$ , mientras que  $\Delta$  representa la absorción de la luz descrita por el coeficiente de extinción  $\kappa$ . La caracterización de nuestras muestras por elipsometría se ha realizado por el Dr. Sancho Parramón de la Universitat de Barcelona.

### ***2.3.2 Medidas de reflectancia y transmitancia especular***

Las medidas de reflectancia y transmitancia de la luz por una muestra son de gran importancia en la espectroscopia de sólidos para poder evaluar los distintos mecanismos que gobiernan la interacción luz-materia.

El equipo utilizado es el NanoCalc 2000 UV-VIS-NIR (MicroPack), constituido por una lámpara halógena (visible) y otra de deuterio (UV) como fuente de luz y como espectrómetro tiene una CCD de doble canal de 2048 pixels. Se aprecia en la fig. 2.5 el equipo en configuración para medidas de reflectancia, siendo necesario para ello un fondo negro ( $R \approx 0$ ) para medir muestras con un substrato transparente, como el vidrio. Para las medidas de transmitancia, se retira este fondo negro y se coloca otra fibra óptica (acoplada a una pequeña lente) mientras el otro extremo se conecta a la lámpara.

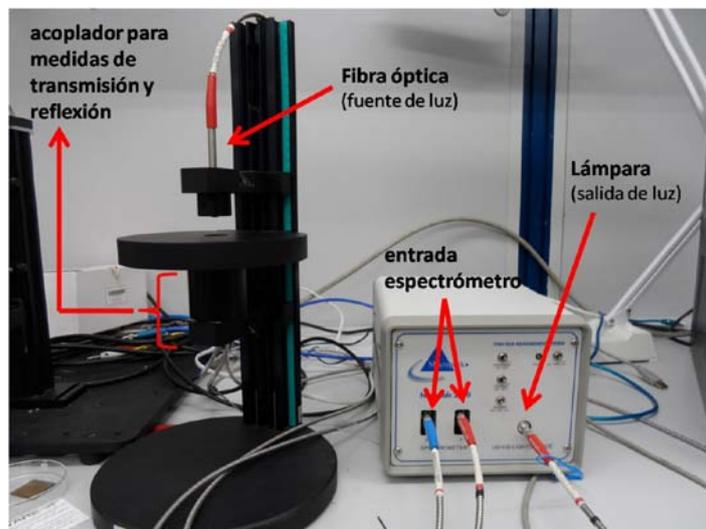


Figura 2. 5 Equipo de medida NanoCalc, en configuración para la medida de reflectancia.

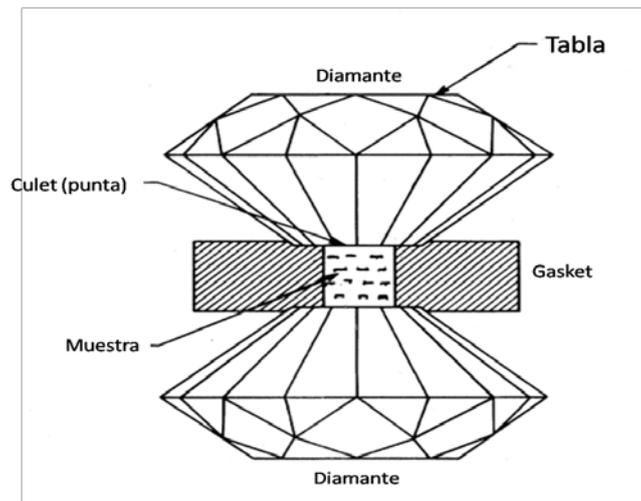
### 2.3.3 Medidas de absorción y fotoluminiscencia (PL) a baja temperatura y en celda de diamante para altas presiones

Las medidas de PL se realizan iluminando con luz láser de energía superior a la del bandgap de la muestra (generalmente un semiconductor) que se pretende estudiar a fin de excitar los portadores, ya sean electrones o huecos, a niveles energéticos superiores para luego recoger la luz emitida al recombinarse, pudiéndose estudiar los diversos complejos excitónicos que se generan, así como la estructura electrónica y relacionarlos con la estructura de la muestra y con las condiciones a las que está sometida.

La medida de absorción de un haz de luz con un espectro continuo nos permite deducir más fácilmente los niveles energéticos en una nanoestructura, pues la aparición de diversos picos en el frente de absorción delatan la presencia de los niveles energéticos, relacionados con la densidad de estados, como se comenta en el capítulo 1.

Para nuestros QDs coloidales de PbSe, la medida a bajas temperaturas se realizó secando una cantidad de estos QDs, estabilizados en tolueno, sobre un trozo de mica hasta tener una muestra lo bastante densa para tener suficiente señal de absorción. A continuación, se coloca esta muestra en un dedo frío que lleva acoplado un termopar para medir la temperatura. Mediante un sistema de control se regula la temperatura usando un criogenerador. La excitación para la medida de PL se realizó con un láser de estado sólido Nd:YAG de 532 nm con 100 mW de potencia, mientras que en la detección se usaron fotodiodos p-i-n de InGaAs (ocasionalmente también se usaron fotoconductores de PbS) para la región infrarroja y detectores de Si en el rango visible.

Para las medidas a altas presiones, el elemento fundamental es la celda de diamante tipo membrana (*Membrane-Diamond-Anvil Cell*, MDAC).



**Figura 2.6** Esquema de la celda de diamante, con la muestra en el gasket y presionada por los diamantes. Extraído de [19].

Un esquema de este dispositivo se puede observar en la fig. 2.6. Su funcionamiento es simple: una muestra es colocada entre dos yunques de diamantes con sus puntas (*culet*) enfrentadas para que sea sujeta a la presión cuando se aplique una fuerza sobre los diamantes. Se corta la muestra en un chip de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  de los QDs sobre mica y se coloca en un agujero de 200  $\mu\text{m}$  de diámetro practicado en el *gasket* de 50  $\mu\text{m}$  de espesor. El *gasket* ha de ser de un material muy duro, generalmente metales y aleaciones, siendo en nuestro caso de Inconel, y deben encerrar el líquido transmisor de la presión. Los diamantes están pulidos de forma que el *culet* tenga una superficie hexadecagonal paralela a la tabla y deben estar perfectamente paralelos. Junto con la muestra se coloca el líquido transmisor de la presión, que en nuestro caso es una mezcla de metanol:etanol:agua 16:3:1, de forma que la presión es hidrostática, es decir homogénea en todas las direcciones. Los QDs son inmiscibles en este líquido. La presión se ejerce con un montaje con gas Ne cargado a 1500 bar en un montaje especial [20]. La calibración de la presión se realiza con chips de rubí [21,22] donde se mide el desplazamiento de la línea de PL  $R_1$ , que es aproximadamente lineal [23].

El esquema óptico del montaje experimental se puede ver en la fig. 2.7.

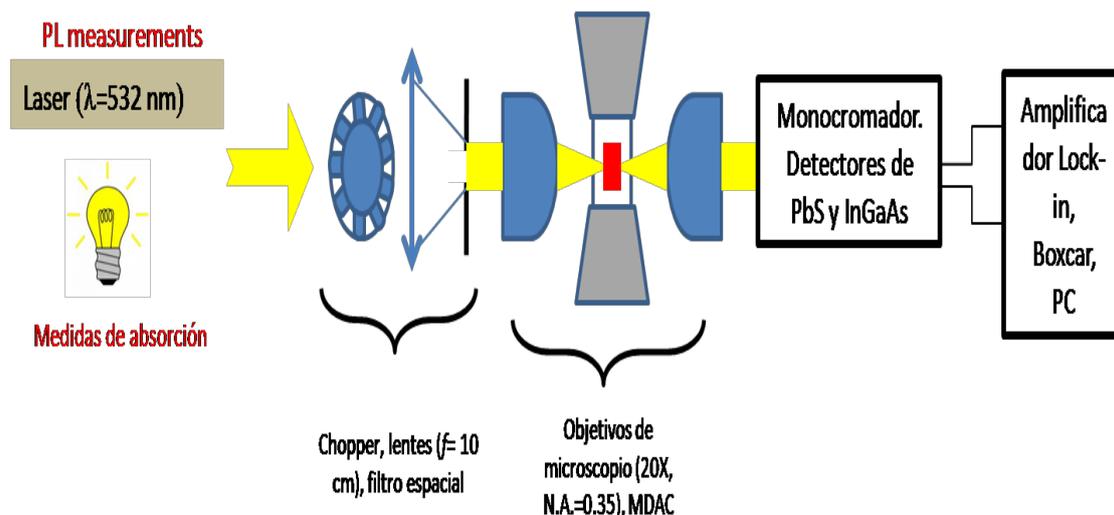


Figura 2.7 Esquema del montaje óptico para las medidas de PL y absorción a altas presiones de los QDs de PbSe.

Para las medidas de absorción, la luz proveniente de la lámpara pasa a través de un chopper (medida síncrona), es colimada y focalizada con objetivos de microscopio en la muestra dentro del MDAC. Al ser el spot láser muy estrecho, esta parte del montaje se retira para la medida de PL. La luz recogida es enviada al monocromador (Jobin Yvon) y a los detectores, cuya señal es amplificada y posteriormente analizada en un ordenador. Las medidas se realizaron en el set-up construido en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Valencia, bajo la dirección del Prof. Alfredo Segura.

## 2.4 Bibliografía

- [1] W. W. Yu, J. C. Falkner, B. Shih, V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3318.
- [2] T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3843.
- [3] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- [4] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545.
- [5] P. Xiaogang, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343.
- [6] W. Z. Ostwald, *Phys. Chem.* **1901**, *37*, 385.
- [7] Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Nature* **2005**, *437*, 664.
- [8] C. B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, C. R. Kagan, *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 47.
- [9] B. L. Wehrenberg, C. Wang, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10634.

- [10] P. Reiss, M. Protière, L. Li, *Small* **2009**, 5, 154.
- [11] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Nano Lett.* **2001**, 1, 207.
- [12] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 468.
- [13] E. Kucur, J. Riegler, G. A. Urban, T. Nann, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 2333.
- [14] T. K. Tran, W. Park, W. Tong, M. M. Kyi, B. K. Wagner, C. J. Summers, *J. Appl. Phys.* **1997**, 81, 2803.
- [15] H.-J. Butt, B. Cappella, M. Kappl, *Surf. Sci. Rep.* **2005**, 59, 1.
- [16] F. J. Giessibl, *Rev. Mod. Phys.* **2003**, 75, 949.
- [17] D. E. Aspnes, *Thin Solid Films* **2004**, 455-456, 3.
- [18] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, **2007** John Wiley & Sons Ltd., Tokyo (Japan).
- [19] A. Jarayaman, *Rev. Mod. Phys.* **1983**, 55, 65.
- [20] B. Cozinet, N. Dahan, G. Hamel, J. C. Chervin, *High Pressure Res.* **2003**, 23, 409.
- [21] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett, S. Block, *Science* **1972**, 176, 284.
- [22] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, *J. Appl. Phys.* **1975**, 46, 2774.
- [23] H. K. Mao, J. Xu, P.M. Bell, *J. Geophys. Res.* **1986**, 91, 4673.



## Capítulo 3

# Fabricación y caracterización estructural y óptica de capas delgadas de $\text{TiO}_2$ y $\text{SiO}_2$ con NPs embebidas de Au

En este capítulo se describirá un método novedoso para sintetizar “*in situ*” NPs de Au en capas delgadas de titania ( $\text{TiO}_2$ ) y sílice ( $\text{SiO}_2$ ) sobre sustratos de Si y vidrio. La caracterización estructural se ha realizado, principalmente, usando lamelas fabricadas mediante la técnica de haces de iones focalizados (FIB) y su posterior análisis usando técnicas de imagen por microscopía electrónica, con el objetivo de determinar el tamaño y cristalinidad de las NPs, así como su distribución y factor de llenado en la capa, principalmente. A su vez, se han caracterizado ópticamente (extinción, reflectancia, transmitancia y elipsometría) y analizado los resultados obtenidos a partir de modelos físicos (ecuaciones de Fresnel, teoría de medio efectivo, teoría de Mie) descritos en el capítulo 1.

## 3.1 NPs de Au en capas delgadas de TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>

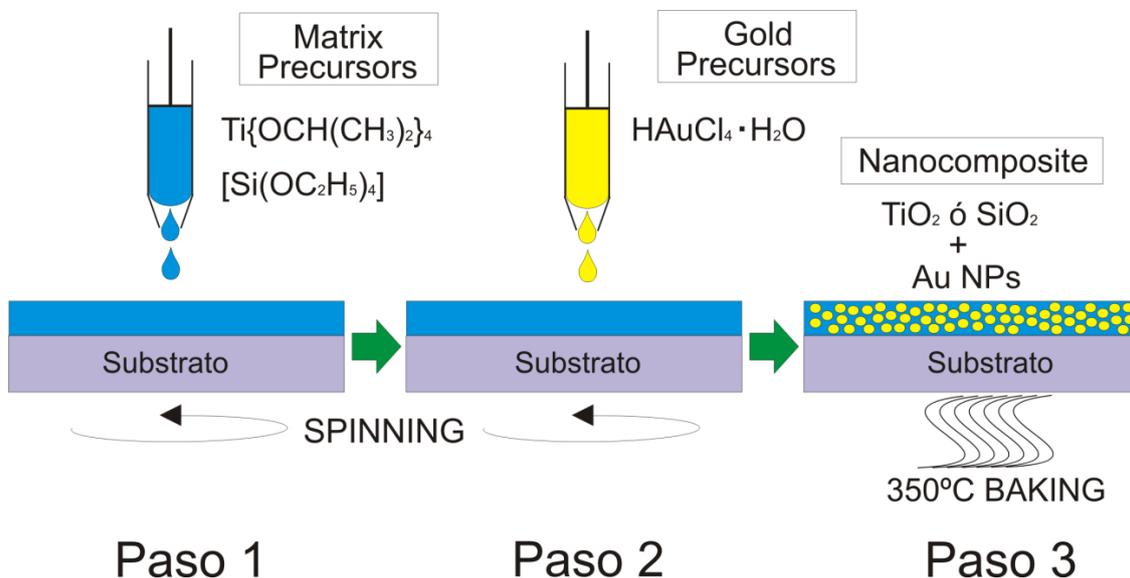
### 3.1.1 Síntesis química

A continuación describiremos los pasos de la síntesis por sol-gel para preparar las capas de TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> con NPs de Au.

Los sustratos de vidrio y de Si(100) de 2×2 cm<sup>2</sup> se limpian con un detergente neutro y se sumergen y almacenan en 2-propanol; posteriormente se limpian con acetona antes de usar. El precursor de la matriz de TiO<sub>2</sub> es tetraisopropoxido de titanio IV (Aldrich, 97%) (TTIP) que se diluye en un frasco con etanol absoluto (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Panreac, >99,5%), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, Aldrich, 65% de solución acuosa) y agua desionizada y se agita suavemente durante al menos 12h. La relación de concentraciones molares final de esta disolución de TTIP es: H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/TTIP/HNO<sub>3</sub>=0.032/1/0.02/0.58×10<sup>-3</sup>. Simultáneamente, se prepara una disolución al 17wt% del copolímero triblock Pluronic P123 (poly(ethylene oxide)–poly(propylene oxide)–poly(ethyleneoxide) (PEO – PPO – PEO)) (Aldrich) en etanol y se somete a ultrasonidos. Finalmente, se prepara la disolución final con la relación volumétrica disolución-TTIP:disolución-P123=10:1, que se utilizará para generar la capa delgada de TiO<sub>2</sub>. La preparación de la disolución sol-gel para la síntesis de la matriz de SiO<sub>2</sub> es similar, usando tetraetilortosilicato (TEOS) (Fluka, 98%) como el precursor de la sílice y con una relación molar final de H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/TEOS/HNO<sub>3</sub>=0.57/1/4.67/0.075. Para el precursor de las NPs de Au se usa una disolución de HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (Aldrich) en etanol, con varias concentraciones de dicha sal.

El proceso seguido para obtener las películas delgadas se esquematiza en la fig. 3.1. Primero, la disolución del precursor de la matriz (titania(sílice)+P123) se deposita por goteo en el sustrato y se centrifuga (spin-coating) a 1800 rpm durante 2 minutos. A continuación, se detiene y se depositan por goteo 40 μL de la disolución en etanol del precursor de Au (Au(III)). Se vuelve a centrifugar otra vez a 1800 rpm durante 1 minuto, se retira la muestra del spinner y se coloca en un plato caliente a 350°C. En pocos segundos, la película adquiere un color púrpura o azulado, según se haya usado el precursor de SiO<sub>2</sub> o de TiO<sub>2</sub>, respectivamente, indicando que la sal de Au se está reduciendo a Au metálico; se deja hasta que ya no se aprecia ningún cambio de color

adicional, señal de que la mayoría de la sal de Au ha reaccionado y que los solventes presentes se han eliminado (~5 min). Todo este proceso se lleva a cabo bajo condiciones ambientales.

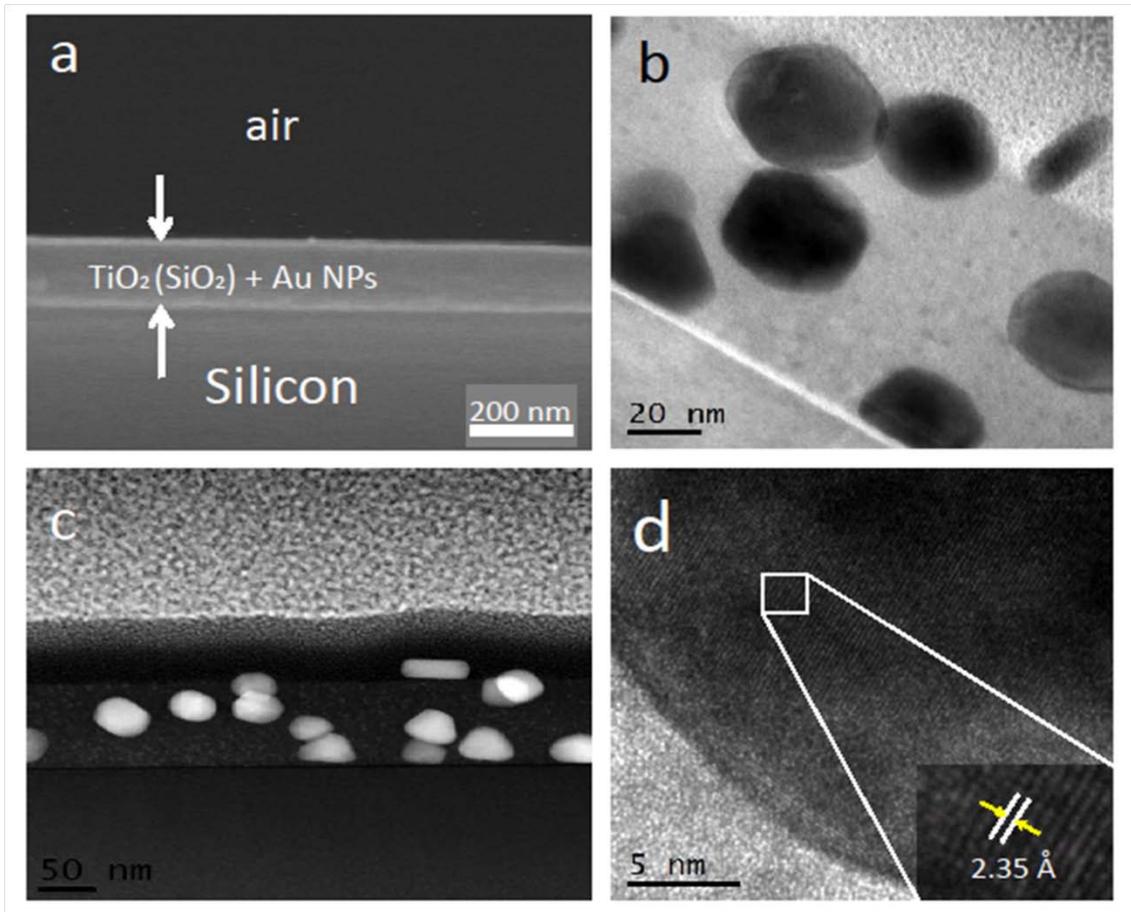


**Figura 3.1** Proceso de fabricación de capas delgadas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  con NPs de Au embebidas *in situ*. Paso 1: centrifugado de la disolución de los precursores de la matriz. Paso 2: centrifugado de la disolución del precursor de Au, Au(III). Paso 3: calentamiento rápido a  $350^\circ\text{C}$  durante 5 minutos.

### 3.1.2 Caracterización estructural

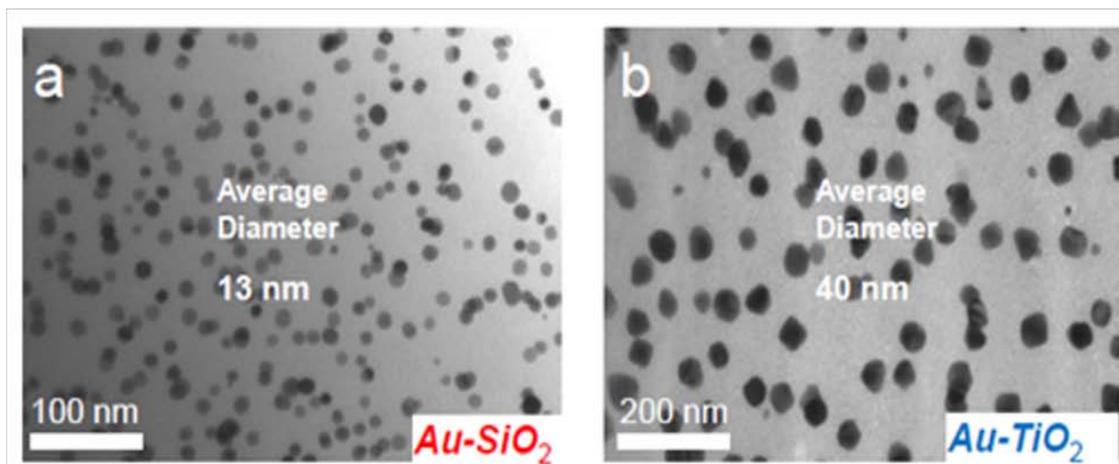
Mediante el proceso descrito arriba, la concentración de la sal de Au va a determinar el tamaño, la forma y el factor de llenado de las NPs de Au. El promedio de espesor de las capas formadas es de unos 90 nm para  $\text{TiO}_2$  y 500 nm para  $\text{SiO}_2$ , con una rugosidad superficial de 10-30 nm. Las lamelas con secciones transversales de estas muestras se fabricaron usando la técnica FIB [1-4] y se analizaron mediante HAADF-STEM con el fin de determinar el tamaño y el factor de llenado volumétrico de las NPs (fig. 3.2), *f*. Como se observa en las figs. 3.2b-c las NPs se distribuyen homogéneamente dentro de la capa, lo que también se aprecia mediante imágenes TEM de baja magnificación realizadas sobre pequeñas escamas de la película (fig. 3.3), obtenidas mediante raspado de las muestras y posterior deposición en rejillas de Cu con membrana de carbono. La cristalinidad de las NPs de Au formada se puede apreciar en imágenes HRTEM, como la mostrada en la fig. 3.2d, en la que medimos una distancia

entre planos atómicos de  $2.35 \text{ \AA}$ , que se correspondería con el plano (111) del Au metálico *fcc*. En general, se ha encontrado que la matriz de  $\text{TiO}_2$  es amorfa.



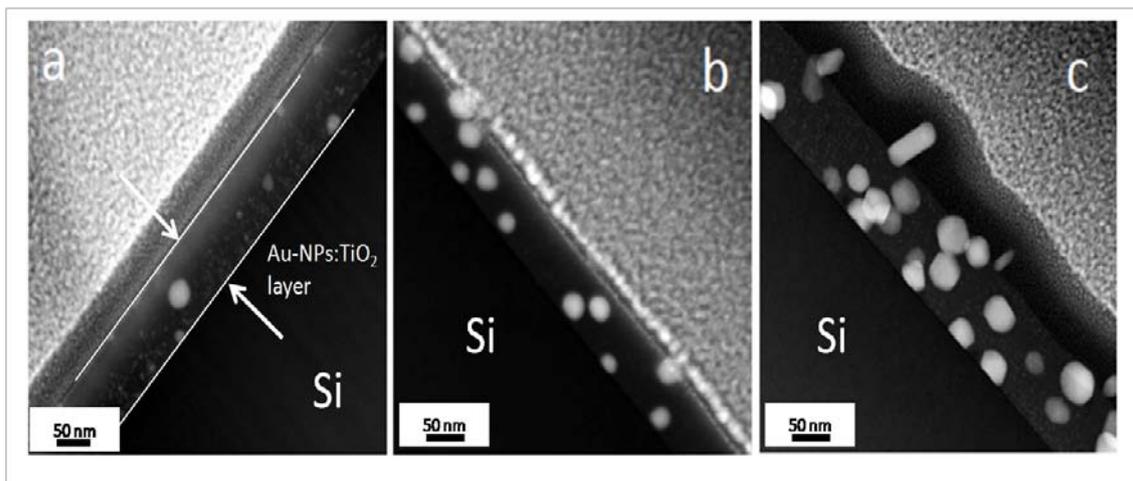
**Figura 3.2** a) Imagen SEM transversal de una muestra de NPs de Au en una capa de  $\text{TiO}_2$  sobre Si con la que se puede medir el grosor de la capa, b) imagen TEM de baja resolución del corte transversal, c) imagen HAADF-STEM de muestras fabricadas por FIB (véase el Pt depositado encima para proteger la muestra de los iones de Ga), d) imagen TEM de alta resolución (HRTEM) mostrando los planos cristalográficos de una NP de Au.

En la fig. 3.3 se puede apreciarla diferencia entre muestras de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  hechas con una concentración de  $75 \text{ mM}$  de  $\text{Au(III)}$ . En la sílice (fig. 3.3a) se mide un diámetro promedio de  $13 \text{ nm}$ , mientras que para la titania (fig. 3.3b) el diámetro se mucho mayor, de unos  $40 \text{ nm}$ .



**Figura 3.3** Imágenes TEM de muestras obtenidas por raspado de muestras de a)  $\text{SiO}_2$  y b)  $\text{TiO}_2$ .

Se han estudiado tres concentraciones distintas de la disolución de Au(III) en  $\text{TiO}_2$ : 10, 25 y 75 mM. El espesor de la capa de nanocomposite no cambia apreciablemente con la concentración de la disolución precursora, mientras que se aprecia claramente que sí lo hace el tamaño y forma de las NPs, así como su densidad, como se observa en la fig. 3.4. Por otra parte, el espesor de la capa se puede modificar, por ejemplo, cambiando la velocidad de centrifugado, habiéndose llegado a obtener capas de hasta 40 nm de espesor.



**Figura 3.4** Imágenes TEM de lamelas fabricadas por FIB (véase la capa de Pt encima de la muestra) de muestras sobre Si hechas con a) 10, b) 25 y c) 75 mM de concentración de Au(III).

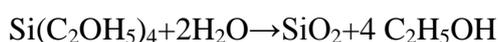
Para capas preparadas con 10 mM de Au, se observa una gran cantidad de NPs pequeñas, con un tamaño promedio de  $13 \pm 6$  nm y un factor de llenado de  $f \approx 0.1$ . Además, también hay presentes una cantidad inferior ( $f \approx 0.04$ ) de NPs de mayor tamaño, con un diámetro de  $22 \pm 5$  nm. Al aumentar la concentración de Au(III) hasta 25 mM se observa que el factor de llenado aumenta ligeramente hasta  $f = 0.13$ , mientras que

obtenemos una distribución única de tamaños de NPs, cuyo diámetro promedio es ahora de  $27 \pm 8$  nm. Al seguir aumentando la concentración de Au(III) hasta 75 mM, el factor de llenado casi se multiplica por dos ( $f=0.24$ ) y las NPs tienen un diámetro promedio de  $39 \pm 13$  nm. También es de destacar el cambio observado en la forma de las NPs: en las muestras fabricadas con 10 y 25 mM de Au(III) predominan las forma esférica/esferoidal, mientras que para la de 75 mM se pueden observar algunas NPs con formas irregulares (nanovarillas, facetadas, triangulares, ...). Además, se puede observar como algunas NPs se sitúan en la superficie de la capa, sobresaliendo una parte de ellas hacia el exterior, así como pequeños puntos brillantes distribuidos homogéneamente en el interior del film, que corresponden a NPs muy pequeñas (2-3 nm). Finalmente, es importante destacar, a la vista de la fig. 3.4c, la presencia de un cierto número de NPs en contacto con el substrato, lo que resultará crucial para entender algunas peculiaridades observadas en las propiedades ópticas de la muestra de 75 mM de Au(III).

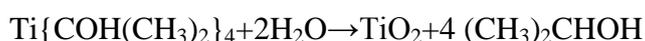
### 3.1.3 Reacciones químicas

El proceso sol-gel implementado se puede entender como una secuencia de reacciones químicas, que podemos dividir entre las reacciones que generan la matriz de las NPs y las que dan origen a las propias NPs, estando en nuestro caso, íntimamente relacionadas. El proceso de sol-gel va a venir caracterizado por múltiples reacciones (muchas de ellas diseñadas en función del producto final que se desea obtener, muchas veces añadiendo más pasos de post-procesado), aunque aquí solo haremos una descripción básica de la fenomenología que más nos interesa.

El primer paso es la hidrólisis de los precursores líquidos alcóxidos de la matriz, es decir, la mezcla de dichos precursores con agua. Esto tiene lugar siguiendo las siguientes reacciones, para el  $\text{SiO}_2$ :



y para el  $\text{TiO}_2$ :



en el caso de las NPs de Au. El uso de un catalizador ácido acelera la reacción y genera una determinada fase en función del reactivo usado [5]. Por este motivo, la reacción de hidrólisis es bastante rápida y se completa en una fase temprana de la solución y se

generan grupos  $Ti(OH)_4$ , por ejemplo, debido a que la cantidad de agua es comparable a la de TTIP [6]. Esto se aprecia en el calor desprendido al añadir el agua a la disolución. A su vez, estos grupos tetraédricos de titania (sílice) hidratada formarían enlaces del tipo  $\equiv Ti(Si) - O - Ti(Si) \equiv$ , en una reacción llamada de condensación. A continuación, en una reacción de poli-condensación, la adición posterior de más grupos  $\equiv Ti(Si) - OH$  desembocaría en la formación de una estructura 3D, quedando el agua generada de esta poli-condensación, y el alcohol, atrapados en los poros de la red. Al generarse espontáneamente la poli-condensación en sitios puntuales, la disolución, una vez alcanzado cierto número de enlaces interconectados, empieza a comportarse como un coloide. Este sistema, formado por partículas sub-micrométricas que interaccionan débilmente, es lo que se conoce como estructura *sol*. El siguiente proceso sería la gelificación o la formación de un *gel*, cuyo comportamiento sería el de una molécula continua ocupando todo el volumen. Diversos estudios sugieren la existencia en el gel de distintas unidades. Primero, estarían las partículas más pequeñas, o partículas primarias (~2 nm) que se aglomerarían para formar otras más grandes, o partículas secundarias (~6 nm). La formación de la red tridimensional, en la fase de gelificación, tendría lugar cuando se aglomerarían todas las partículas secundarias. A medida que las partículas van haciéndose cada vez más grandes, la capacidad para aglomerarse entre ellas es menor, a un ritmo que decae exponencialmente con el aumento de tamaño. Al contrario, las partículas pequeñas se unirían a las grandes a un ritmo mucho más rápido, dando lugar a la aparición de 2 distribuciones diferenciadas de partículas: partículas primarias que se generarían en un estado avanzado de la gelificación y grandes partículas fruto de la aglomeración [7]. Es necesario que la disolución complete todos estos procesos dejando que pase un cierto periodo de tiempo, con el fin de que el gel sea más fuerte. En nuestro caso, el no dejar en agitación durante 12 h antes de usar, desemboca en una película que sufriría roturas (*cracking*) en el paso de calentamiento. Esto formaría parte de un proceso de envejecimiento (*aging*), en el que la poli-condensación seguiría teniendo lugar hasta que, finalmente, ocurra un cambio de fase.

Cabe destacar ahora la acción del copolímero Pluronic P123, que es un agente formador de estructuras usado para generar materiales mesoporosos. Se basa en la formación de micelas que son los agregados de moléculas surfactantes en un coloide cuando la concentración de surfactante supera la concentración micelar crítica. En una micela, las cadenas de carbono hidrofóbicas están orientadas hacia el interior de la

micela, mientras que la parte hidrofílica estaría orientada hacia el medio acuoso, formando una cavidad. Concretamente, el bloque PEO del Pluronic P123 forma tales cavidades (*pseudo-crown ethers*) que serían los poros, y que jugarían un papel fundamental en la incorporación de los iones  $(\text{AuCl}_4)^-$  dentro de la matriz, dado que enlaza iones metálicos muy eficientemente [8]. Por último, destacar también la acción del Pluronic P123 como agente reductor que facilitaría la formación de las NPs metálicas [9].

Finalmente, en cuanto a los posibles mecanismos que intervendrían en la formación de las NPs metálicas, además de los anteriormente citados, habría que añadir la existencia de agentes reductores adicionales derivados de la reacción de policondensación tanto del TEOS como del TTIP. Como conjetura para explicar diferentes tamaños y distribución de las NPs metálicas en las capas delgadas en función de la concentración, puede argumentarse en términos de la energía libre de solvatación, que para iones metálicos es más baja que para los metales reducidos en forma de agregados (*clusters*), siendo cada vez más alta cuando los *clusters* son más grandes.

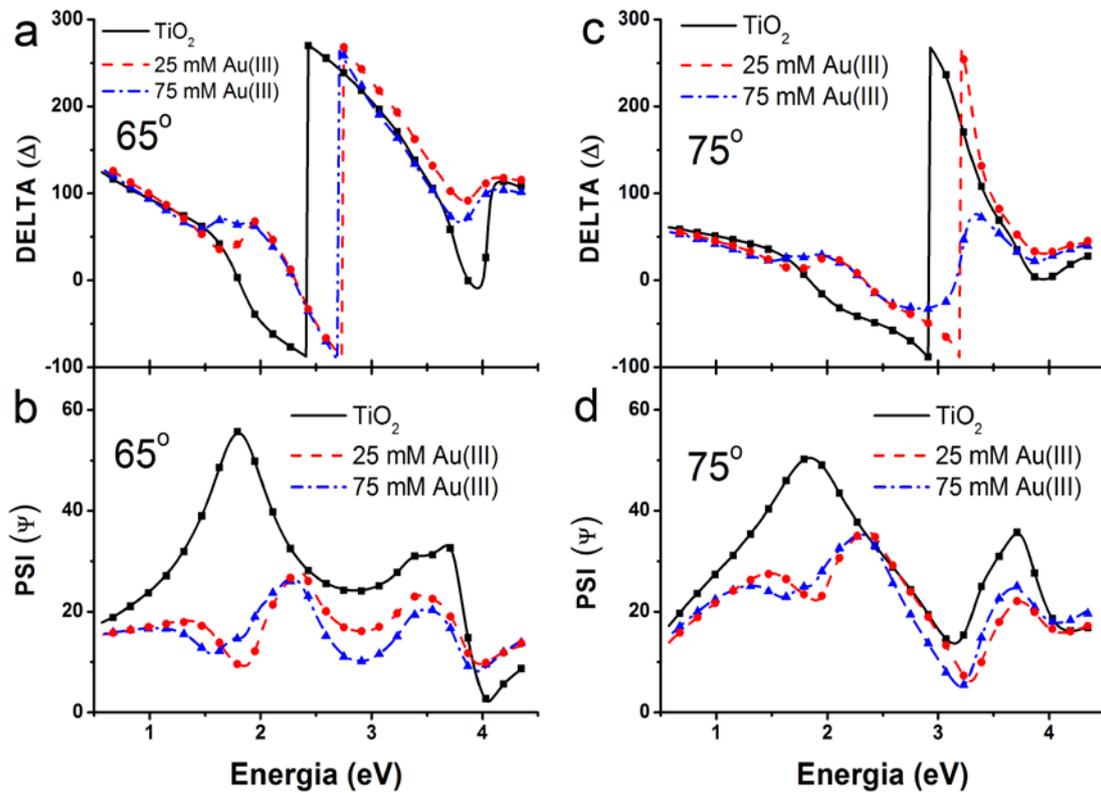
## 3.2 Caracterización óptica

### 3.2.1 Medidas elipsométricas e índice de refracción

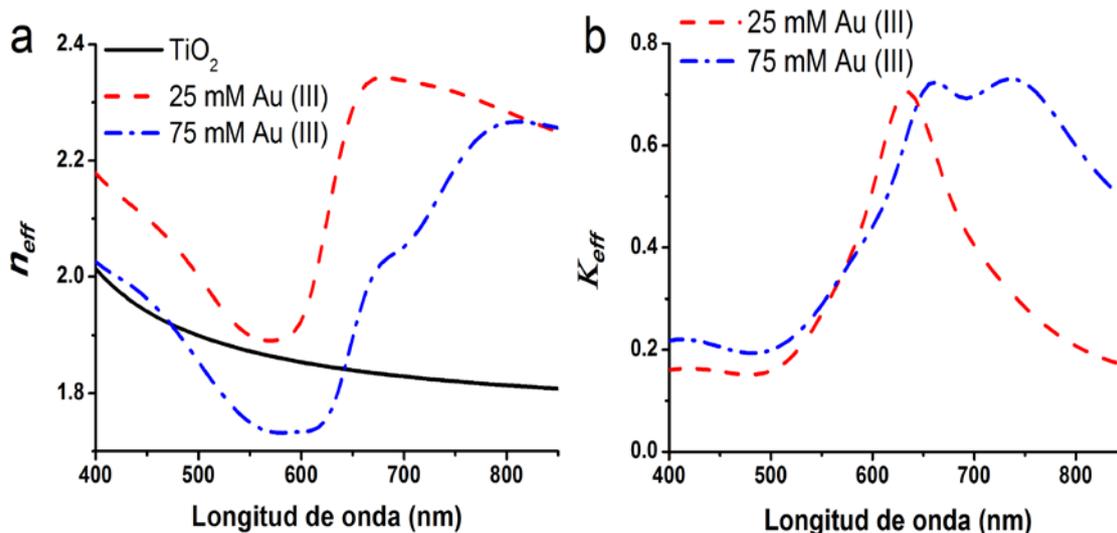
Los parámetros elipsométricos  $\Delta(\lambda)$  and  $\Psi(\lambda)$  de las capas delgadas con NPs de Au con 25 y 75 mM de concentración de Au(III) se muestran en la fig. 3.5. Para la capa de  $\text{TiO}_2$  solo se han necesitado medidas con luz incidente a ángulos de  $65^\circ$  y  $75^\circ$ , mientras que para las muestras con NPs de Au ha sido necesario tomar una medida adicional a  $70^\circ$ .

La modelización de los datos en el caso de la fig. 3.5 se ha realizado suponiendo un modelo óptico consistente en un medio masivo (que sería nuestra capa) sobre el cual hay una capa de rugosidad. Como substrato se supone una capa de Si de 1 mm de espesor. El índice de refracción de la capa de rugosidad se estima usando la aproximación de medio efectivo de Bruggeman con un factor de llenado de aire del 50%. Se invita al lector interesado en los detalles de las medidas elipsométricas y su análisis, a consultar las refs. [10-12] para más detalles.

El espesor encontrado por elipsometría para las capas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  con 25 y 75 mM de concentración de Au(III), resulta ser de 102, 85 y 100 nm, respectivamente. Asimismo, la rugosidad deducida en las capas con NPs de Au es de 2.5 y 3.9 nm. La parte real e imaginaria del índice de refracción efectivo (ver sección 1.1.4.1) de estas capas se representan en la fig. 3.6.



**Figura 3.5** a) [c] y b) [d] representan los parámetros elipsométricos  $\Delta(\lambda)$  y  $\Psi(\lambda)$ , respectivamente, medidos experimentalmente (símbolos) para luz incidente con ángulo de 65° [75°] para capas delgadas de  $\text{TiO}_2$  (cuadrado negro) y con concentraciones de 25 mM (círculo rojo) y 75 mM (triángulo azul) de Au(III) sobre Si. Las líneas son el ajuste mejor ajuste con el modelo óptico descrito en el texto.



**Figura 3.6** a) Índice de refracción y b) coeficiente de extinción efectivos para capas de  $TiO_2$  y  $TiO_2$  con concentraciones de 25 y 75 mM de Au(III). Nota: el coeficiente de extinción para  $TiO_2$  tiene un valor despreciable en comparación con el medido para los nanocomposites en el rango espectral estudiado, por lo que se ha omitido en b).

En los datos experimentales de la fig. 3.6, observamos como  $\kappa_{eff}$  para la muestra con 25 mM de Au(III) tiene un solo pico en 630 nm, mientras que en la muestra con 75 mM de Au(III) se observan dos picos diferenciados situados a 660 y 730 nm, respectivamente. Al mismo tiempo, en el  $n_{eff}$  de la capa preparada con 75 mM de Au(III) se observa un “hombro” en la zona de 700-750 nm, que estaría relacionado con el segundo pico observado en  $\kappa_{eff}$ . También es destacable, si comparamos nuestros datos con las simulaciones de la fig. 1.6b, donde el desplazamiento hacia el rojo que sufriría la resonancia de  $\kappa_{eff}$  con el factor de llenado (de  $f=0.1$  a  $f=0.3$ ) sería de apenas ~6 nm, que experimentalmente, entre la resonancia medida para la capa de  $TiO_2$  con 25 mM y la primera (660 nm) de 75 mM de Au(III), se observa un corrimiento de ~26 nm. También conviene notar que medimos un corrimiento absoluto de unos 50 nm entre el cálculo teórico ( $f=0.1$ ) y experimental ( $f=0.13$ ) para una capa de  $TiO_2$  con 25 mM de Au(III). Más abajo discutiremos a qué pueden ser debidas estas diferencias.

### 3.2.2 Reflectancia, transmitancia, absorbancia y extinción

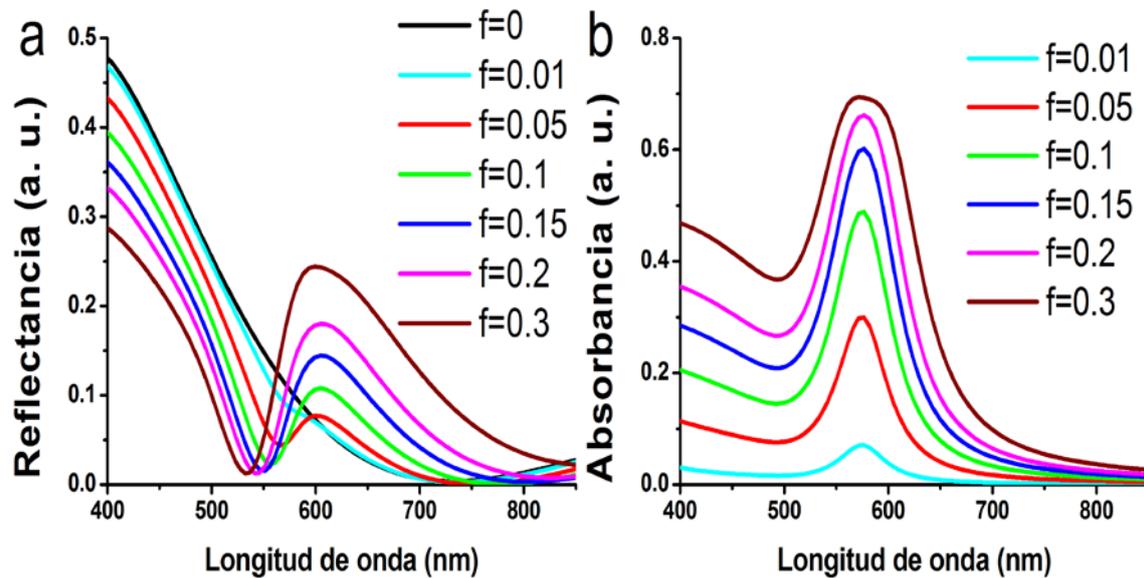
La reflectancia experimental se ha medido cuando la capa se deposita sobre un sustrato de Si, dada su alta reflectancia en el espectro visible (y además de gran importancia cuando utilizemos dichas capas para aplicaciones fotovoltaicas) y la extinción cuando están depositadas sobre vidrio, en el que podemos medir

transmitancia, además de reflectancia. Partiendo de las ecuaciones de la sección 1.2.1, concretamente de las ecs. 1.30, y con el índice de refracción de la fig. 1.6, se puede aplicar la ley de Kirchoff para calcular la absorbancia de las películas delgadas de nanocomposite, tal que:

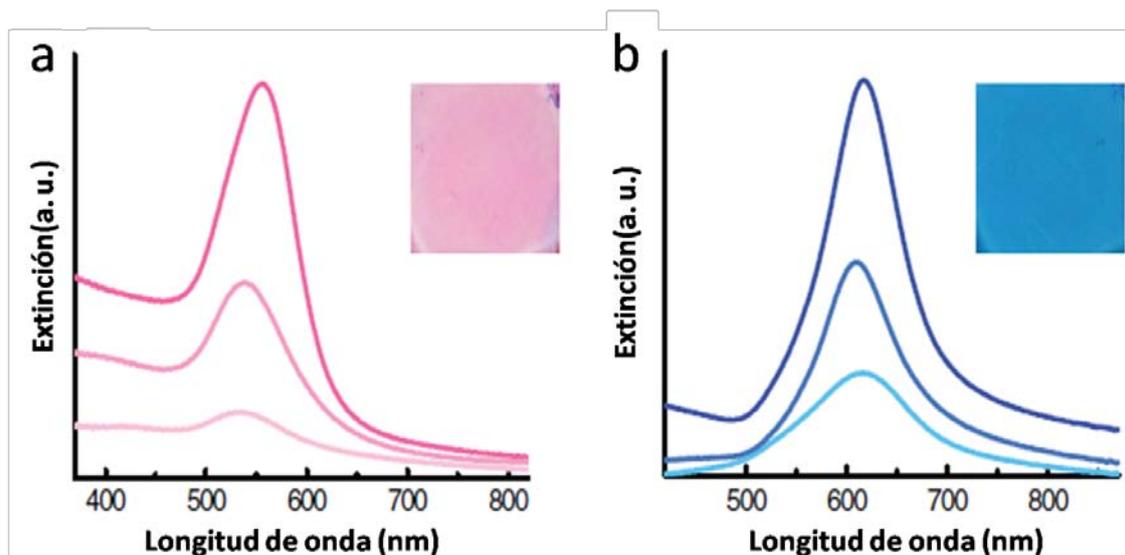
$$\text{Absorbancia} = 1 - (R + T) \quad (3.1)$$

donde se puede suponer que la dispersión de luz en la dirección normal es despreciable. Sin embargo, mantendremos el término extinción en las figuras cuando se trate de espectros experimentales, pues la dispersión a  $0^\circ$ , en principio, es detectable. En la fig. 3.7 se resumen los cálculos de reflectancia en capas de  $\text{TiO}_2$  con NPs de Au sobre sustrato de Si y de extinción cuando se depositan sobre vidrio ( $n = 1.52$ ) para varios factores de llenado.

En la fig. 3.8 se representan los espectros de extinción experimentales de películas delgadas depositadas con concentraciones crecientes de Au(III) en matrices de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  siguiendo el método de síntesis descrito en la sección 3.1.1.



**Figura 3.7** Espectros calculados de a) reflectancia sobre Si y b) absorbancia sobre vidrio de capas de nanocomposites de  $\text{TiO}_2$  con espesor  $d=100$  nm y conteniendo NPs de Au de diámetro  $D=30$  nm para valores crecientes del factor de llenado.



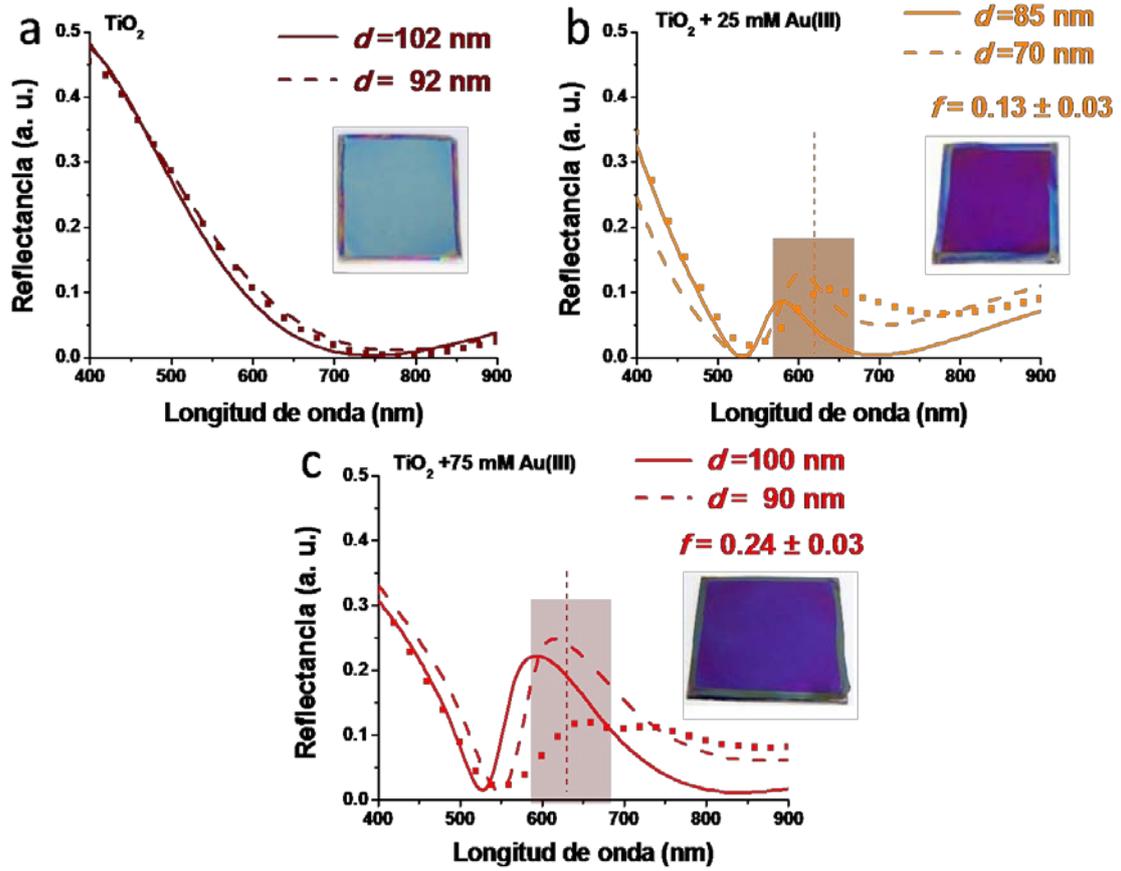
**Figura 3.8** Espectros de extinción de películas delgadas de a)  $\text{SiO}_2$  y b)  $\text{TiO}_2$  conteniendo NPs de Au cuando se incrementa la concentración de Au(III) utilizada en la fabricación: 10, 25 y 75 mM. En el lado superior derecha se han incrustado las fotos de las muestras fabricadas con 75 mM de Au(III).

A la vista de la fig. 3.8 y de la estructura microscópica descrita en el sección 3.1.2, es fácil entender que el aumento del factor de llenado es responsable del incremento de la intensidad de la extinción plasmónica, como podemos comprobar de la simulación teórica para  $\text{TiO}_2$  (fig. 3.7b). A su vez, la marcada diferencia entre el índice de refracción del  $\text{TiO}_2$  y del  $\text{SiO}_2$  ( $n_{\text{SiO}_2} \approx 1.52$ ) provoca que la posición del máximo de intensidad de la extinción se vea desplazada hacia energías menores; en el caso de la matriz de  $\text{SiO}_2$  es de  $\sim 530$  nm y para el  $\text{TiO}_2$  pasa a ser de  $\sim 610$  nm. Además, el espectro de extinción experimental se puede ajustar perfectamente con un perfil lorentziano, acorde a como se espera que sea el espectro LSPR teórico para NPs de Au. Los ajustes correspondientes para capas de  $\text{TiO}_2$  con 10, 25 y 75 mM de Au(III) revelan una anchura total a mitad altura (FWHM) de 0.42, 0.32 y 0.27 eV, respectivamente, dando como resultado un valor de la constante C de la ec. 1.10 de 0.75, 1.26 y 1.37, respectivamente. Los valores obtenidos están en consonancia con los valores que se pueden encontrar en la literatura (ver las referencias correspondientes en el capítulo 1).

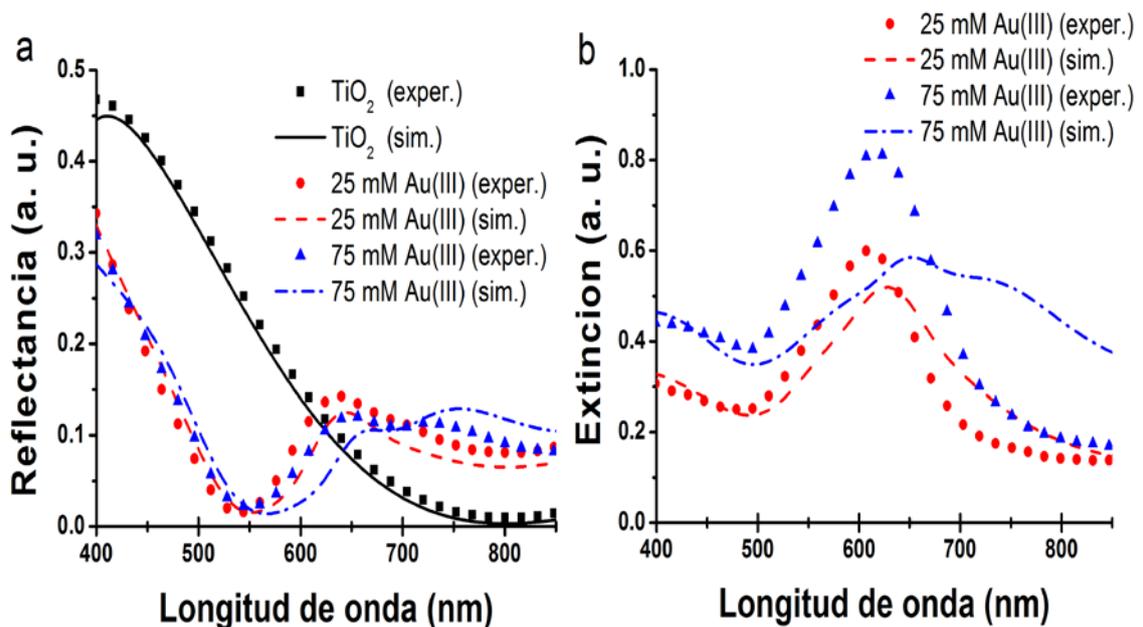
La dependencia de la anchura del espectro de extinción con el tamaño de NP se puede explicar fenomenológicamente como una reducción del recorrido libre efectivo de los electrones de conducción respecto del recorrido libre promedio (que en el caso de Au y Ag es de  $\sim 40$ - $50$  nm) [13]. Al aumentar el número de colisiones electrón-superficie elásticas o inelásticas, se pierde la coherencia de la oscilación plasmónica más rápidamente en partículas pequeñas que en las más grandes [14,15]. Existen

además otras interacciones responsables del aumento de la anchura, como la electrón-electrón y electrón-fonón [16-19], entre otras. También es destacable un pequeño corrimiento hacia el azul del máximo de la extinción plasmónica cuando disminuye la concentración de Au(III) usada. Esto es atribuible también a la disminución del tamaño de la NP. En trabajos previos, se ha observado también este efecto cuando se alcanzan tamaños de NP entre 2 y 7 nm [20-22]. Una posible argumentación es el apantallamiento de los electrones *s* de la banda de conducción por los electrones de la banda *d*. Si se trata de *clusters* con tamaños sub-nanométricos, es interesante la lectura de la ref. [23] donde se expone la diferencia entre el comportamiento atómico y de NP para *clusters* con tamaños por debajo de 2 nm.

Las medidas de reflectancia para las capas de TiO<sub>2</sub> con concentraciones de Au(III) se representan en la fig. 3.9. La modelización se ha realizado haciendo uso del índice de refracción (fig. 3.6a) y de los espesores deducidos de los datos de elipsometría (fig. 3.5), así como de los factores de llenado obtenidos en el sección 3.1.2. Podemos apreciar que se obtiene un buen acuerdo para la capa de TiO<sub>2</sub> (fig. 3.9a), mientras que existe una pequeña discrepancia en el rango de 650-800 nm para el caso de la muestra con 25 mM de Au(III). Esta diferencia se podría atribuir a un espesor no homogéneo de la capa, que varía respecto al valor deducido por elipsometría o al medido por HAADF-STEM. Recordemos que el diámetro del tamaño de área iluminada por el reflectómetro utilizado es de ~3 mm. En el caso de la muestra con 75 mM de Au(III) hay que destacar la presencia de un mínimo en torno a 700 nm, coincidiendo con el mínimo observado entre las dos resonancias del coeficiente de extinción de la fig. 3.6b. Adicionalmente, también se puede realizar un cálculo más directo de la reflectancia y la absorbancia para las capas depositadas sobre sustratos de Si y vidrio, respectivamente, si usamos el índice de refracción y el espesor obtenido por elipsometría en el propio nanocomposite, esto es, usando las ecs. 1.29-1.30, obteniendo los resultados mostrados en la fig. 3.10.



**Figura 3.9** Reflectancia experimental (puntos) y calculada (líneas) de capas de a)  $\text{TiO}_2$  sin NPs de Au, b) preparadas con 25 mM de Au(III) y c) con 75 mM de Au(III). El espesor ( $d$ ) es el medido por elipsometría (línea continua) o por medidas de TEM (línea discontinua); el valor de  $f$  usado en el cálculo se ha determinado por microscopía electrónica, mientras que índice de refracción de la matriz ( $\text{TiO}_2$ ) se determinó por elipsometría (línea continua) o suponiendo un valor constante,  $n_{\text{TiO}_2} = 2.14$  (línea continua *dashed*). La zona sombreada corresponde a la zona de máxima extinción del LSPR (fig. 3.8b).

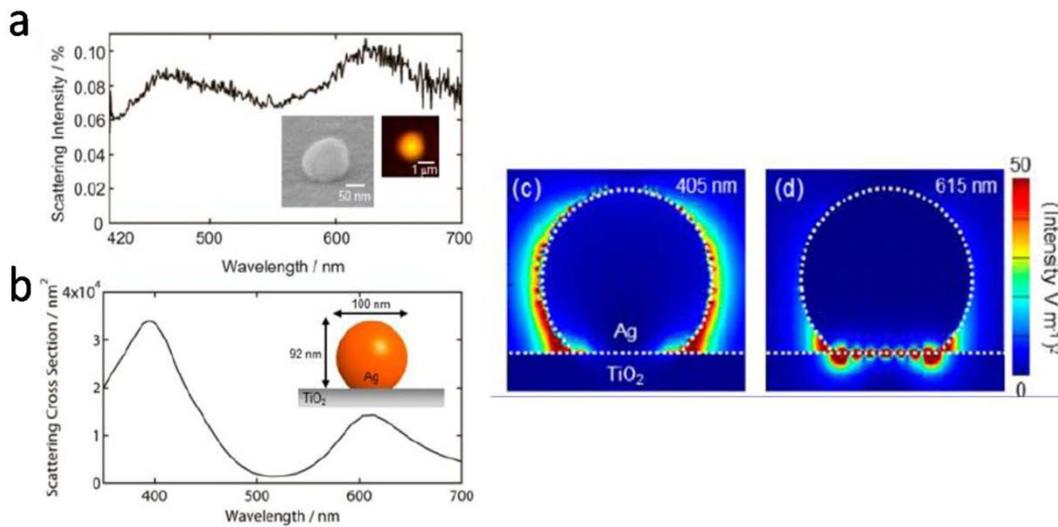


**Figura 3.10** Espectros experimentales de a) reflectancia y b) extinción para muestras de TiO<sub>2</sub> (cuadrados negros), con 25 mM de Au(III) (círculos rojos) y 75 mM de Au(III) (triángulos azules). Las líneas (del correspondiente color) corresponden al ajuste usando los  $n_{eff}$  y  $\kappa_{eff}$  experimentales (fig. 3.6) y espesores deducidos por elipsometría.

La fig. 3.10a muestra el buen acuerdo de las medidas del índice de refracción efectivo por elipsometría cuando se utilizan para modelizar los resultados experimentales de reflectancia, esto es, en el caso de capas de TiO<sub>2</sub> con NPs de Au depositadas sobre Si. Para el caso de la extinción medida en las de TiO<sub>2</sub> con NPs de Au depositadas en vidrio (fig. 3.10b), el acuerdo solo es aceptable (aceptando una cierta inhomogeneidad de las capas) en la muestra con 25 mM de Au(III), mientras que no lo es tanto en la muestra con 75 mM de Au(III), para la que el espectro calculado contiene el mismo doble pico y su valle intermedio sobre ~700 nm del coeficiente de extinción deducido por elipsometría (fig. 3.6b), pero que claramente no se observa en el espectro experimental de extinción de la capa depositada sobre vidrio.

Como ya comentamos en la sección 3.1.2, existen dos características que distinguen esta muestra de las fabricadas con menores concentraciones de Au(III): NPs con formas irregulares y la presencia de NPs pegadas al sustrato (de Si). Tanto en el caso de NPs con formas diversas, donde pueden coexistir varios modos plasmónicos adicionales aparte del dipolar, como el de un acoplamiento electromagnético entre NPs muy cercanas entre sí [24-26] (dado que el factor de llenado aumenta), los espectros de extinción deberían presentar un pico adicional a energías menores. Este hecho sí que podría explicar el ligero corrimiento y ensanchamiento de la LSPR experimental con respecto a la teórica señalada más arriba. Sin embargo, solamente observamos la fenomenología de un pico LSPR adicional en las muestras depositadas sobre Si, tanto en las medidas de reflectancia como elipsométricas sobre las capas depositadas sobre Si, por lo que estaría posiblemente relacionada con un efecto de acoplamiento de un modo plasmónico con un sustrato de índice de refracción muy superior (Si) al que rodea el resto de la superficie de la NP. Según los recientes cálculos de Hutter *et al.* [27], se sugiere la presencia de un *hot-spot*, esto es, una región en el espacio situado entre la NP y el sustrato, donde el campo electromagnético es muy intenso. Sin embargo, es en el trabajo de Tanabe *et al.* [28] donde se nos muestra, de forma experimental y teórica, que para el caso de una NP de Ag sobre una superficie de TiO<sub>2</sub> (el medio circundante es aire) existe una segunda resonancia, al que ellos denominan modo de “intercara” (ver fig. 3.11). A la vista de estas evidencias directas y de la teoría general de Mie (sección 1.1.2) resulta evidente que la longitud de onda a la que ocurre el LSPR es muy sensible

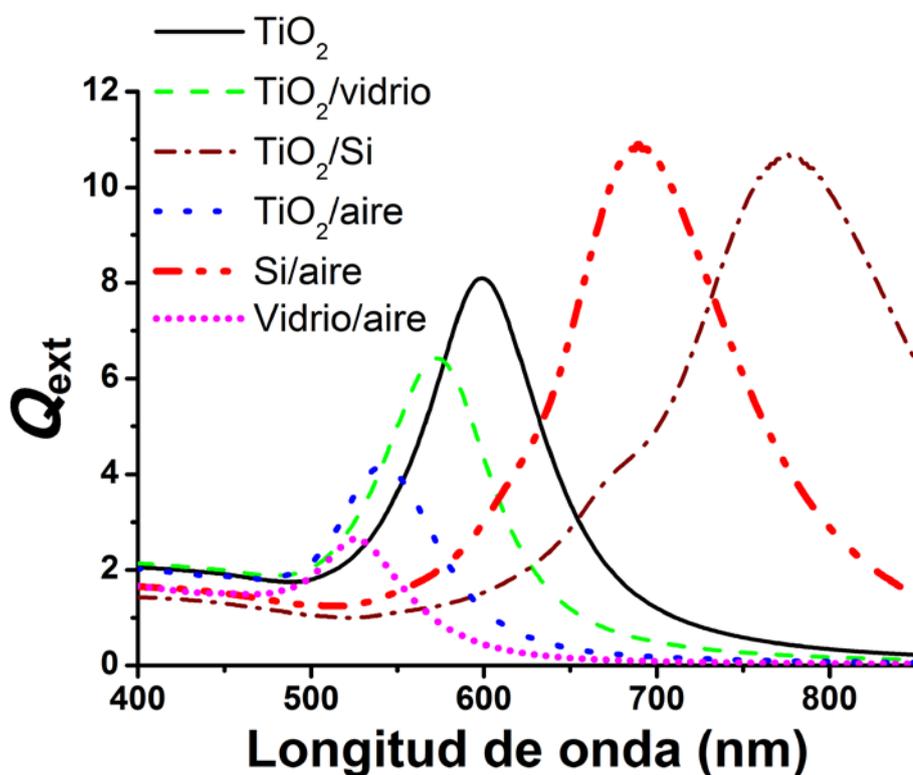
al índice de refracción del medio que le rodea. De esta forma también es posible hacer una estimación de la posición espectral de la resonancia LSPR asociada a las NPs de Au que se forman en las intercaras de nuestra capa (Si/TiO<sub>2</sub>, vidrio/TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/aire), si suponemos que están embebidas en un medio cuya constante dieléctrica tiene un valor igual a la media aritmética de los valores correspondientes a los dos materiales a ambos lados de la intercara, siendo aire ( $\epsilon_{aire} = 1$ ), TiO<sub>2</sub>  $\epsilon_{TiO_2}$  y Si ( $\epsilon_{Si} = 15.51 + 0.19i$  a 604 nm [29]).



**Figura 3.11** a) Espectro experimental de dispersión de una NP de Ag sobre TiO<sub>2</sub> (imagen SEM en el inset) y la correspondiente imagen en campo oscuro (inset). b) Espectro de dispersión calculado y c), d) distribución del campo eléctrico para el modo “total” y el modo “intercara”. Extraído de [28].

Si siguiendo esta aproximación es posible estimar la eficiencia de extinción  $Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs}$ , donde  $Q_{sca}$  y  $Q_{abs}$  son las eficiencias de dispersión y absorción (ec. 1.8), respectivamente, en el marco de la teoría de Mie para una partícula esférica. Los cálculos usando el software “Mielab” [30] se muestran en la fig. 3.12, usando el tamaño de NP promedio medido para la muestra de 75 mM de Au(III). Claramente, la posición del máximo del espectro de absorción para NPs de Au en la intercara TiO<sub>2</sub>/Si es muy diferente de la correspondiente a NPs totalmente embebidas en TiO<sub>2</sub>, existiendo un desplazamiento entre ambas de ~180 nm. Esta aproximación nos explica de forma semi-cuantitativa el segundo máximo de extinción de la fig. 3.6b. La distancia entre dicho pico extra y el medido sobre vidrio (fig. 3.10b, triángulos azules) es de aproximadamente ~150 nm, en buen acuerdo con la estimación discutida. Por lo tanto, una importante contribución a la constante dieléctrica del film debe proceder del

modo plasmónico de las NPs de Au en la intercara  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ . Cuando se considera que las NPs están embebidas en  $\text{TiO}_2/\text{vidrio}$  o  $\text{TiO}_2/\text{aire}$  (NPs en la superficie del film), la posición del pico del LSPR está alrededor de 570 y 540 nm, respectivamente. Experimentalmente, la longitud de onda del LSPR en el espectro de extinción para muestras sobre vidrio esta sobre ~610 nm para ambas muestras de 25 y 75 mM de Au(III), muy cerca del cálculo mostrado en la fig. 3.12. En esta figura se han añadido, además, los casos de Si/aire y vidrio/aire, dado que necesitaremos tener en cuenta este promedio en el caso que tengamos una importante contribución de la porosidad de la capa, sobre todo al estudiar el efecto de un ataque químico posterior (vease el capítulo 5).



**Figura 3.12** Eficiencias de extinción calculadas para una NP de Au esférica de 39 nm de diámetro embebida en diferentes medios homogéneos con una constante dieléctrica igual a la media aritmética entre  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  (línea marrón),  $\text{TiO}_2/\text{vidrio}$  (línea verde), aire/ $\text{TiO}_2$  (línea azul), aire/Si (línea roja) y aire/vidrio (línea magenta) en comparación al caso de la NP totalmente embebida en  $\text{TiO}_2$  (línea negra sólida).

### 3.3 Bibliografía

- [1] Jesús Hernández Saz, Memoria de Máster “*Desarrollo de una metodología para la fabricación mediante haces de iones focalizados de muestras en forma de nanoaguja para tomografía electrónica*”, **2010**, Universidad de Cádiz.
- [2] F. Ay, *Introduction to FIB and sample preparation by FIB*. University of Twente, Netherlands (8/10/2009).
- [3] L. A. Giannuzzi, F. A. Stevie, *Micron* **1999**, *30*, 197.
- [4] R. M. Langford, C. Clinton, *Micron* **2004**, *35*, 607.
- [5] Z. Wang, D. Xia, G. Chen, T. Yang, Y. Chen, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *111*, 313.
- [6] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891.
- [7] B. Himmel, Th. Gerber, H. Burger, *J. Non-Cryst. Solid* **1987**, *91*, 122.
- [8] A. Warshawsky, R. Kalir, A. Deshe, H. Berkovitz, A. Patchornik, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4249.
- [9] T. Sakai, P. Alexandridis, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7766.
- [10] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, **2007** John Wiley & Sons Ltd., Tokyo (Japan).
- [11] Manual de WVASE32 “Guide to using WVASE32” (<http://www.jawoollam.com/>)
- [12] M. Loncaric, J. Sancho-Parramon, H. Zorc, *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 2946.
- [13] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Philadelphia, Pennsylvania: Saunders College), **1976**.
- [14] U. Kreibig, C. von Fragstein, *Z. Phys.* **1969**, *224*, 307.
- [15] U. Kreibig, *Z. Phys.* **1970**, *234*, 307.
- [16] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer), **1995**.
- [17] J. H. Hodak, A. Henglein, G. V. Hartlan, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8613.
- [18] A. Arbouet, C. Voisin, D. Christofilos, P. Langot, N. Del Fatti, F. Valleé, J. Lermé, G. Celep, E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, M. Broyer, M. Maillard, M. P. Pileni, M. Treguer, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 177401.
- [19] G. Ramakrishna, Q. Dai, J. Zou, Q. Huo, T. Goodson III, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1848.

- [20] B. Palpant, B. Prével, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J. L. Vialle, M. Broyer, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 1963.
- [21] S. Palomba, L. Novotny, R. E. Palmer, *Opt. Commun.* **2008**, 281, 480.
- [22] G. C. Lica, B. S. Zelakiewicz, M. Constantinescu, Y. Y. Tong, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 19896.
- [23] J. Zheng, C. Zhang, R. M. Dickson, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 077402.
- [24] R. Abargues, S. Albert, J. L. Valdés, K. Abderrafi, J. P. Martínez-Pastor, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 22204.
- [25] K.-H. Su, Q.-H. Wei, X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith, S. Schultz, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1087.
- [26] P. K. Jain, M. A. El-Sayed, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 487, 153.
- [27] T. Hutter, S. R. Elliott, S. Mahajan, *Nanotechnology* **2013**, 24, 035201.
- [28] I. Tanabe, T. Tatsuma, *Nano Lett.* **2012**, 12, 5418.
- [29] E. D. Palik, (ed) *Handbook of Optical Constants of Solids* (San Diego: Academic Press), **1998**, pag. 529.
- [30] O. Peña, U. Pal, *Comput. Phys. Commun.* **2009**, 180, 2348.



## Capítulo 4

# Fabricación y caracterización estructural y óptica de capas delgadas de TiO<sub>2</sub> con NPs embebidas de Ag

A modo de extensión del método de síntesis descrito en el capítulo anterior, se ha ampliado la metodología para fabricar nanocomposites de TiO<sub>2</sub> con NPs de Ag variando la química del proceso y analizando la morfología resultante, tanto dentro de la capa como en su superficie. Del mismo modo, se ha medido el índice de refracción por elipsometría, así como también sus propiedades ópticas de reflectancia, transmitancia y extinción.

## 4.1 Introducción

Existe cierto interés desde el punto de vista de aplicaciones el disponer de nanocomposites compuestos de NPs de Ag en matrices dieléctricas. Entre estas aplicaciones podemos encontrar la detección de moléculas individuales por medio de SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*) [1-3] donde se pueden alcanzar incrementos en la detección de  $10^6$  veces o incluso más si se trata de NPs próximas entre sí. Además, la plata es un material de menor coste que el oro, aunque también hay que tener en cuenta su alta reactividad y su facilidad para oxidarse, incluso con su mero contacto con el ambiente. Recientemente, se han hecho avances en el campo de la fotocatalisis, siendo también el  $\text{TiO}_2$  uno de los materiales más estudiados [4], y donde su combinación con NPs de Ag ha demostrado ser un material de gran interés y potencial [5-7]. De igual forma, también los nanocomposites de NPs de Ag en  $\text{TiO}_2$  (y también por separado) poseen propiedades antibacterianas [8-12] que son objeto de interés tanto científico como desde el punto de vista de futuras aplicaciones. Existen además aplicaciones en el campo del fotocromismo multicolor [13,14], litografía [15,16], superficies hidrófobas [16], entre otros. Las aplicaciones en conversión fotovoltaica (células solares) gracias al LSPR propia de las NPs metálicas siguen el mismo principio que el expuesto en el capítulo anterior dedicado a los nanocomposites de  $\text{TiO}_2$  con NPs de Au. De lo expuesto aquí, queda clara nuestra motivación en continuar desarrollando nuestro método de síntesis para producir NPs de Ag en una matriz sólida, que sería la titania en nuestro caso, y su posterior caracterización estructural y óptica, tal y como se desarrollará en las siguientes secciones.

## 4.2 Fabricación y morfología de los films

### 4.2.1 Síntesis

El método descrito en el sección 3.1.1 se ha implementado para poder incorporar NPs de Ag en la matriz de  $\text{TiO}_2$ . Los reactivos químicos son los mismos que en el caso del Au, pero sustituyendo el  $\text{HNO}_3$  por hidróxido potásico (KOH, Flucka, >85%, en forma de polvo) y la sal empleada como precursor de las NPs de Ag es nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ , Aldrich), no debiendo usarse agua en ningún momento, ni siquiera la que se encuentra presente como disolvente en los reactivos, preparando una disolución 1 M de

KOH en etanol, con una relación molar final de  $C_2H_5OH/TTIP/KOH=41.25/1/0.03$  para preparar la disolución de TTIP. La preparación del copolímero Pluronic P123 y su mezcla con la disolución de TTIP, así como los pasos de centrifugado y calentamiento de la muestra son idénticos a los de la sección 3.1.1.

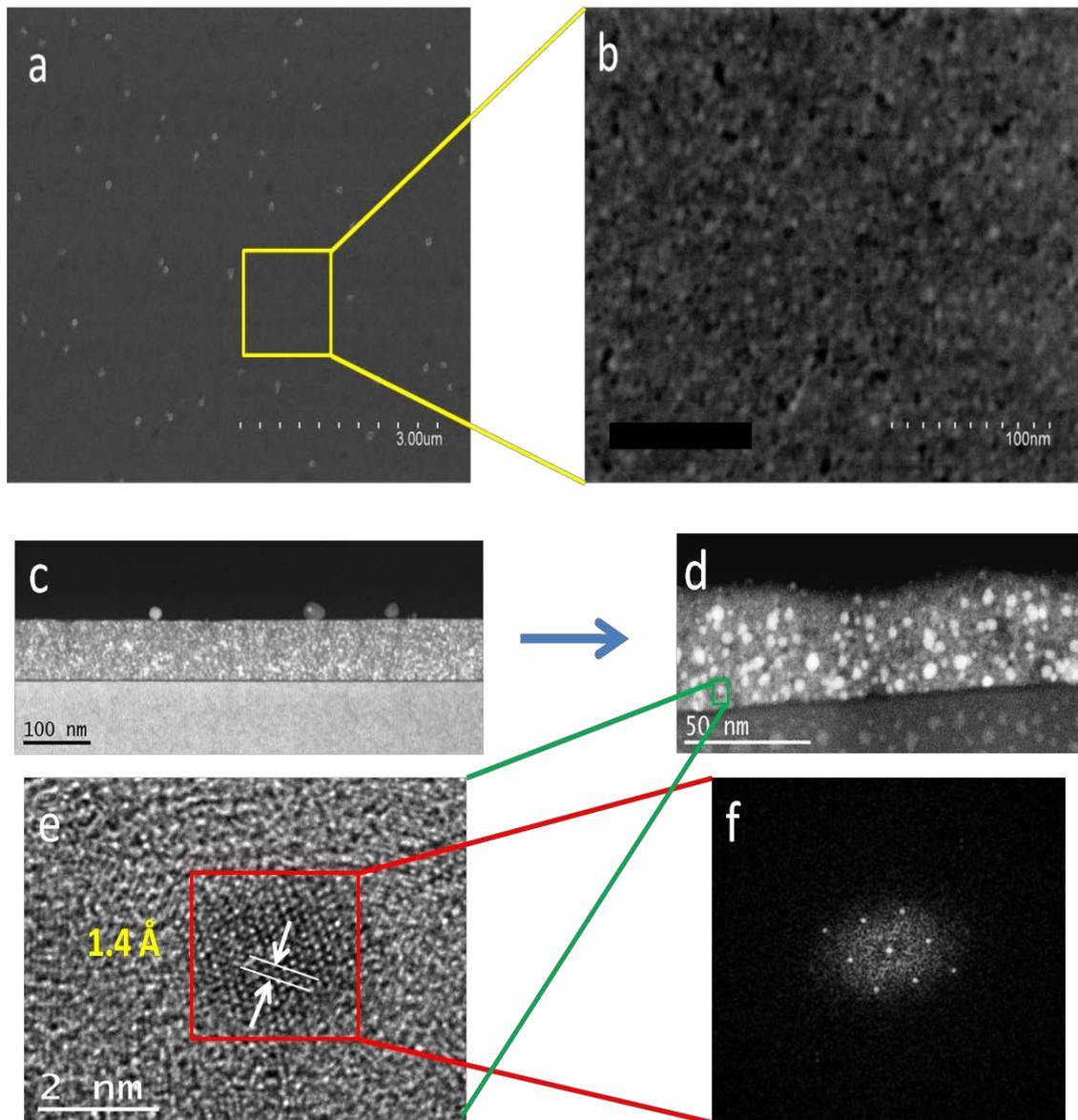
Se ha procedido a estudiar el cambio producido en las muestras para tres concentraciones distintas del precursor de Ag (Ag(I)): 25, 75 y 100 mM.

#### **4.2.2 Caracterización estructural**

A pesar de que el procedimiento de síntesis es similar, las diferencias en los parámetros estructurales son muy significativas. En la Tabla 4.1 y Tabla 4.2 están resumidos los datos extraídos por análisis de las imágenes HAADF-STEM, junto con los análisis de la morfología superficial realizadas por AFM e imágenes superficiales de SEM. Para la preparación de lamelas para su observación por TEM, en este caso se ha utilizado una preparación convencional por ensamblado de “balsas” de la muestra [17] y posterior adelgazamiento mecánico e iónico, pues, a la vista de tener NPs en superficie, esta técnica no dañaría tanto la superficie como podría hacerlo la técnica de FIB. En la fig. 4.1 se puede apreciar un ejemplo de imágenes obtenidas por microscopía electrónica, mientras que en la fig. 4.2 se detallan imágenes AFM con diferentes ampliificaciones. Durante el proceso de adelgazamiento, no siempre es posible que la capa permanezca intacta durante las sucesivas aproximaciones. Esto se aprecia, por ejemplo, entre los paneles c) y d) de la fig. 4.1, donde en d) se ve alguna ondulación en la superficie. Esto no afecta al análisis estadístico de las NPs presentes en la capa.

De forma cualitativa, las principales características morfológicas de estas capas de  $TiO_2$  con NPs de Ag son:

- (i) un espesor de capa independiente de la concentración de Ag(I) utilizado, que se puede variar cambiando la concentración de TTIP o la velocidad de centrifugado.
- (ii) NPs pequeñas (3-4 nm) (Tabla 4.1) dispersadas homogéneamente dentro de la capa (figs. 4.1c-d). Tanto el tamaño como el factor de llenado también permanecen prácticamente constantes con la concentración de Ag(I). En la fig. 4.1e se aprecia una imagen HRTEM de una de estas NPs. De esta misma forma, también se ha determinado que el  $TiO_2$  de estas capas es amorfo.



**Figura 4.1** a) Imagen SEM y b) su amplificación. c) Imagen TEM de una sección transversal de la lamela y d) una imagen por HAADF-STEM. e) HRTEM de una NP de Ag del interior de la capa y f) su espectro FFT (*fast Fourier transform*), indicando una distancia entre planos atómicos [111] de 1.4 Å.

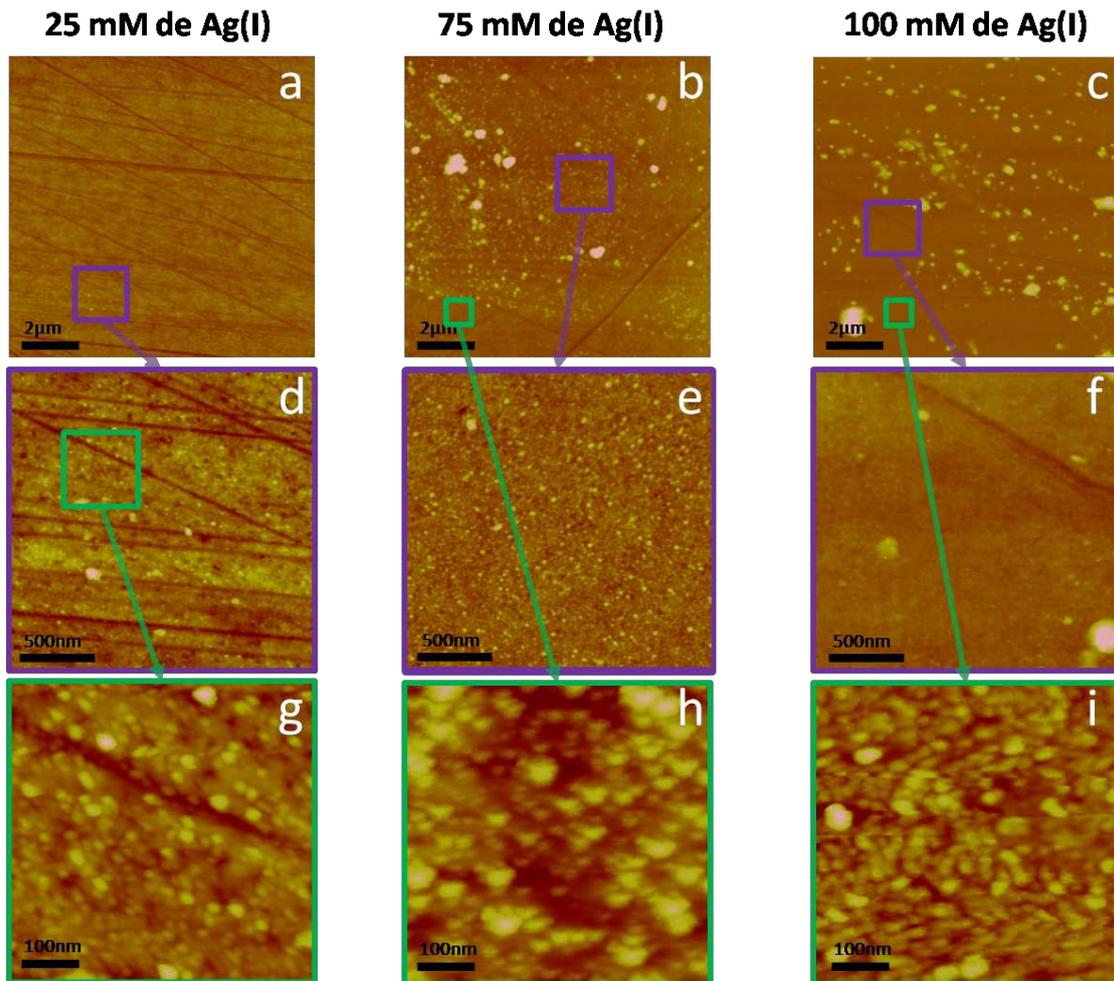
Muestra	Espesor de capa por HAADF-STEM (nm)	Tamaño de NP (nm)	Factor de llenado volumétrico
25 mM Ag(I)	80.0 ± 1.4	3.1 ± 0.9	0.013 ± 0.028
75 mM Ag(I)	79.0 ± 1.6	3.0 ± 0.8	0.012 ± 0.026
100 mM Ag(I)	78.1 ± 5.5	3.3 ± 1.2	0.018 ± 0.048

**Tabla 4.1** Tamaño y factor de llenado de las NPs de Ag localizadas en el interior de los films para las 3 concentraciones de Ag(I) estudiadas. Nota: el error tan alto en el factor de llenado volumétrico es debido a la estimación del valor medio del grosor de la lamela fabricada.

Muestra	Tamaño de la familia NP1 (nm)	Factor de cobertura de la familia NP1	Tamaño de la familia NP2 (nm)	Factor de cobertura de la familia NP2	Tamaño de la familia NP3 (nm)	Factor de cobertura de la familia NP3
25 mM Ag(I)	300 ± 150	0.001 ± 0.001	60 ± 20	0.005 ± 0.003	15 ± 4	0.12 ± 0.07
75 mM Ag(I)	480 ± 100	0.004 ± 0.001	50 ± 20	0.015 ± 0.01	22 ± 8	0.025 ± 0.015
100 mM Ag(I)	480 ± 180	0.010 ± 0.007	130 ± 50	0.040 ± 0.025	22 ± 5	0.030 ± 0.015

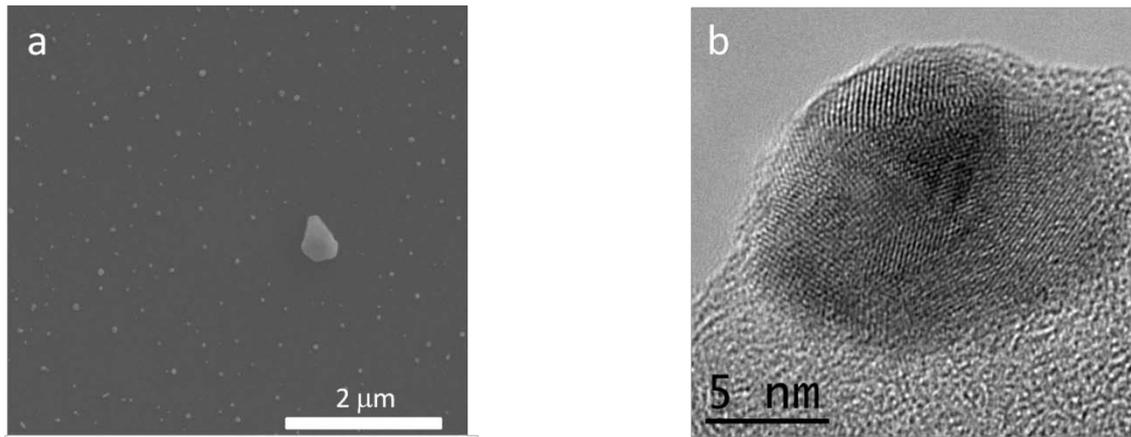
**Tabla 4.2** Tamaño y factor de cobertura de las NPs de Ag dispersadas en la superficie de las capas para las 3 concentraciones de Ag(I) estudiadas. Nota: el factor de cobertura es la fracción de área ocupada por NPs.

- (iii) Se observa una distribución multi-modal de NPs sobre la superficie del a película. Se pueden agrupar hasta 3 tipos distintos de NPs, que llamaremos familias NP1, NP2 y NP3. Esto se observa en la fig. 4.1a y 4.1b, y más ostensiblemente en las imágenes AFM de la fig. 4.2. Sus tamaños y factores de cobertura están resumidos en la Tabla 4.2. Las NPs mas grandes (NP1) poseen tamaños en el rango de 300-500 nm, pero su presencia es muy esporádica (< 1%) en comparación con las otras familias, decreciendo en proporción cuanto menor es la concentración de Ag(I), tal y como se aprecia en los paneles a-c de la fig. 4.2. Descendiendo en tamaño le sigue la familia NP2, con un valor en el rango de 50-60 nm para concentraciones de Ag(I) de 25 y 75 mM, y aumentando hasta 130 nm para el caso de 100 mM. Su factor de cobertura también aumenta con la concentración de Ag(I) utilizada. Finalmente, la familia NP3 corresponde a las NPs más pequeñas, siendo su tamaño de unos 15 nm y el factor de cobertura de un 12% para la concentración de 25 mM de Ag(I). Para 75 y 100 mM de Ag(I) el tamaño aumenta ligeramente (22 nm), al contrario que el factor de cobertura, que disminuye drásticamente hasta 2.5-3 %.
- (iv) La forma de las NPs es esferoidal, excepto para la familia NP1.
- (v) De lo comentado en el apartado (iii), se ha calculado el cociente volumétrico de la plata metálica, Ag(0), que está sobre la superficie del film y la que hay en el interior del film, i.e.  $V_{Ag(0)}(\text{superficie})/V_{Ag(0)}(\text{capa})$ , resultando en un factor de 6, 8 y 18 para las concentraciones de 25, 75 y 100 mM de Ag(I), respectivamente.



**Figura 4.2** (a)-(i) Imágenes AFM a diferentes escalas para las 3 concentraciones de Ag(I) estudiadas (cada columna).

A tenor de estas características, es probable que durante la síntesis de estas NPs tenga lugar un proceso de “Ostwald ripening” en la superficie de estas capas. Así, es posible pensar que durante el paso de centrifugado del precursor de la plata los iones penetren en el entramado del gel formado por el precursor de TTIP. Durante el proceso de calentamiento final de la película centrifugada, el Ag(0) sería segregado al exterior durante la nucleación de las NPs conformando las tres familias de NPs, en particular las más grandes (NP1 y, en parte, NP2) al incrementarse la concentración de Ag(I) (75 y 100 mM) en detrimento de las más pequeñas (NP3), tal y como reflejan la fig. 4.2 y la tabla resumen 4.2 de los factores de cobertura. Por último, también hay que señalar que es muy probable que las familias NP3 y NP2 no estén al aire, si no recubiertas de una capa fina de TiO<sub>2</sub>, como se parece apreciarse en la foto de la fig. 4.3b.



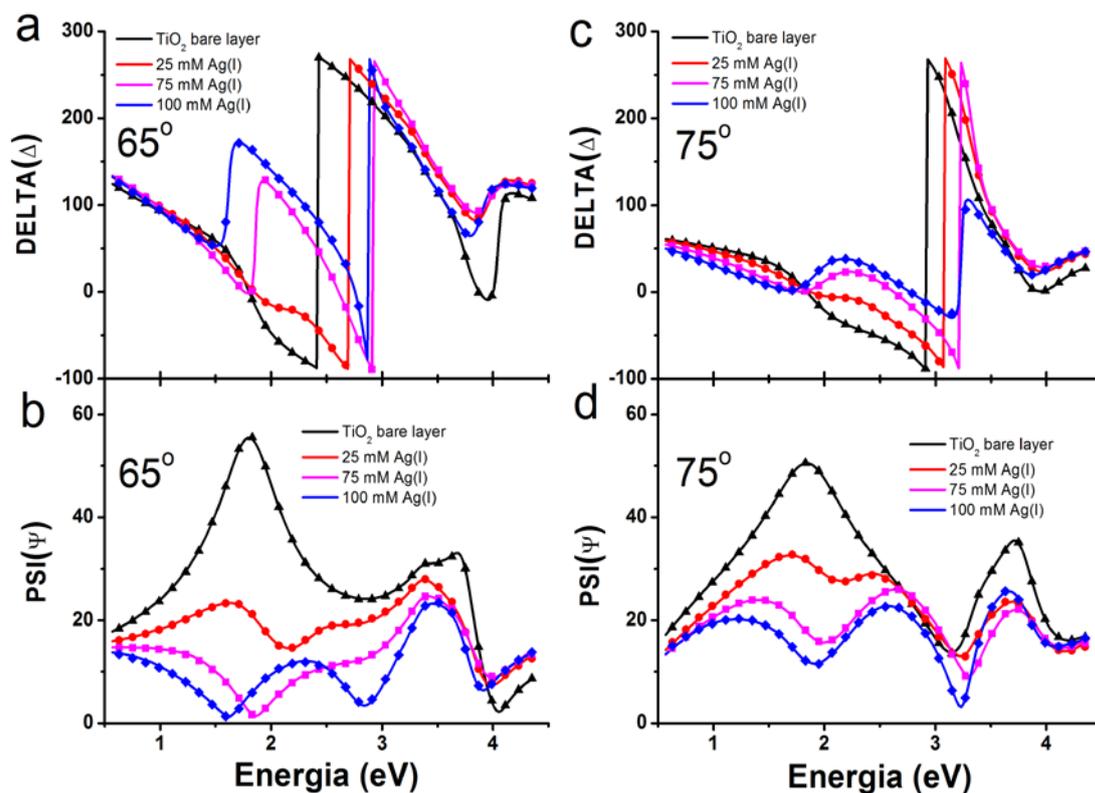
**Figura 4.3**(a) Imagen de superficie por SEM de una muestra de 75 mM de Ag(I) y (b) TEM de sección transversal de una NP de la familia NP3 de esta misma muestra, donde se aprecian diferentes orientaciones de los planos cristalográficos (*twin planes*).

La síntesis de NPs de Ag en estas capas mediante el uso de una especie básica como es el KOH (en contraposición con el uso de un ácido para la síntesis de NPs de Au descrita en el capítulo 3) se puede relacionar con la absorción catiónica de los iones  $\text{Ag}^+$ , pues el punto isoeléctrico del  $\text{TiO}_2$  es  $\sim 6$  [18]. Esto quiere decir que una solución de titania con  $\text{pH} < 6$  contiene, en su mayor parte, radicales de superficie del tipo  $-\text{OH}_2^+$ , mientras que si tenemos un  $\text{pH} > 6$  abundarían las especies superficiales  $-\text{O}^-$ . En este último caso, la presencia de cargas negativas facilita la incorporación de los iones Ag positivos dentro de la matriz al gotear y centrifugar el nitrato de plata. El agua necesaria para la hidrólisis del  $\text{TiO}_2$  (y así formar la matriz sólida) se cree que proviene del vapor de agua ambiental. En cuanto al gran tamaño de las NPs en la superficie es interesante el ejemplo expuesto en [19], donde la energía de solvatación para agrupaciones de átomos (clusters), parece más favorable en el exterior de la capa que dentro de ella, incluyéndose los posibles poros.

## 4.3 Propiedades ópticas

### 4.3.1 Resultados

De forma similar a como se procedió en la sección anterior respecto a las capas de  $\text{TiO}_2$  conteniendo NPs de Au, se han realizado medidas de elipsometría y comparado con las disponibles para la capa de  $\text{TiO}_2$  pura. Los resultados para las tres películas con diferentes concentraciones de Ag(I) se recogen en la fig. 4.4.



**Figura 4.4** a[c] y b[d] representan los parámetros elipsométricos  $\Delta(\lambda)$  y  $\Psi(\lambda)$ , respectivamente, para luz incidente con ángulo de  $65^\circ$  [ $75^\circ$ ] para capas delgadas de  $\text{TiO}_2$  (triángulo negro) y con concentraciones de 25 mM (círculo rojo) y 75 mM (cuadrado magenta) y 100 mM (rombos azules) de  $\text{Ag(I)}$  sobre Si. Los puntos sólidos representan los datos experimentales y las líneas son el ajuste con el correspondiente modelo óptico.

Pese a la aparente formación de una doble capa, formada por la matriz de  $\text{TiO}_2$  y una capa de NPs de Ag en su superficie, el modelo con que han sido ajustados de forma satisfactoria los datos experimentales representados en la fig. 4.4 ha consistido en una única capa de material masivo con un cierto grado de rugosidad superficial. Si se incluye una segunda capa el ajuste no cambia ostensiblemente. Los espesores obtenidos de este ajuste son de  $85.2 \pm 0.8$  nm,  $84.5 \pm 1.9$  nm y  $90.4 \pm 5.4$  nm para las capas de  $\text{TiO}_2$  con 25, 75 y 100 mM de  $\text{Ag(I)}$ , respectivamente. El error absoluto de los espesores corresponde a la anchura promedio de la capa de rugosidad superficial, que resulta ser del orden del radio de las NPs más grandes (NP1) de la superficie multiplicado por su factor de cobertura. De ahí que la rugosidad sea mayor al aumentar la concentración de  $\text{Ag(I)}$  con la que se fabrica la película, cuyo parámetro determina el factor de cobertura de la familia NP1.

El índice de refracción efectivo y el coeficiente de extinción deducido de las curvas de elipsometría anteriores se muestran en la fig. 4.5. El aumento de ambas constantes ópticas se correlaciona con el incremento de la concentración de  $\text{Ag(I)}$ .

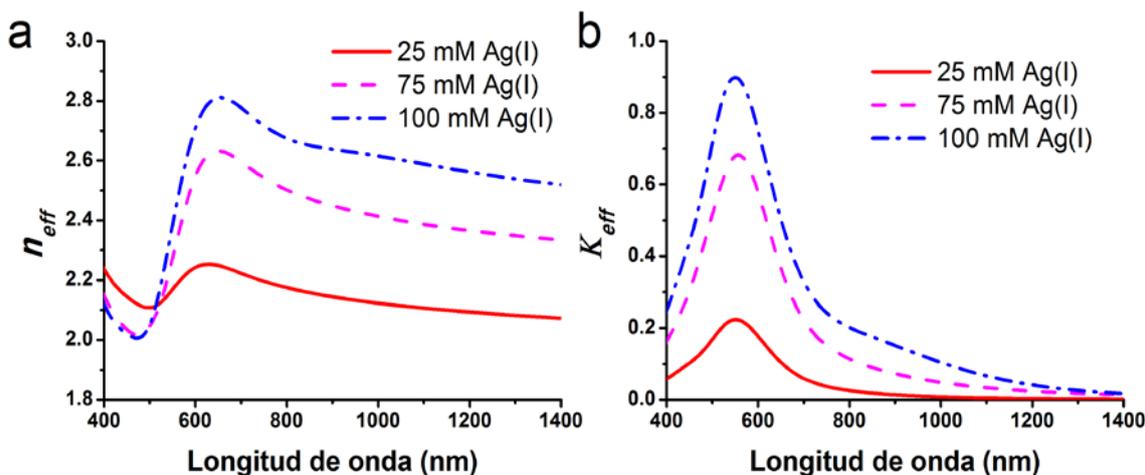


Figura 4.5 a) Parte real y b) parte imaginaria del índice de refracción efectivo para las distintas capas estudiados.

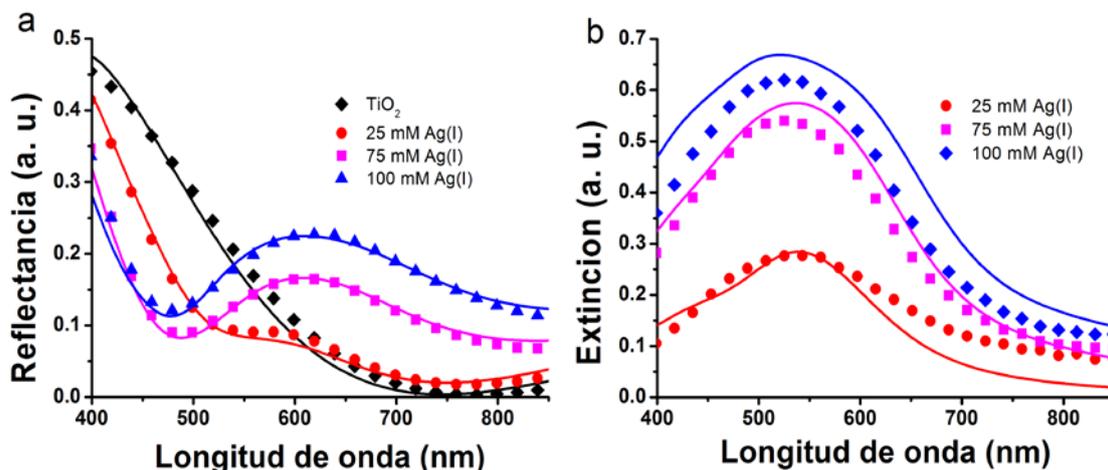


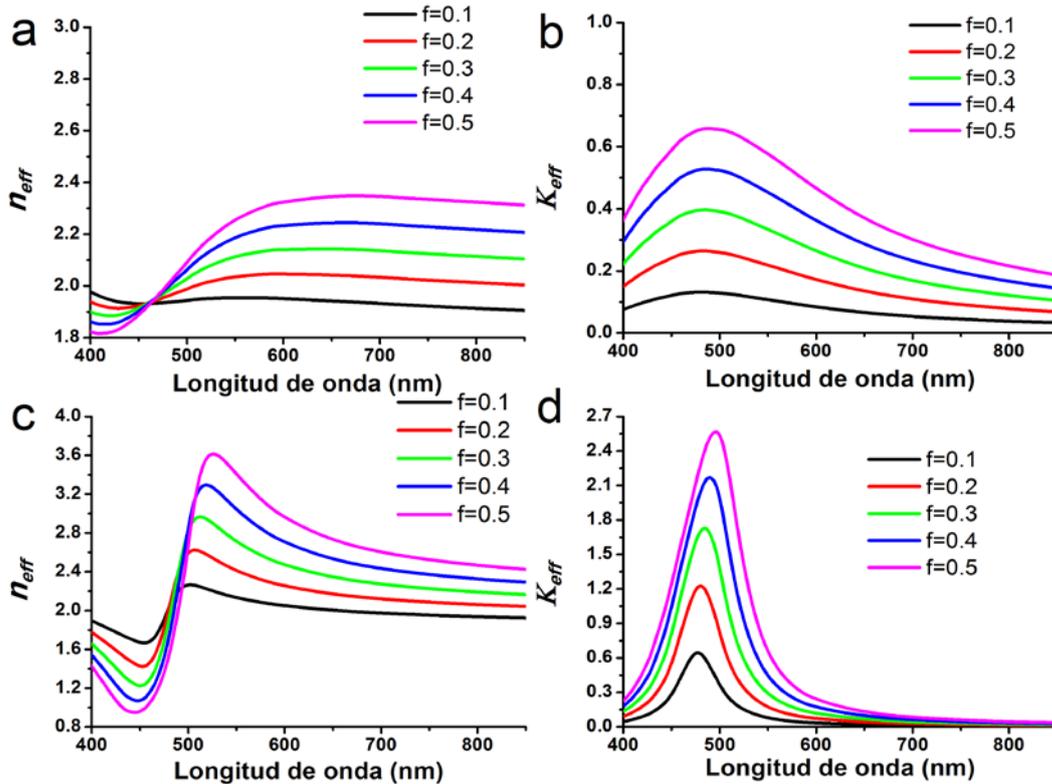
Figura 4.6 Espectros experimentales de a) reflectancia y b) extinción para películas de TiO<sub>2</sub> (rombos negros) y TiO<sub>2</sub> con 25 (círculos rojos), 75 (cuadrados magenta) y 100 mM (triángulos azules) de Ag(I). Las líneas sólidas (del mismo color) corresponden a los cálculos realizados con las constantes  $n_{eff}$  y  $\kappa_{eff}$  de la fig. 4.5 y los espesores.

Una vez conocido el índice de refracción, es posible calcular la reflectancia a través de las ecuaciones de Fresnel y la absorbancia usando la ec. 3.1 valiéndose para ello de los valores  $n_{eff}$  y  $\kappa_{eff}$  (fig. 4.5), además de los espesores deducidos experimentalmente. El acuerdo es muy bueno, como se aprecia en la fig. 4.6a, y se reproduce el cambio producido en la reflectancia con respecto a la obtenida para la capa de TiO<sub>2</sub> debido a la resonancia plasmónica de las NPs de Ag (fig. 4.6b).

### 4.3.2 Discusión

De forma similar a como se vio en el capítulo 3 para el caso de las NPs de Au, las constantes ópticas también se pueden estimar haciendo uso de la teoría de Maxwell-Garnett (ec. 1.18) y la función dieléctrica de las NPs de Ag (ec. 1.14). Esta estimación

nos va a servir para conocer qué familia o familias de NPs tienen una contribución más relevante en las constantes ópticas efectivas. En la fig. 4.7 se han calculado  $n_{eff}$  y  $\kappa_{eff}$  considerando una capa de  $TiO_2$  conteniendo en volumen NPs de 3 (figs. 4.7a-b) y 30 nm (figs. 4.7c-d) de diámetro en función del factor de llenado. A la vista de la fig. 1.5 en el capítulo 1, estas dos situaciones son muy distintas, pues en el primer caso podemos ya tener efectos de confinamiento cuántico (dado el pequeño tamaño).

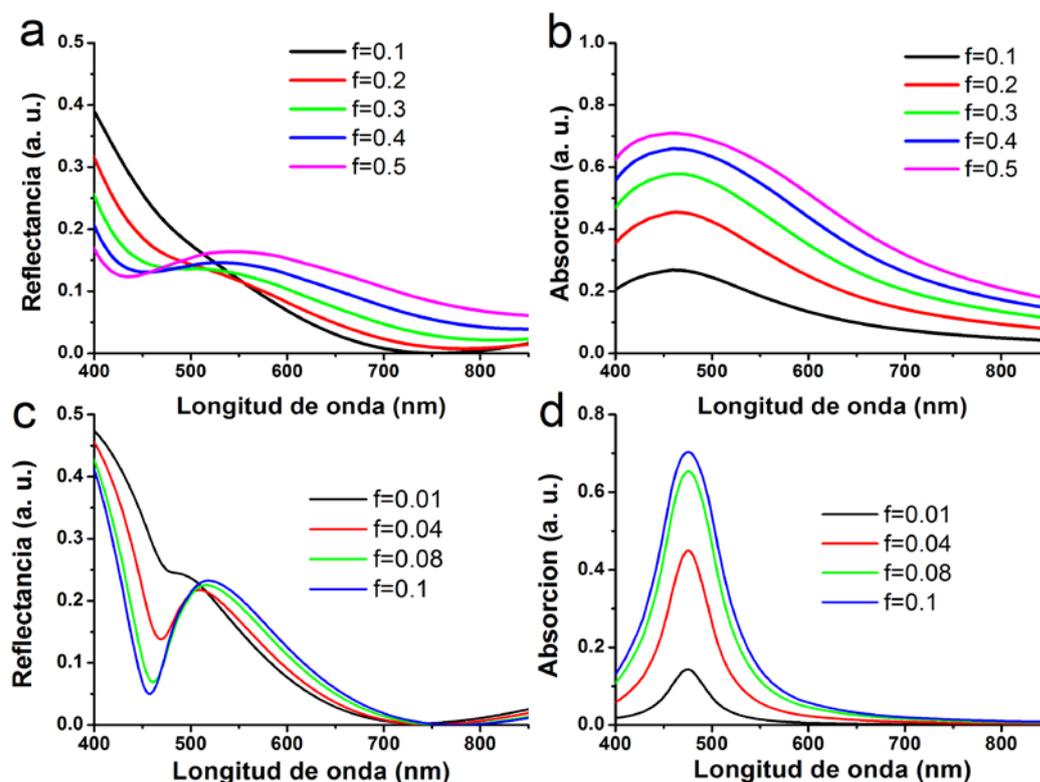


**Figura 4.7** a),c) Parte real y b),d) parte imaginaria del índice de refracción efectivo calculados para un tamaño de NP de a), b) 3 nm y c), d) 30 nm. Se supone que las NPs están embebidas completamente en  $TiO_2$ .

Usando ahora las ecuaciones de Fresnel, con los parámetros de índice de refracción efectivos  $n_{eff}$  y  $\kappa_{eff}$  mostrados en la fig. 4.7, podemos calcular la reflectancia y la extinción con las estas constantes ópticas en función del factor de llenado, que se muestran en la fig. 4.8 para películas de 100 nm de espesor.

A primera vista, de los resultados experimentales de  $\kappa_{eff}$  (fig. 4.5b) y de la distribución de NPs medida en las películas (tablas 4.1 y 4.2), es obvio que, al aumentar la concentración de Ag(I) en la fabricación,  $\kappa_{eff}$  aumenta debido a la contribución de las NPs superficiales (familias NP1, NP2 y NP3). Las NPs en el interior de la capa no juegan un papel importante en las propiedades ópticas, dado su bajo factor de llenado

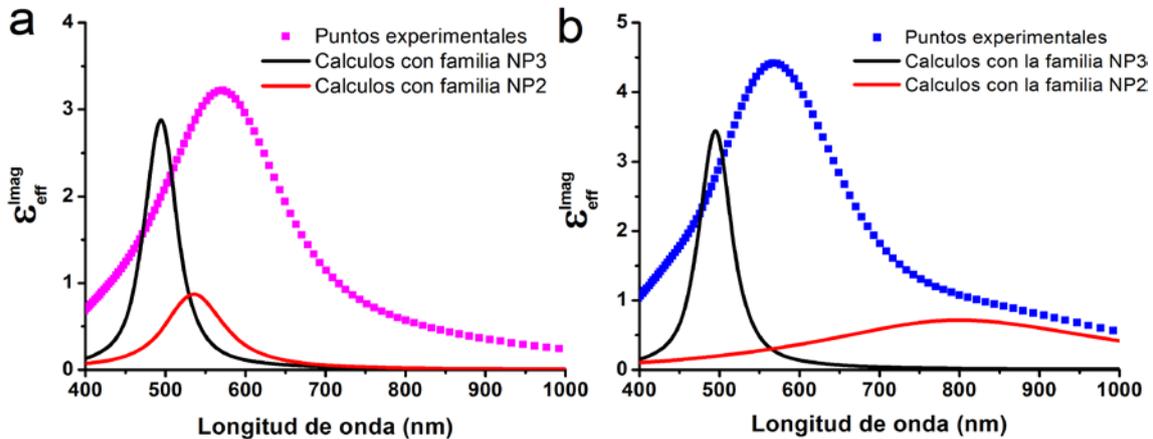
(~2%) y su menor tamaño. También observamos cómo las anchuras de  $\kappa_{eff}$  experimentales son más estrechas que la calculada para NPs con  $D = 3$  nm (fig. 4.7b), estando más en consonancia con los cálculos para las NPs de mayor tamaño (fig. 4.7d).



**Figura 4.8** Espectros de a), c) reflectancia y b), d) absorbancia calculados para varios factores de llenado de NPs de Ag de a), b) 3 nm y c), d) 30 nm de diámetro. El espesor para todos los films es de 100 nm.

Por otra parte, los cálculos realizados para la reflectancia y la absorbancia con partículas grandes y pequeñas dentro de la capa de  $\text{TiO}_2$  no dan un buen acuerdo con los espectros experimentales, si atendemos a los valores absolutos de intensidad, y atendiendo, claro está, al rango de factores de llenado experimentales. Esto resulta de la limitación que presenta la teoría de Maxwell-Garnett cuando estamos fuera del caso cuasiestático, es decir, tenemos NPs de gran tamaño, como ya vimos en la sección 1.1.4.1. A modo de ejemplo, calculemos la parte imaginaria de la función dieléctrica siguiendo el modelo propuesto por Doyle (ec. 1.26) y comparemos con el valor experimental para las capas de  $\text{TiO}_2$  con NPs preparadas con 75 y 100 mM de  $\text{Ag(I)}$ , usando los tamaños y factores de llenado de la Tabla 4.2, tal y como se recoge en la fig. 4.9. Dada la complicada estructura morfológica que presentan estas NPs (polidispersividad en tamaños y formas) no es posible una comparación exhaustiva de los espectros experimentales con la teoría, por lo que los cálculos presentados han de

servir solo a modo explicativo de las tendencias observadas al variar el factor de llenado, tamaño de NPs, etc. En los cálculos también se han supuesto que todas las NPs están rodeadas de  $\text{TiO}_2$ , pese a que se encuentran en la superficie de la capa, pues considerarlas supondría un modelo mucho más complicado.



**Figura 4.9** Espectro de la parte imaginaria de la función dieléctrica de la muestra de a) 75 mM y b) 100 mM de Ag(I) (cuadrados magenta y azules, respectivamente) y los cálculos realizados teniendo en cuenta el diámetro y densidad de NPs de Ag superficiales (familia NP3: línea negra; familia NP2: línea roja).

La contribución de la familia NP1 es muy pequeña, dada su baja densidad y su gran tamaño. De forma similar, la contribución de las NPs de 3 nm en el interior de la capa también resulta despreciable, por lo que las contribuciones esperadas más importantes van a ser las debidas a las familias NP2 (50 y 130 nm para 75 y 100 mM, respectivamente) y NP3 (22 nm), que son las incluidas en la fig. 4.9. Observamos que existe un corrimiento hacia el rojo y una anchura mayor en los espectros experimentales con respecto a las estimaciones teóricas con ambas familias de NPs. La mayor anchura experimental puede ser debido a la gran dispersión de tamaños de las NPs que tenemos (en superficie). Evidentemente, no podemos simular el espectro experimental con sólo los dos tamaños de NPs (los promedios medidos en las capas preparadas) representados en la fig. 4.9, sino que habría que tener en cuenta la convolución con la distribución real de tamaños para ambas familias NP2 y NP3. Por otra parte, hay que destacar que la contribución de la familia NP2 se hace evidente en la zona de longitudes de onda largas del el coeficiente de extinción medido en la capa de  $\text{TiO}_2$  preparada con 100 mM de Ag(I) (fig. 4.9b) debido al mayor tamaño de las NPs de la familia NP2 y mayor factor de cobertura, en comparación al caso de 75 mM (fig. 4.9a). La presencia de NPs de tipo esférico también podría contribuir al incremento de la anchura del coeficiente de extinción, además de a su desplazamiento hacia el rojo [20].

En las refs. [21,15] pueden observarse ejemplos de espectros de absorbancia similares para nanocomposites de NPs de Ag en matrices de TiO<sub>2</sub> en cuanto a anchura y posición espectrales. En el caso del trabajo de Awazu *et al.* se obtienen NPs de gran tamaño (~30-100 nm) y el espectro de absorbancia tiene un máximo sobre ~530 nm (destacando que los autores presuponen la ausencia de las NPs en el film). Martínez *et al.* obtienen espectros de anchura similar, situados sobre ~490-500 nm, pero con NPs de ~10 nm, y con valores del factor de llenado cada vez mayores apenas hay desplazamiento hacia el rojo de los espectros de absorbancia. En la ref. [22], donde se consigue NPs de Ag de ~5 nm de tamaño, su espectro de absorbancia también se sitúa en el mismo rango espectral.

## 4.4 Bibliografía

- [1] M. Fan, G. F. S. Andrade, A. G. Brolo, *Anal. Chim. Acta* **2011**, 693, 7.
- [2] D. Pristinski, S. Tan, M. Erol, H. Du, S. Sukhishvili, *J. Raman Spectrosc.* **2006**, 37, 762.
- [3] P. J. Moyer, J. Schmidt, L. M. Eng, A. J. Meixner, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5409.
- [4] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* **2000**, 1, 1.
- [5] I. Paramasivam, J. M. Macak, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 71.
- [6] P. D. Cozzoli, E. Fanizza, R. Comparelli, M. L. Curri, A. Agostiano, D. Laub, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 9623.
- [7] L. Zhang, J. C. Yu, H. Y. Yip, Q. Li, K. W. Kwong, A.-W. Xu, P. K. Wong, *Langmuir* **2003**, 19, 10372.
- [8] H. Zhang, G. Chen, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 2905.
- [9] J. Thiel, L. Pakstis, S. Buzby, M. Raffi, C. Ni, D. J. Pochan, S. I. Shah, *Small* **2007**, 3, 799.
- [10] G. Fu, P. S. Vary, C.-T. Lin, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 8889.
- [11] G. Fuertes, O. L. Sánchez-Muñoz, E. Pedrueza, K. Abderrafi, J. Salgado, E. Jiménez, *Langmuir* **2011**, 27, 2826.
- [12] J. S. Kim, E. Kuk, K. N. Yu, J.-H. Kim, S. J. Park, H. J. Lee, S. H. Kim, Y. K. Park, Y. H. Park, C.-Y. Hwang, Y.-K. Kim, Y.-S. Lee, D. H. Jeong, M.-H. Cho, *Nanomed.-Nanotechnol. Biol. Med.* **2007**, 3, 95.

- [13] Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi, C. Niwa, Y. Kubota, A. Fujishima, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 29.
- [14] K. Naoi, Y. Ohko, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3664.
- [15] E. D. Martínez, M. G. Bellino, G. J. A. A. Soler-Illia, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 746.
- [16] Y. Tian, H. Notsu, T. Tatsuma, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 598.
- [17] David Sales Lériða, Tesis Doctoral “*Diseño de la nanoestructura de materiales semiconductores autoensamblados de InAs crecidos mediante epitaxia de haces moleculares*”, **2008**, Universidad de Cádiz.
- [18] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7634.
- [19] G. V. Krylova, Y. I. Gnatyuk, N. P. Smirnova, A. M. Eremenko, V. M. Gun’ko, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *50*, 216.
- [20] E. Thouti, N. Chander, V. Dutta, V. K. Komarala, *J. Opt.* **2013**, *15*, 035005.
- [21] K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1676.
- [22] J. Yu, J. Xiong, B. Cheng, S. Liu, *Appl. Catal. B-Environ.* **2005**, *60*, 211.



## Capítulo 5

# Formación y caracterización estructural y óptica de capas porosas plasmónicas: antireflectancia y sensado químico

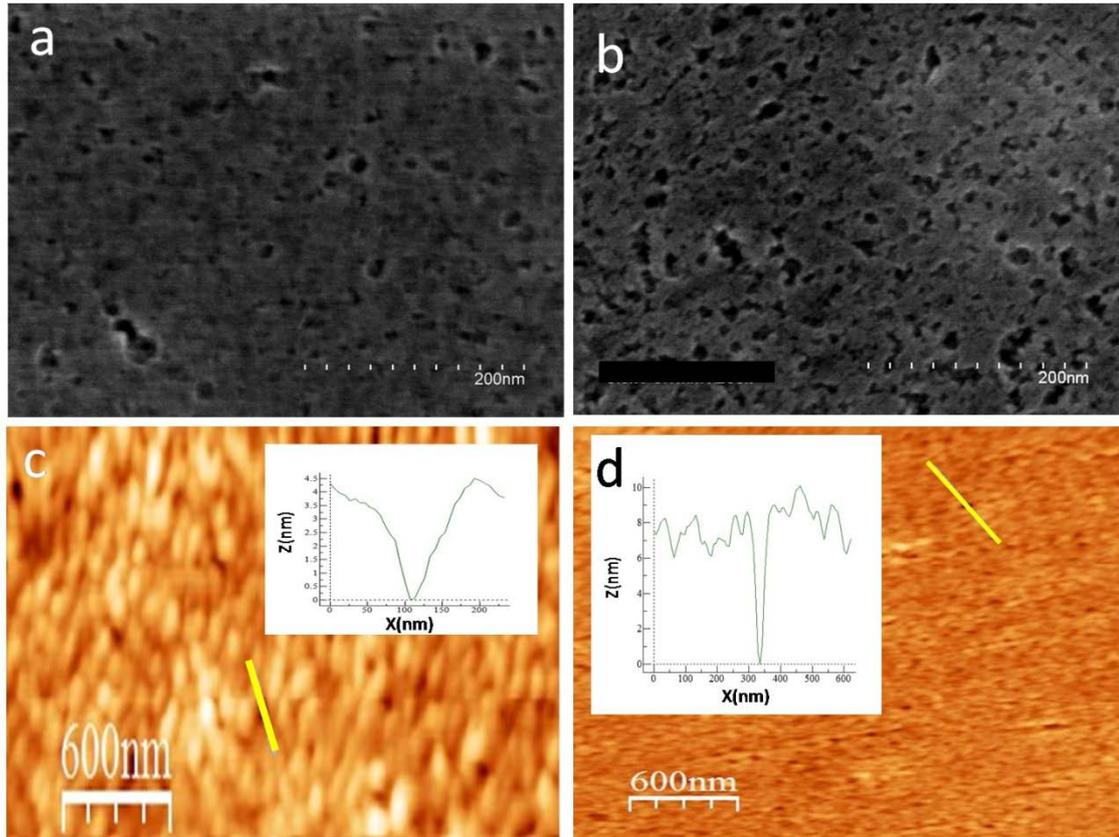
Se describirá en este capítulo la formación de una estructura porosa mediante un ataque químico por HF sobre las capas plasmónicas descritas en los capítulos 3 y 4, así como sobre su caracterización morfológico-estructural y óptica. También se analizará su uso potencial como capas antireflectantes y para sensado químico.

## 5.1 Estructura porosa mediante ataque químico

Las capas antireflectantes son la piedra angular en muchas aplicaciones optoelectrónicas, donde es necesario que la luz transmitida sea máxima para aumentar la eficiencia externa de la conversión energética, sobretodo si se trata de aplicaciones fotovoltaicas. En particular, se han hecho avances sobre el Si poroso para incrementar la eficiencia en células solares basadas en Si [1-3] y también en la nanoestructuración de la superficie de dispositivos de Si, incrementando la porosidad y/o la rugosidad, en lo que se dado en denominarse “*black silicon*” [4,5]. Asimismo, mediante capas dieléctricas delgadas se ha intentado reducir la reflectancia mediante interferencia óptica [6-9], o bien nanoestructurando algunas de las capas, pudiéndose crear nanorods [10,11] o una capa nanoporosa [12-14]. La necesidad de fabricar dos o más películas y el cuidadoso control que se requiere para fijar sus valores de índice de refracción y espesor (involucrando costosos métodos de fabricación) durante la fabricación de un sistema antireflectante limita su uso en la producción en masa de bajo coste de células solares, haciendo ideal el encontrar un sistema de capa única con una zona de reflectancia mínima en un amplio rango del espectro.

Describimos ahora un procedimiento químico con el cual generamos una matriz porosa en las capas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con NPs de Au y Ag descritos anteriormente. El proceso consiste en sumergir la muestra en una disolución acuosa al 0.2% de ácido fluorhídrico (HF, Fluka, 40% disolución acuosa) calentada al baño-maría a  $40^\circ\text{C}$  con agitación suave (disolución HF). Pasado un tiempo determinado, se saca la muestra y se lava con agua desionizada para limpiar los restos de ácido y evitar que este siga atacando la muestra. Las condiciones particulares para dicho ataque se deben mantener para asegurar un buen control del tiempo de ataque, pues es crítico para obtener diferentes propiedades, como se verá más adelante. Hay que destacar, que dada la debilidad del ataque y el poco tiempo de inmersión al que se someten las muestras, el vidrio no ve alteradas sus propiedades ópticas.

En la fig. 5.1a se puede ver una imagen SEM planar-view de una capa de  $\text{TiO}_2$  antes de sumergirse en la disolución de HF. A continuación, en la fig. 5.1b, vemos la misma capa después de sumergir la muestra en la disolución HF durante 1 minuto.

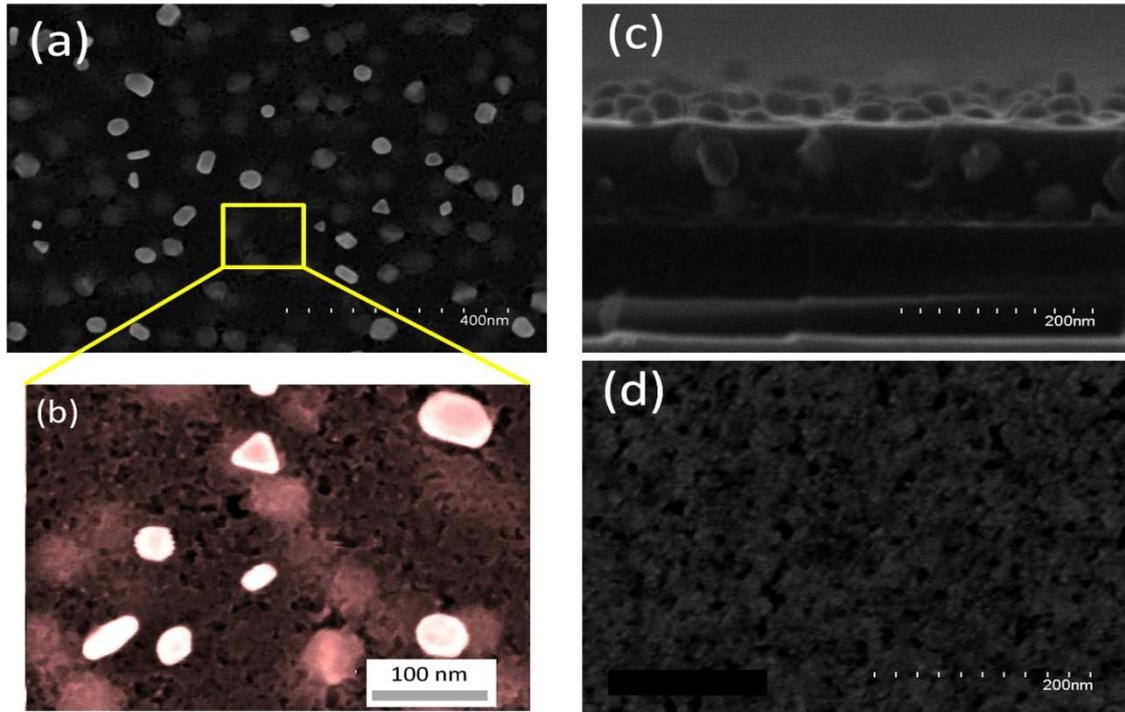


**Figura 5.1** a) Imagen SEM de vista frontal de una capa de  $\text{TiO}_2$ , b) la misma capa después de sumergirla en la disolución HF durante 1 minuto; c) y d) son las imágenes por AFM correspondientes a los mismos casos.

En la fig. 5.1a se observa una distribución homogénea de poros en la superficie con un tamaño y forma irregulares debido a la utilización del Pluronic P123 [15]. En la correspondiente imagen de AFM en la fig. 5.1c, se aprecia una distribución de rugosidad (alrededor de 2 nm) y, observando el perfil insertado correspondiente, la profundidad de los poros sería de  $\sim 4$  nm. Hay que tener en cuenta que estos son los poros superficiales, es decir, abiertos, y que en la capa existen otros poros que están cerrados. Sin embargo, se observa en la imagen de la fig. 5.1b que la densidad de poros es algo mayor que en la película sin atacar. Es razonable pensar que el ácido habrá aumentado el tamaño de los poros ya existentes, “excavando” hacia el interior de la capa, además de generar nuevos poros más pequeños. En la correspondiente imagen de AFM (fig. 5.1d) se observa que la superficie es más homogénea, pero aparecen diversos puntos “negros”, correspondientes a los poros, algunos de ellos con profundidades de entre 8 y 10 nm (véase el perfil de la superficie en el inset).

Cuando se aplica el procesamiento químico con HF a las capas de  $\text{TiO}_2$  conteniendo NPs de Au y Ag, se obtienen imágenes como las representadas en la fig. 5.2. La

principal característica es igualmente la formación de poros en la matriz de  $\text{TiO}_2$ , pero esto trae como consecuencia que las NPs de Au cerca de la superficie queden semidescubiertas, pero todavía adheridas a la capa.



**Figura 5.2** a) Imagen SEM frontal, b) una ampliación y c) SEM transversal de una muestra de  $\text{TiO}_2$  con NPs de Au (75 mM de Au(III)); d) imagen SEM frontal de una capa de  $\text{TiO}_2$  con NPs de Ag (100 mM de Ag(I)).

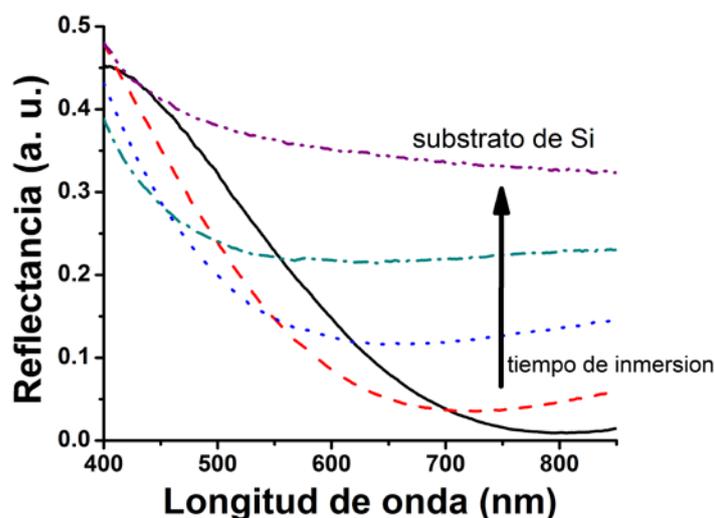
En la fig. 5.2a se aprecia una cantidad considerable de NPs en superficie, siendo éstas, probablemente, las que antes se encontraban más cerca de la superficie. En una imagen SEM más ampliada (fig. 5.2b) puede observarse como el ataque del ácido gradualmente deja las NPs al descubierto mientras va generando más poros y profundizando en los ya existentes. Asimismo, en la imagen SEM de sección transversal (fig. 5.2c) se observa que las NPs que quedan en superficie están parcialmente enterradas, todavía adheridas a la superficie de la película. En el caso de las capas de  $\text{TiO}_2$  con NPs de Ag, el efecto de generación de poros es similar, como se aprecia en la fig. 5.2d, donde se ven pequeños puntos brillantes que, por tamaño ( $\sim 5$  nm o menos), corresponderían a las que están dentro de la capa. Sin embargo, muchas NPs que antes del ataque con HF se encontraban en la superficie (sobre todo familias NP1 y NP2), después de sumergir la muestra en la disolución HF ya no se encuentran, por lo que se puede suponer que han sido eliminadas en el proceso.

Hay que destacar un último aspecto muy importante: el espesor “nominal” de la película no resulta sensiblemente alterado durante un determinado periodo de tiempo de ataque con la disolución HF.

## 5.2 Propiedades ópticas de capas con NPs de Au tras el ataque con HF

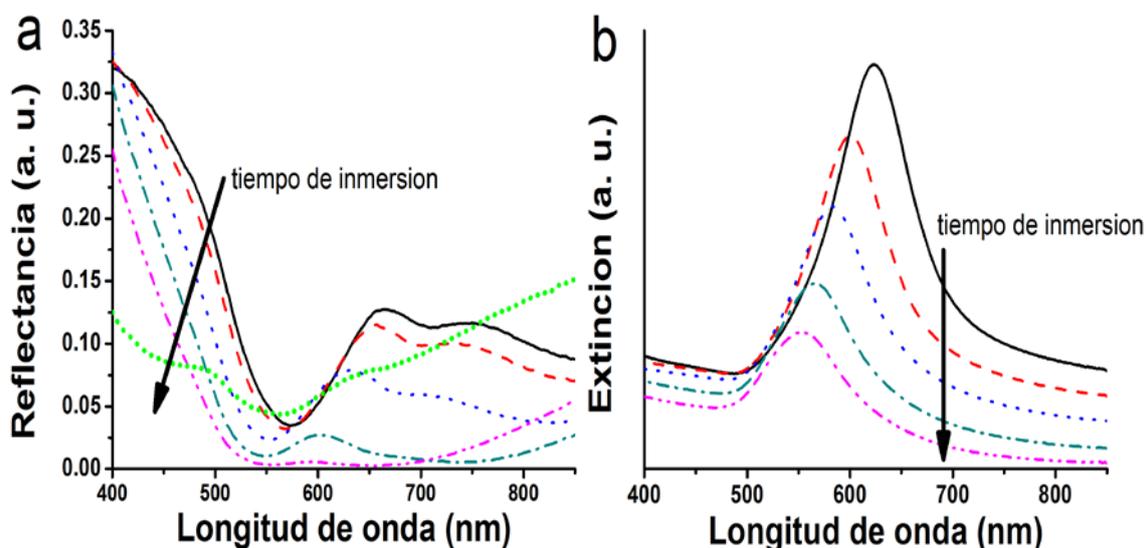
En esta sección vamos a estudiar los efectos que provoca la presencia de la estructura porosa descrita en el apartado anterior sobre las propiedades ópticas de las capas plasmónicas resultantes.

En la fig. 5.3 puede observarse el efecto que tiene la disolución HF, a diferentes tiempos de inmersión, sobre una capa de  $\text{TiO}_2$  sin NPs de Au sobre un substrato de Si. A medida que aumenta el tiempo de inmersión, la reflectancia aumenta de forma gradual y se desplaza su mínimo hacia el visible, desde los 800 nm para el caso de la capa sin ataque HF. Esto, como ya advertimos en el apartado anterior, no es debido a una disminución del espesor de la capa, que permanece relativamente constante (el ácido fluorhídrico realiza una “limpieza” de su superficie, apreciable en la imagen 5.1d) durante buena parte del tiempo de ataque, hasta que después de tiempos muy largos la película termina por desaparecer por completo, produciendo que la reflectancia tienda a los valores medidos para substrato de Si (línea magenta en la fig. 5.3).



**Figura 5.3** Reflectancia de una capa de  $\text{TiO}_2$  para sucesivos tiempos de inmersión en la disolución HF. Por comparación, se muestra la medida del substrato de Si (línea magenta).

La explicación más razonable, partiendo de la estructura superficial y de estas medidas, se basa en una disminución del índice de refracción del  $\text{TiO}_2$  de la capa (matriz que rodea las NPs en los nanocomposites). Veamos ahora cuál es el efecto del ataque con la disolución HF en las propiedades ópticas de las capas con NPs de Au. Al contrario de como ocurre en el caso de una capa de  $\text{TiO}_2$  (fig. 5.3), se aprecia como la reflectancia total disminuye gradualmente con el tiempo de inmersión en la disolución HF, de forma que se alcanza un amplia zona de reflectancia mínima (valor inferior al 1% entre 540 y 700 nm), justamente en el rango espectral donde se encuentra la LSPR típica de los nanocomposites, tal y como se aprecia en la fig. 5.4a (línea magenta). La concentración de HF y la temperatura del baño-maría descritas en el apartado 5.1 aseguran que este mínimo de reflectancia se alcance en un tiempo relativamente rápido y sea controlable, siendo este de aproximadamente 2 minutos.

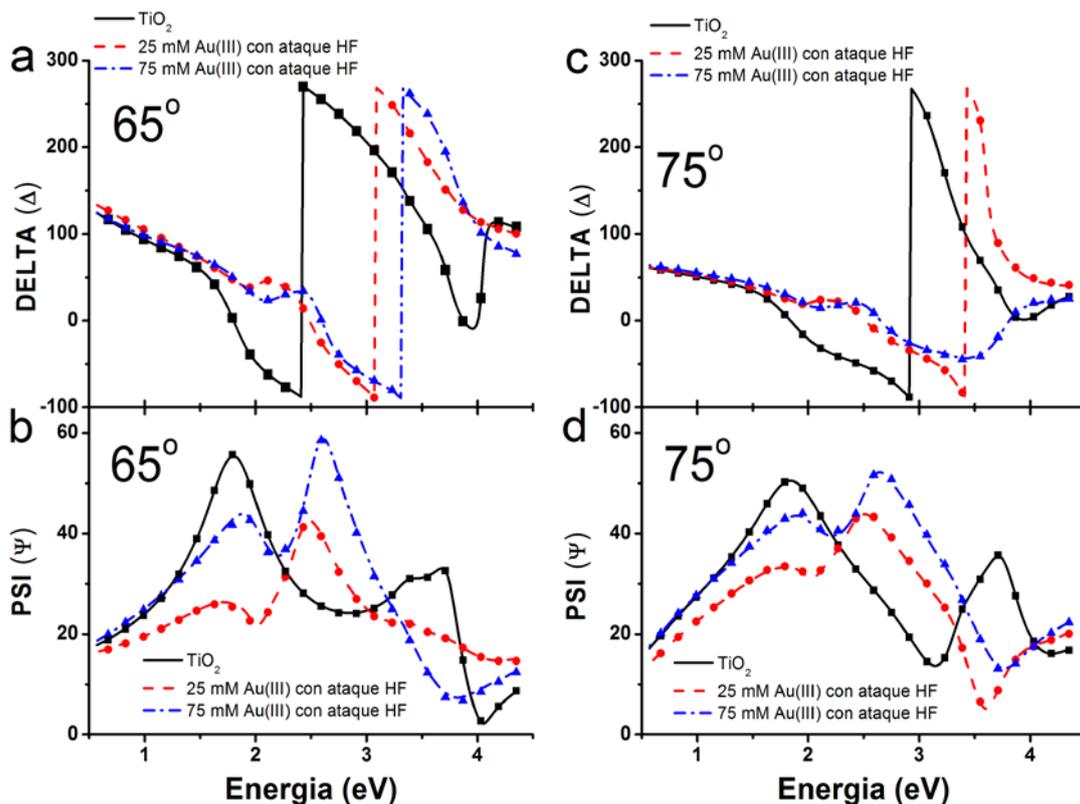


**Figura 5.4** Espectros de a) reflectancia y b) extinción de películas de  $\text{TiO}_2$  conteniendo NPs de Au (75 mM de Au (III)) depositados sobre a) Si y b) vidrio, respectivamente. Los diferentes espectros siguiendo la dirección de la flecha se registraron incrementando el tiempo de inmersión en la disolución de HF (la línea sólida negra representa el espectro de las capas sin atacar). La línea verde punteada en a) representa el incremento de la reflectancia cuando se excede el tiempo de inmersión necesario para conseguir la reflectancia total mínima (línea magenta).

De forma similar, también se ha realizado un ataque con HF de las mismas películas, pero depositadas sobre vidrio, con objeto de medir su espectro de extinción en función del tiempo de procesado, tal y como se representa en la fig. 5.4b. En este caso, se observa una reducción de la extinción, así como un desplazamiento de la resonancia plasmónica desde 620 hasta casi 550 nm, cambio que también se deja notar en los espectros de reflectancia (fig. 5.4a). Estas variaciones nos confirman la reducción del

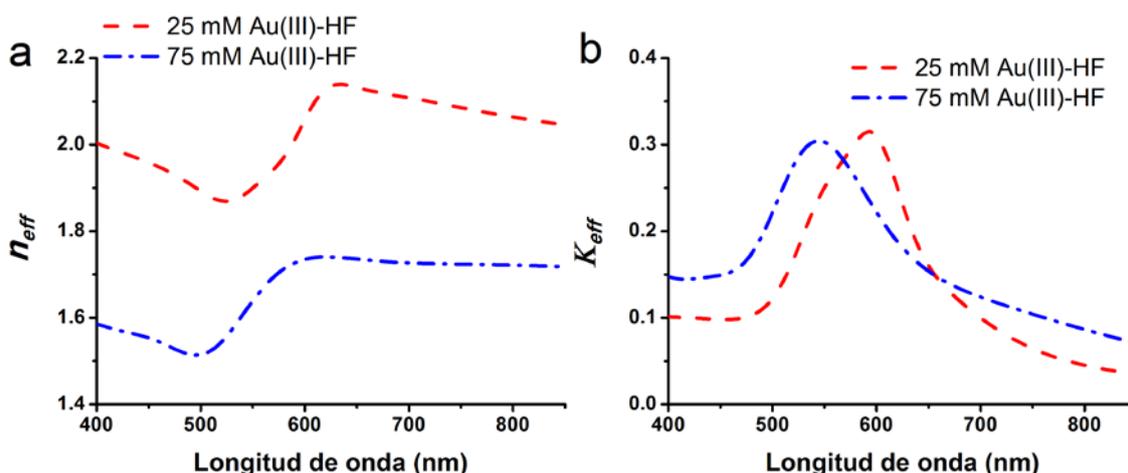
índice de refracción del medio que rodea las NPs, el  $\text{TiO}_2$ , por un incremento de su porosidad. Por otra parte, al incrementar el tiempo de ataque con HF de las capas depositadas sobre Si, después de alcanzarse la reflectancia total mínima, la reflectancia vuelve a aumentar hasta que se alcanzan los valores del Si, prueba de que a partir del tiempo óptico de ataque el espesor de la capa disminuye hasta desaparecer. Esta situación ya se observó en vidrios que fueron atacados con una disolución de KOH [16].

Análogamente a como se hizo en el capítulo 3 y 4, se han realizado medidas de elipsometría para medir el índice de refracción de las capas que han alcanzado el mínimo de reflectancia. De esta forma, se obtienen los parámetros  $\Delta$  y  $\Psi$  que están representados en la fig. 5.5 (puntos) y la correspondiente simulación con el mismo modelo óptico usado para las muestras sin atacar (líneas). Los valores de  $n_{\text{eff}} - \kappa_{\text{eff}}$  para este tipo de capa se muestran en las fig. 5.6a-b.



**Figura 5.5** a)-b) y c)-d) representan los parámetros elipsométricos  $\Delta(\lambda) - \Psi(\lambda)$  para luz incidente con ángulo de  $65^\circ - 75^\circ$ , respectivamente, para capas delgadas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre Si con precursor de Au(III) usando concentraciones de 25 mM (círculo rojo) y 75 mM (triángulo azul) tras el ataque óptico con HF. Se incluyen los datos para la capa de  $\text{TiO}_2$  sin atacar (cuadrado negro), a efectos de comparación. Las líneas corresponden al ajuste con el modelo óptico explicado en el texto.

El coeficiente de extinción  $\kappa_{eff}$  medido en la capa de  $\text{TiO}_2$  con 75 mM de Au(III) procesada con HF disminuye hasta casi la mitad de su valor medido antes del ataque (fig. 3.6b) y sufre un corrimiento desde 660 hasta 545 nm (comparar las figs. 3.6b y 5.6b), como esperábamos del espectro de extinción mostrado en la fig. 5.4b. Los espesores hallados son de 74 y 93 nm, con una rugosidad superficial de 12 y 28 nm para las capas de  $\text{TiO}_2$  con de 25 y 75 mM de Au(III), respectivamente. Los espesores deducidos para estas capas confirman las observaciones de imágenes SEM transversal sobre la poca variación (unos pocos nanómetros, probablemente dentro del margen de error) del espesor tras el ataque con HF. Los valores de rugosidad son claramente mayores que antes del ataque, debido a que la elipsometría es muy sensible a cambios en la morfología y estructura de la capa, de ahí que se pueda usar para obtener información del perfil de profundidad en una estructura multicapa [17].



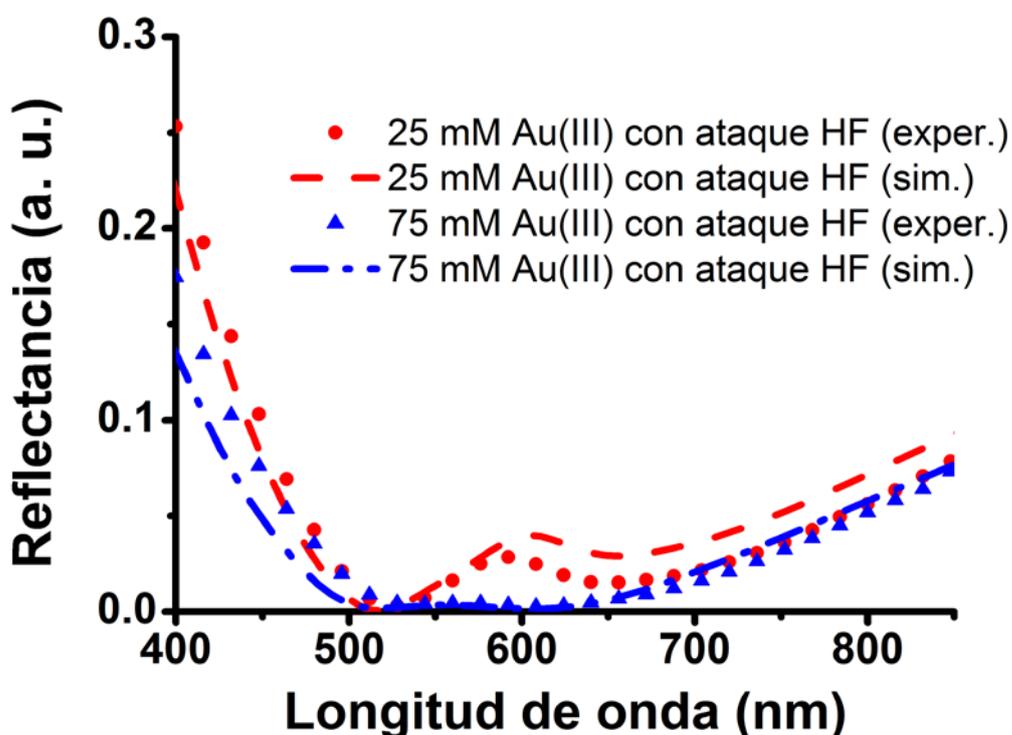
**Figura 5.6** a) Índice de refracción y b) coeficiente de extinción efectivos experimentales para una capa de nanocomposite de  $\text{TiO}_2$  con 25 mM (línea roja) y 75 mM (línea azul) depositada sobre Si tras realizar el ataque óptimo con HF.

Es de destacar que el máximo de  $\kappa_{eff}$  para el caso del nanocomposite de  $\text{TiO}_2$  con 75 mM de Au(III) sufre un mayor desplazamiento hacia el visible en comparación con el de 25 mM, seguramente debido a que en el primero se favorezca más la difusión del ácido dentro de la capa dando lugar a una mayor porosidad y, por tanto, a un menor índice de refracción (fig. 5.6a). La mayor porosidad de la capa implicará una mayor superficie efectiva de NPs de Au en contacto con aire.

Por otra parte, hay que destacar la aparición, tras el ataque con HF, de una sola resonancia en contraposición al “doble pico” presente en el nanocomposite de  $\text{TiO}_2$  con

75 mM sin atacar (ver capítulo 3). Como se observaba en la imagen de la fig. 5.2c, la capa mantiene su grosor con la misma cantidad de NPs en contacto con el Si tras el ataque con HF, por lo que, en principio, debería existir una contribución de los modos plasmónicos “intercara” que adujimos como origen de la resonancia centrada más al infrarrojo. Pese a esto, también es realista suponer que la mayor porosidad en torno a las NPs de Au provoque que la contribución de las interfaces aire/TiO<sub>2</sub> contrapesa la de TiO<sub>2</sub>/Si, la cuál determinaba dicha segunda resonancia en el infrarrojo antes del ataque con HF, tal y como se puede observar de los cálculos incluidos en la fig. 3.12 del capítulo 3 para todas las interfaces. Evidentemente, nuestros cálculos usando la teoría de Mie para NPs esféricas deben tomarse más como una explicación cualitativa de nuestros hallazgos experimentales; sin el conocimiento exacto de la contribución de la superficie de la NP con los diferentes medios presentes (aire, TiO<sub>2</sub>, Si) no es posible aplicar modelos de cálculo más sofisticados para explicar los datos obtenidos.

A pesar de la complejidad de los efectos ópticos derivados de la presencia de diferentes interfaces alrededor de las NPs de Au, la reflectancia para las dos muestras estudiadas (25 y 75 mM de Au(III)) se puede simular adecuadamente a través de las ecuaciones de Fresnel, al igual que se hizo en la sección 3.2.2 (fig. 3.10). Esto se puede apreciar en la fig. 5.7.



**Figura 5.7** Espectros de reflectancia experimental (puntos) y simulados (líneas) para capas de 25 mM (círculos rojos) y 75 mM (triángulos azules) de Au (III) sobre Si cuando se alcanza el mínimo de reflectancia mediante el ataque HF.

El buen acuerdo entre las reflectancias experimentales y simuladas (fig. 5.7) nos permite concluir que la aproximación de campo lejano implícita en las ecuaciones de Fresnel son todavía válidas pese a la heterogeneidad propia de estas muestras. Esto quiere decir que no es necesario, en principio, incluir contribuciones relacionadas, por ejemplo, con la rugosidad que induce la formación de los poros, que de tenerse en cuenta en nuestro caso, conducirían a un acuerdo ligeramente peor (véase la ref. [18] para detalles sobre como afecta la rugosidad en las medidas ópticas).

El principio en el que se sustentan las mejores propiedades antireflectantes de estas capas plasmónicas atacadas con la disolución HF (en comparación a las mismas antes de este procesado) puede tener su origen en la generación de una multicapa con un gradiente de índice de refracción, es decir, cuyo índice de refracción es menor en la superficie de la capa y mayor en la interfaz con el sustrato de Si, mientras las capas intermedias tendrán un índice intermedio entre ambos valores límite, como ya se sugirió en la ref. [19]. La caída gradual de la reflectancia podría explicarse gracias a este efecto como vamos a demostrar semi-cuantitativamente más abajo.

Veamos de plantear un modelo sencillo, empleando el método de la matriz de transferencia para sistemas multicapa descrito en la sección 1.2.2, suponiendo un apilamiento de seis sub-capas de índice variable sobre un sustrato de Si (ilustración en fig. 5.8), desde la capa más profunda con un índice de refracción igual al del  $\text{TiO}_2$  (matriz óptica  $M_1$ ) hasta la capa más superficial (matriz óptica  $M_6$ ); el resto de las capas tendrán un índice intermedio entre estos dos (a cada longitud de onda) según una proporcionalidad directa, según se representa en la fig. 5.8a. Se supondrá, además, que cada una de las seis subcapas tiene un grosor igual a 1/6 del total (100 nm en nuestras simulaciones, similar al medido en nuestras capas). La reflectancia de la capa se calculará a través de la matriz resultante de la multiplicación de cada una de las matrices de las sub-capas, siguiendo la ec. 1.33.

Si la capa inicial es de  $\text{TiO}_2$  antes de sumergirla en la disolución HF( $t_0$ ), la matriz que la representaría sería de la forma:

$$M(t_0) = M_1 M_1 M_1 M_1 M_1 M_1 \quad (5.1)$$

A medida que la porosidad aumenta en las capas superficiales gracias al ataque con HF, disminuirá el índice de refracción de estas, por lo que, a medida que aumente el

tiempo de inmersión (intervalo constante) de la capa en la disolución HF ( $t_1, t_2, t_3, \dots$ ), las matrices ópticas que la representan serían:

$$M(t_1) = M_2 M_1 M_1 M_1 M_1 M_1 \quad (5.2)$$

$$M(t_2) = M_3 M_2 M_1 M_1 M_1 M_1 \quad (5.3)$$

$$M(t_3) = M_4 M_3 M_2 M_1 M_1 M_1 \quad (5.4)$$

y así sucesivamente, hasta que se alcanza la máxima variación de índice de refracción de la capa, es decir, una capa representada por la matriz:

$$M(t_5) = M_6 M_5 M_4 M_3 M_2 M_1 \quad (5.5)$$

a partir de la cual se va a suponer que la disolución HF no ataca más las sub-capas más superficiales (incrementando su porosidad), sino que rebaja sucesivamente el espesor total (hace desaparecer la sub-capas, caracterizada por valor mínimo  $M_6$ ), obteniéndose, por ejemplo, para  $t_8$ :

$$M(t_8) = M_6 M_6 M_6 M_6 M_5 M_4 \quad (5.6)$$

El cálculo de la reflectancia para tiempos crecientes de inmersión en la disolución HF se puede observar en la fig. 5.8b. Se puede comprobar cómo el comportamiento que sigue esta reflectancia simulada suponiendo un apilamiento de sub-capas de índice de refracción progresivo está en concordancia con lo observado experimentalmente en la fig. 5.3: incremento gradual de la reflectancia a medida que la porosidad aumenta en las capas interiores y desplazamiento del mínimo de reflectancia hacia el rango visible.

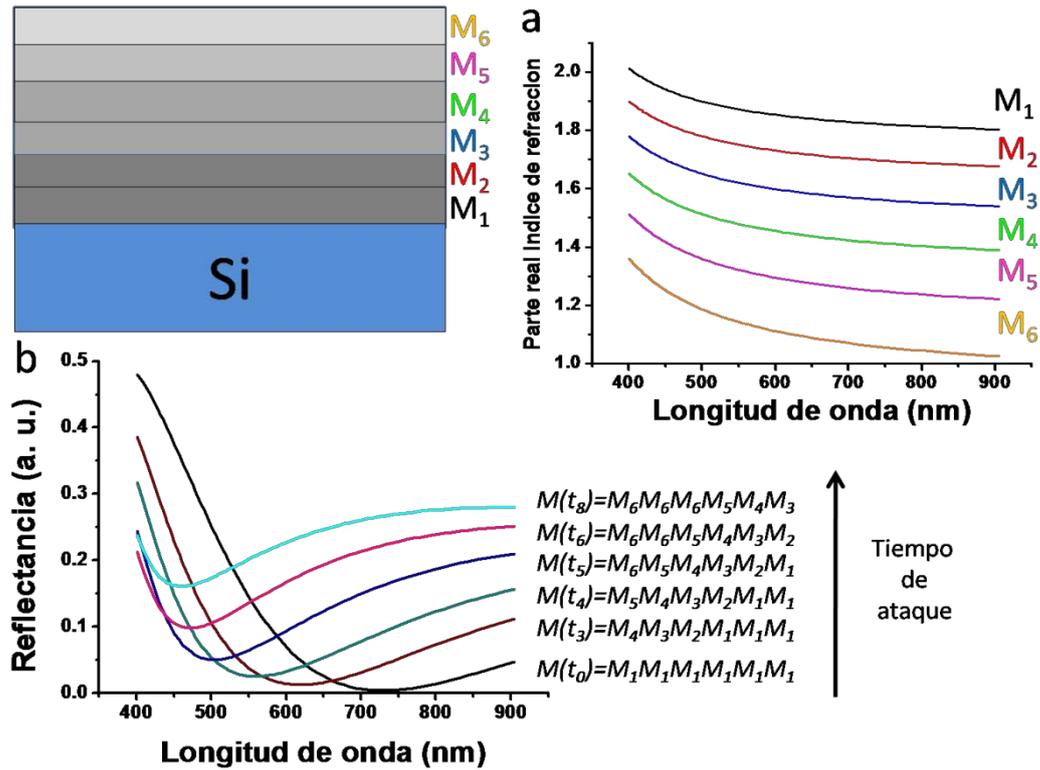
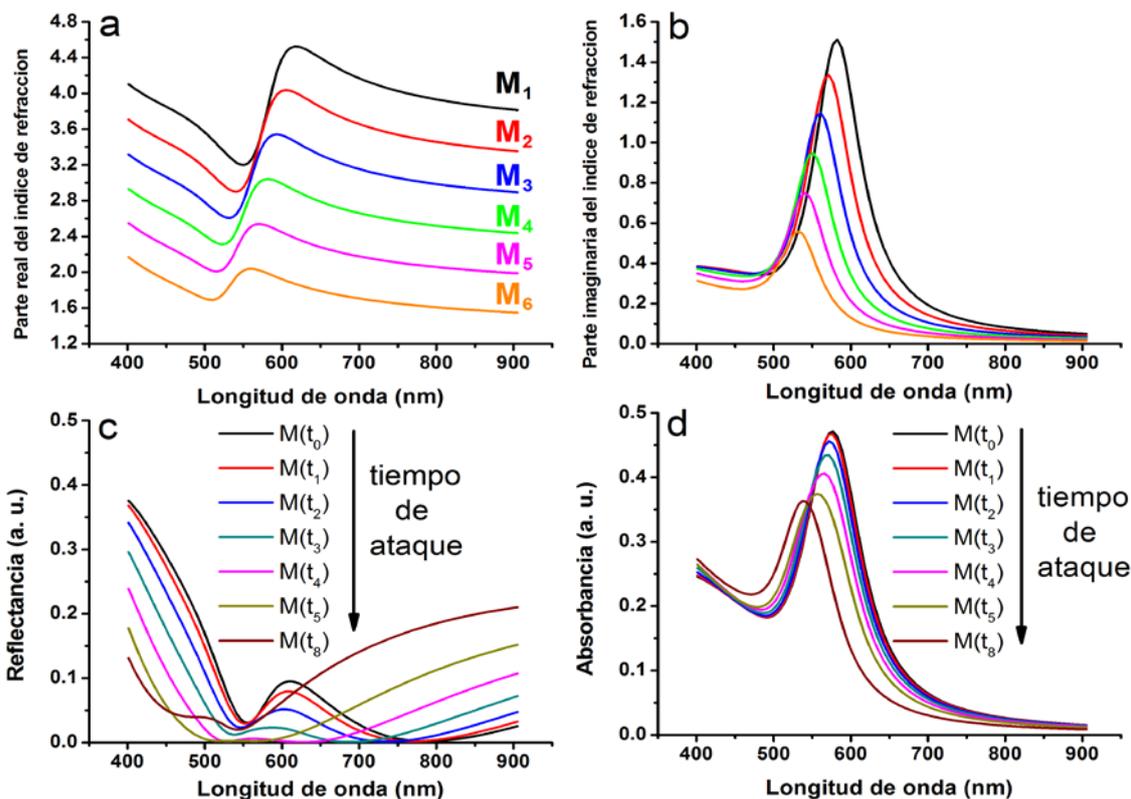


Figura 5.8 Esquema del sistema de seis sub-capas en las que dividimos nuestra capa inicial; a) el índice de refracción supuesto para cada capa y b) reflectancia calculada al aumentar el tiempo de ataque con HF.

Veamos ahora el caso de capas de TiO<sub>2</sub> con NPs de Au. Para ello, vamos a suponer que el factor de llenado de Au en cada subcapa es el mismo, en nuestro caso de  $f=0.13$  (nanocomposite formado con 25 mM de Au(III)), a partir del cual calcularemos  $n_{eff}$  y  $\kappa_{eff}$  a partir de la aproximación de medio efectivo de Maxwell-Garnett (ec. 1.18) y suponiendo que el índice de refracción del medio que rodea las NPs es el mismo que el representado en al fig. 5.8a. Las curvas de  $n_{eff}$  y  $\kappa_{eff}$  se representan en la fig. 5.9a y fig. 5.9b, respectivamente, mientras que la simulación de la reflectancia para la capa sobre Si y la absorbancia para la capa sobre vidrio en función del tiempo de inmersión se representan en la fig. 5.9c y fig. 5.9d, respectivamente.



**Figura 5.9** a) Parte real y b) parte imaginaria del índice de refracción efectivo calculado para los casos de medio circundante de la fig. 5.8a ( $M_1, \dots, M_6$ ). En c) y d) se representan los cálculos de reflectancia (sobre Si) y absorbancia (sobre vidrio), respectivamente, en función del tiempo de ataque con HF.

Comprobamos que el ataque con la disolución HF disminuye gradualmente la reflectancia de la capa, además de desplazar el espectro hacia longitudes de onda menores, al igual como sucedía experimentalmente, pero se ha de señalar muy especialmente el hecho de que el mínimo de reflectancia se alcanza en el caso de tenerse una variación máxima del índice de refracción (línea amarilla oscura,  $M(t_5)$ ), donde la reflectancia llega a ser prácticamente nula en la región entre 500-600 nm, es decir, donde se localiza el máximo de la LSPR. De forma similar, se calcula el espectro de absorción (fig. 5.9d) para los mismos casos usados en el cálculo de reflectancia, obteniéndose también el mismo comportamiento que el registrado experimentalmente (fig. 5.4b): disminución de intensidad y desplazamiento hacia el visible de la LSPR. Hay que destacar que al aumentar el tiempo de ataque, y perder así la situación de máximo gradiente de índice de refracción, la reflectancia, donde más se aprecian estos cambios, vuelve a aumentar (línea marrón en la fig. 5.9c ( $M(t_8)$ )). Por tanto, el modelo que hemos planteado nos explica semi-cuantitativamente el efecto antireflectante de la capa procesada con HF, debido a la estructura porosa formada en el nanocomposite,

siendo mayor la porosidad si el factor de llenado de éste es mayor (mayor concentración de NPs de Au).

## 5.3 Propiedades ópticas de capas de TiO<sub>2</sub> con NPs de Ag: efecto antireflectante y sensado químico

### 5.3.1 Efecto antireflectante

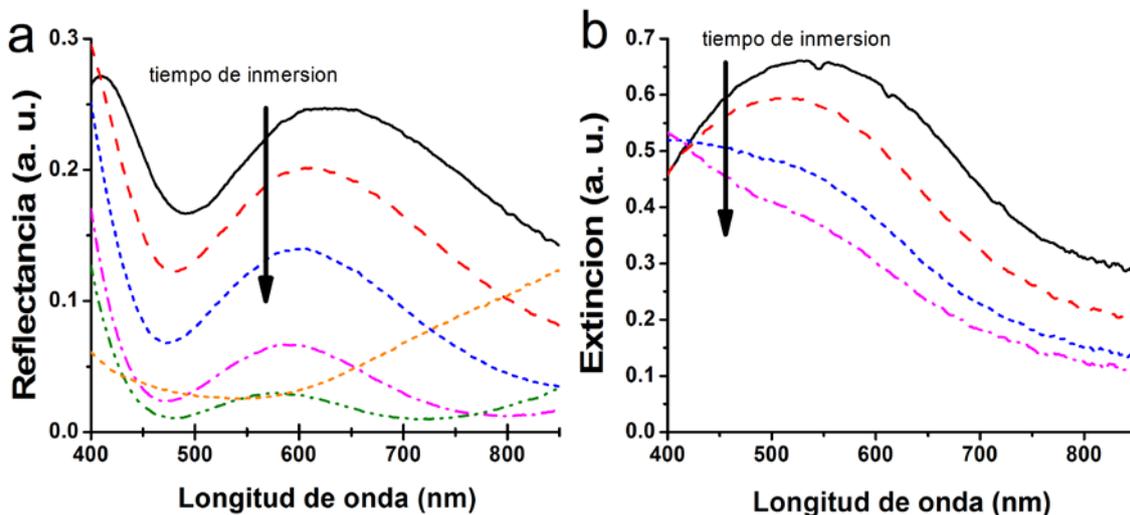
De forma similar a como se practicó en las capas de TiO<sub>2</sub> con NPs de Au, en esta sección veremos como afecta el ataque con HF a las capas con NPs de Ag descritas en el capítulo 4, estudiando sus propiedades ópticas, es decir, reflectancia y extinción, en función del tiempo de inmersión, cuyos espectros se incluyen en las fig. 5.10a-b.

En la fig. 5.10a observamos una reflectancia que va disminuyendo gradualmente y desplazándose hacia longitudes de onda ligeramente más cortas en la zona del LSPR, comportamiento que debemos atribuir igualmente a la mayor porosidad de la matriz de TiO<sub>2</sub> (fig. 5.2d), que conduciría a la formación de un gradiente de índice de refracción hacia el interior de la capa, como ocurría en el caso del nanocomposite de TiO<sub>2</sub> con NPs de Au, que hemos presentado y analizado en los apartados anteriores. De forma simultánea, la intensidad del espectro LSPR, a tiempos largos de ataque, termina por desaparecer. Es necesario destacar que el ataque con HF hace desaparecer gran cantidad de las NPs que se encontraban en la superficie, encontrándose algunas de ellas de forma esporádica.

### 5.3.2 Sensado químico en medio líquido

Gracias a la formación de la estructura porosa, es posible poner en contacto las NPs de Ag con el medio exterior al eliminarse parte del TiO<sub>2</sub> que se encontraba encerrándolas. A más tiempo de ataque, más porosidad y más superficie efectiva de NPs en contacto con aire, pero aún fijadas en la capa. Esta situación muestra potencial para su utilización como sensor de especies químicas o incluso biomoléculas de tamaño inferior al poro, siendo este un campo de enorme interés en la actualidad. Las moléculas orgánicas que presentan un grupo funcional tiol interaccionan con las NPs de Ag de dos formas distintas: i) transferencia de electrones entre los del orbital *5d* de los átomos más superficiales de la NP de Ag y el grupo-SH, lo que provocará una disminución de la cantidad de electrones disponibles para la resonancia plasmónica y, a su vez, una

disminución de su intensidad, o ii) los grupos-SH actuarían como una densidad de carga localizada en las cercanías de la NP, dando lugar a un apantallamiento de los electrones que amortiguara la resonancia plasmónica, disminuyendo tanto su intensidad como su anchura [20-24]. El mecanismo i) es el que domina en nuestro sistema.



**Figura 5.10** Espectros de a) reflectancia y b) extinción de capas de  $\text{TiO}_2$  con NPs de Ag (100mMde Ag (I)) depositadas sobre Si y vidrio, respectivamente. Los diferentes espectros siguiendo la dirección de la flecha se registraron incrementando el tiempo de inmersión en la disolución HF (la línea sólida negra representa el espectro de la capa antes del ataque con HF). La línea naranja en a) representa el ejemplo de incremento de la reflectancia cuando se excede el tiempo de inmersión óptimo para obtener una reflectancia total mínima (línea verde).

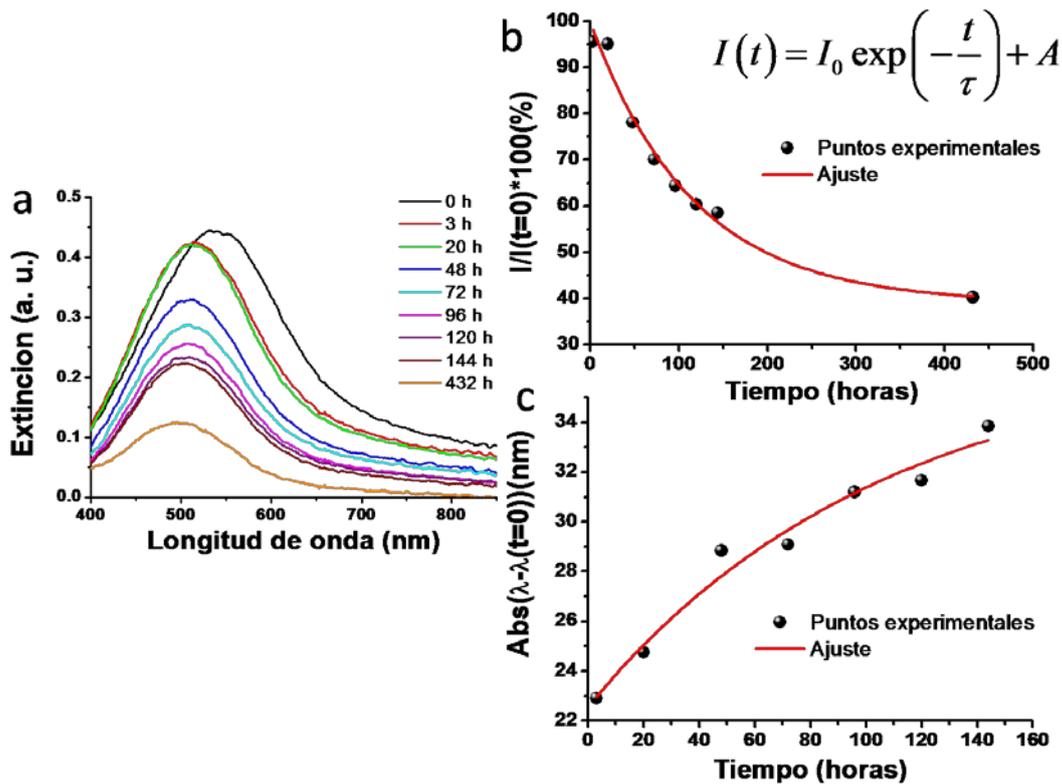
El procedimiento experimental ha consistido en la detección en medio líquido acuoso de un analito, en nuestro caso 2-mercaptoetanol (Sigma-Aldrich), diluido a 1 mM, en cuya disolución se ha sumergido una película de nanocomposite de  $\text{TiO}_2$  con NPs de Ag fabricado con 100 mM de Ag(I) (véase capítulo 4) depositada en vidrio (y posteriormente tratada con HF). Tras un determinado tiempo, se extrae la muestra, se aclara con agua desionizada y se mide el espectro de extinción.

En la fig. 5.11a se observa la disminución de intensidad  $I(t)$  y un desplazamiento hacia longitudes de onda menores del pico LSPR,  $\lambda_{\text{max}}$ , en una capa sin atacar con HF. En la fig. 5.11b se ha representado la intensidad relativa porcentual, es decir  $I(t)/I(t=0) \cdot 100$ , donde  $I(t=0)$  es la intensidad de pico medido en la capa no expuesta al analito, cuya variación se ha ajustado con un decaimiento exponencial decreciente (ver fig. 5.11b), resultando en un tiempo de decaimiento de  $4.2 \times 10^5$  s. En la fig. 5.11c se ha representado la variación relativa  $Abs(\lambda(t) - \lambda(t=0))$ , con  $\lambda(t)$  el valor de  $\lambda_{\text{max}}$  en función del tiempo de exposición de la capa al analito ( $\lambda(t=0)$  sería el

valor antes de esta exposición). Podemos entender esta variación como la suma de dos funciones exponenciales del tipo:

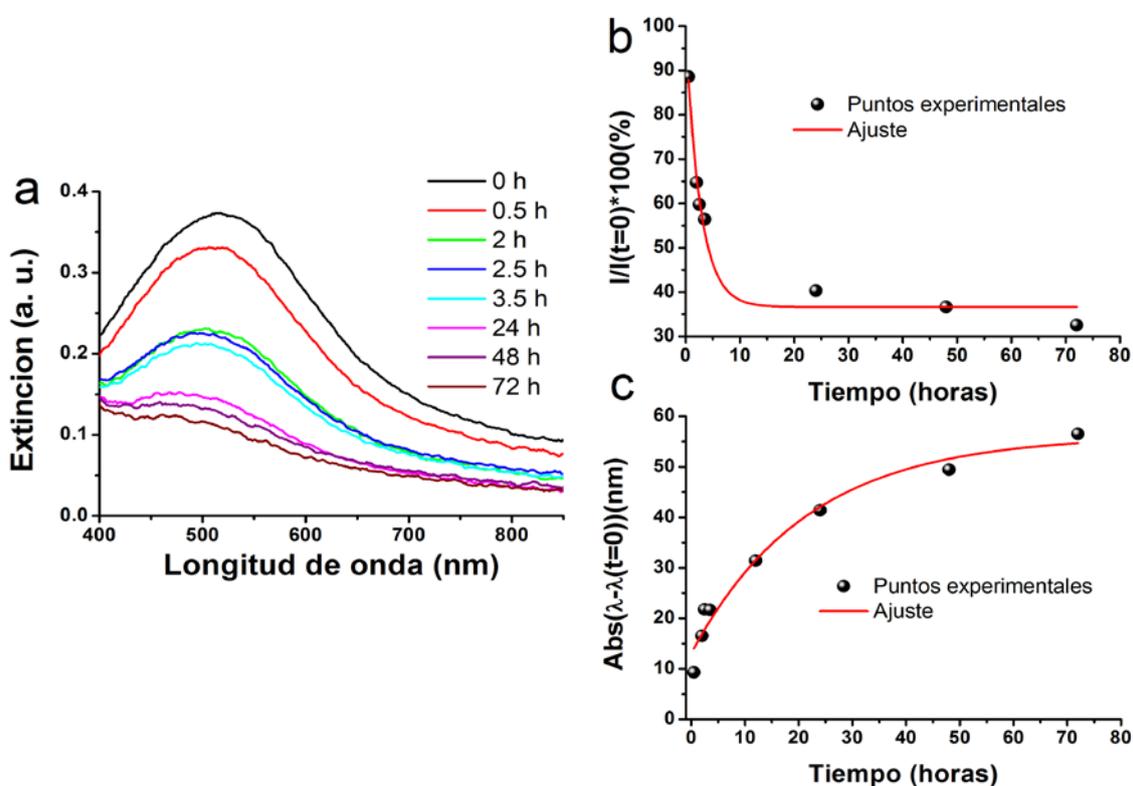
$$\Delta\lambda_{total} = \Delta\lambda_{\infty}^{H_2O} \left(1 - \exp\left(-t/\tau_{H_2O}\right)\right) + \Delta\lambda_{\infty}^{tiol} \left(1 - \exp\left(-t/\tau_{tiol}\right)\right) \quad (5.7)$$

donde el primer término exponencial da cuenta del tiempo de decaimiento debido al disolvente ( $\tau_{H_2O}$ ) y el segundo término está asociado con el tiempo de decaimiento asociado al tiol ( $\tau_{tiol}$ ). De los ajuste extraemos el tiempo de decaimiento asociado a la intensidad ( $\tau_I$ ) y al desplazamiento de la longitud de onda ( $\tau_{\lambda}$ ). La intensidad de pico (fig. 5.11b) apenas decae a un 40% de su valor inicial al cabo de ~450 h, lo que supone tiempos de detección demasiado largos como para pensar en aplicaciones prácticas con este nanocomposite plasmónico.



**Figura 5.11** a) Espectros de extinción de una capa fabricada con 100 mM de Ag(I) sin ataque HF en función del tiempo de inmersión en la disolución de 1mM de tiol. b) Porcentaje relativo de la intensidad de la extinción y b) desplazamiento relativo de la  $\lambda_{max}$  de la LSPR. Los puntos sólidos son los datos experimentales, mientras que las líneas rojas sólidas representan el ajuste correspondiente; en el caso del ajuste del desplazamiento de la LSPR se ha usado la ec. 5.7 con un término constante para la contribución del agua.

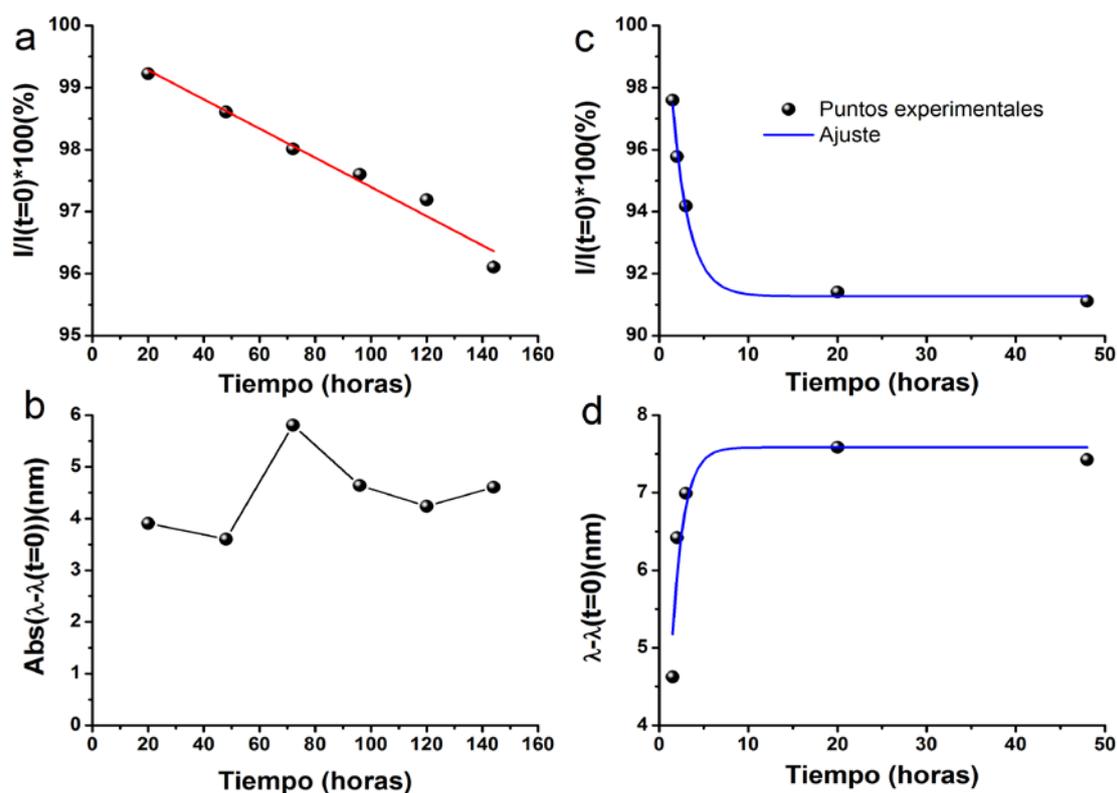
Procedamos ahora a repetir el mismo experimento con una capa de  $\text{TiO}_2$  con NPs de Ag idéntica a la anterior, pero sometida a un ataque de HF durante 90 segundos, cercano al valor donde se obtenía el mínimo de reflectancia en muestras sobre Si. Esta situación está representada en la fig. 5.12. Vemos que el comportamiento es similar al observado anteriormente (sin usar el ataque con HF), pero ahora la disminución de la intensidad de pico de la LSPR hasta un 40% (cercano a la saturación) tiene lugar mucho más rápidamente y la capa plasmónica pierde su color característico en unas 72 horas. Esto puede deberse a que el analito tiene acceso a las NPs que se encuentran más al interior de la capa gracias a la mayor porosidad. El tiempo de decaimiento para la intensidad de la extinción es  $\approx 10^4$  s, por tanto, un tiempo de respuesta unas 40 veces inferior al caso de la capa no atacada con HF.



**Figura 5.12** a) Espectros de extinción de una capa de  $\text{TiO}_2$  con NPs de Ag preparada con 100 mM de  $\text{Ag(I)}$  y un ataque con HF de 90 segundos en función del tiempo de inmersión en una disolución 1mM de tiol. b) Porcentaje relativo de la intensidad de la extinción y c) desplazamiento relativo de la  $\lambda_{\text{max}}$  de la LSPR. Los puntos sólidos son los datos experimentales, mientras que las líneas rojas sólidas representan el mejor ajuste exponencial.

La disminución en la intensidad no se debe al agua en el que esta disuelto el analito. Si sumergimos en agua desionizada una capa sin atacar con HF la variación del pico de intensidad apenas disminuye un 4% en unos 6 días (fig. 5.13a), lo que sugiere que dicha variación puede achacarse al error de medida (medida en distintos puntos

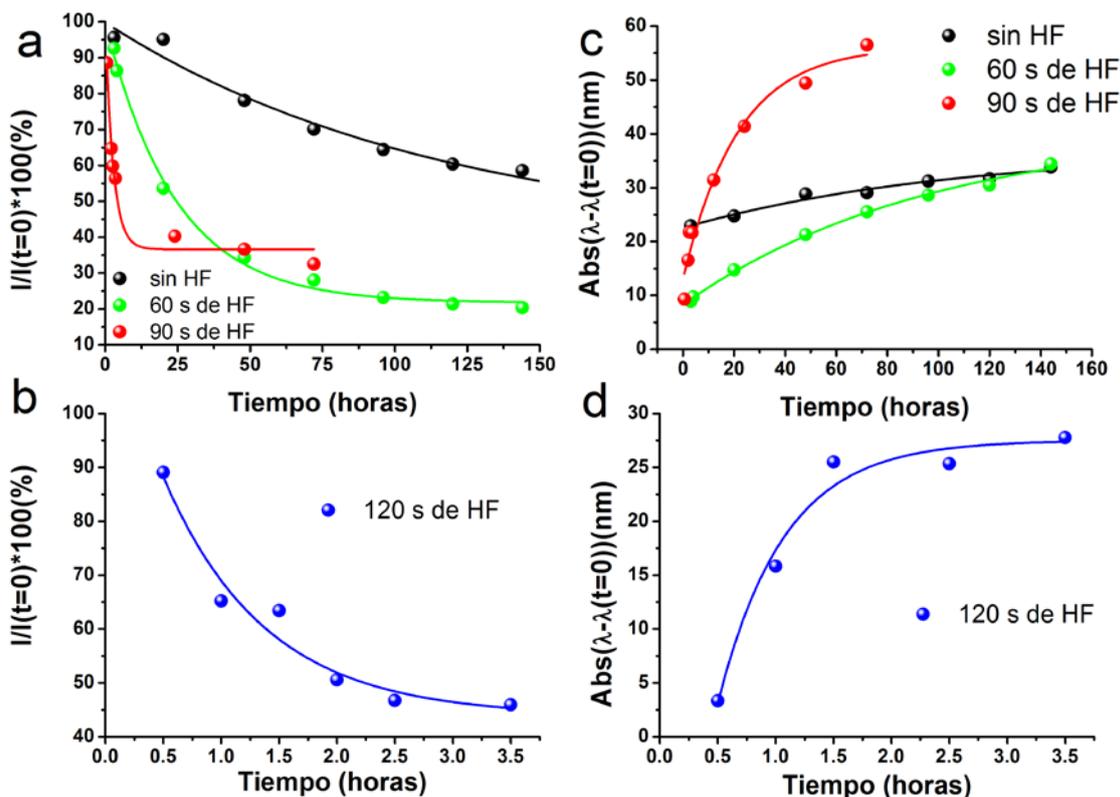
cercanos entre sí). De igual forma, la variación de  $\lambda_{\max}$  es muy pequeña (fig. 5.13b), aunque es apreciable un corrimiento hacia el azul de unos  $\sim 4$  nm en las primeras 20 horas. En el caso de una capa sometida a ataque HF durante 60 segundos se aprecia un decaimiento de intensidad algo mayor, de casi un 9 % en unas 20 horas (fig. 5.13c). Sin embargo, el desplazamiento de la  $\lambda_{\max}$  es contrario al observado para las capas sumergidas en la disolución con tiol, constatándose una variación de unos 6-7 nm de corrimiento hacia el rojo (no hacia el azul), para luego estabilizarse a tiempos largos (fig. 5.13d). Ambas variaciones son despreciables en comparación con las sufridas cuando se expone las muestras a una concentración de tiol tan baja como 1 mM.



**Figura 5.13** a) (c) Porcentaje relativo de la intensidad de la extinción y b) (d) desplazamiento relativo de la  $\lambda_{\max}$  de la LSPR para una capa de  $\text{TiO}_2$  con NPs de Ag preparada con 100 mM de Ag(I) (100 mM de Ag(I) con 60 s de ataque con HF), cuando las capas están expuestas al agua. La línea negra en b) es solo una ayuda visual, mientras que la línea roja en a) y la línea azul sólida en c) y d) son los ajustes exponenciales correspondientes.

En la fig. 5.14 se resumen las medidas realizadas en capas de  $\text{TiO}_2$  con NPs de Ag sometidas a tiempos de ataque en HF distintos (0, 60, 90 y 120 segundos), observándose que el régimen de saturación se alcanza más rápidamente cuanto más porosa es la capa o, lo que es lo mismo, los tiempos de decaimiento son más cortos, cuyos valores provenientes de los ajustes exponenciales se listan en la Tabla 5.1. Se

puede destacar que en la película con 120 s de ataque HF no llegamos a determinar la situación de saturación en las medidas de la intensidad relativa, pues la señal de LSPR deja de ser visible rápidamente por encima del fondo de absorción debido a electrones ligados.



**Figura 5.14** a) Porcentaje relativo de la intensidad de la extinción y c) desplazamiento relativo de la  $\lambda_{max}$  de la LSPR para distintos tiempos de ataque con HF de una capa de  $TiO_2$  conteniendo NPs preparada con 100 mM de  $Ag(I)$  cuando están expuestas a una disolución de tiol. Los insets b) y d) representan el caso para 120 s de ataque HF. Los puntos son los resultados experimentales, mientras que las líneas sólidas son los ajustes correspondientes.

Constatamos en los resultados listados en la Tabla 5.1 como los tiempos de decaimiento  $\tau_I$  y  $\tau_\lambda$  disminuyen drásticamente al usar capas plasmónicas obtenidas con mayor tiempo de ataque con HF, es decir, con el aumento de la porosidad en dicha capa. Destacamos, además, que  $\tau_I$  para el caso de una capa sin HF en agua es muy elevado ( $\sim 6.5 \times 10^{10} s$ ), por lo que su contribución es considerada despreciable. El valor de  $\tau_\lambda$  no se ha podido determinar (fig. 5.13b), pero puede apreciarse claramente que el desplazamiento es  $\sim 5$  nm, por que la contribución de  $\Delta\lambda_{\infty}^{H_2O}$  al  $\Delta\lambda_{total}$  al exponer la capa al tiol es pequeño, aunque hay que tenerlo en cuenta según la ec. 5.7. Del mismo modo,

para la capa con 60 s de ataque HF en agua, en comparación cuando está en contacto con el tiol, ambos tiempos de decaimiento se diferencian en uno ( $\tau_I$ ) o dos órdenes ( $\tau_\lambda$ ) de magnitud. De esta forma, el error de estimación del parámetro  $\tau_\lambda$  para las capas plasmónicas expuestas a tiol es mayor que para  $\tau_I$ , por la mayor influencia absoluta de la exposición al disolvente (agua) en el primer caso, de ahí que consideremos los segundos como más representativos de la dinámica de enlace de los tioles a las NPs de Ag.

	Decaimiento intensidad	Desplazamiento de $\lambda_{\max}$
Tiempo de HF	$\tau_I (\times 10^3 \text{ s})$	$\tau_\lambda (\times 10^3 \text{ s})$
sin HF (tiol)	420	379
60 s (tiol)	87	268
90 s (tiol)	9.8	77
120 s (tiol)	3.1	2
60 s (agua)	6.7	2

**Tabla 5.1** Tiempos de decaimiento obtenidos del ajuste exponencial a las curvas de la intensidad y del desplazamiento de la  $\lambda_{\max}$  en función del tiempo. La 1ª columna se refiere al tiempo de ataque con la disolución de HF que sufren las capas y entre paréntesis el medio en el que se sumergen éstas: tiol o agua.

Podemos concluir de estos experimentos que el ataque con la disolución HF confiere a las capas plasmónicas porosas obtenidas el potencial necesario para su desarrollo y utilización como sensores químicos usando tiempos de exposición relativamente cortos (1-3 horas), dado su bajo coste, robustez y versatilidad.

## 5.4 Bibliografía

- [1] J. M. Martínez-Duart, R. J. Martín-Palma, *Phys. Status Solidi b* **2002**, 232, 81.
- [2] A. Ramizy, Z. Hassan, K. Omar, Y. Al-Douri, M. A. Mahdi, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 6112.
- [3] W. J. Aziz, A. Ramizy, K. Ibrahim, Z. Hassan, K. Omar, *Optik* **2011**, 122, 1462.
- [4] P. Spinelli, M. A. Verschuuren, A. Polman, *Nature Commun.* **2012**, 3, 692.
- [5] A. Kurek, S. T. Barry, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2011**, 12, 045001.

- [6] M. F. Schubert, F. W. Mont, S. Chhajed, D. J. Poxson, J. K. Kim, E. F. Schubert, *Opt. Express* **2008**, *16*, 5290.
- [7] M. F. Schubert, D. J. Poxson, F. W. Mont, J. K. Kim, E. F. Schubert, *Appl. Phys. Express* **2010**, *3*, 082502.
- [8] H. Nagel, A. G. Aberle, R. Hezel, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **1999**, *7*, 245.
- [9] B. S. Richards, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *79*, 369.
- [10] Y.-J. Lee, D. S. Ruby, D. W. Peters, B. B. McKenzie, J. W. P. Hsu, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1501.
- [11] J.-Q. Xi, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. Chen, S.-Y. Lin, W. Liu, J. A. Smart, *Nat. Photon.* **2007**, *1*, 176.
- [12] S. R. Kennedy, M. J. Brett, *Appl. Optics* **2003**, *42*, 4573.
- [13] H. Budunoglu, A. Yildirimab, M. Bayindir, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9671.
- [14] Z. Wu, J. Walish, A. Nolte, L. Zhai, R. E. Cohen, M. F. Rubner, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2699.
- [15] G. V. Krylova, Y. I. Gnatyuk, N. P. Smirnova, A. M. Eremenko, V. M. Gun'ko, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *50*, 216.
- [16] J. Xiong, S. N. Das, J. P. Kar, J.-H. Choi, J.-M. Myoung, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10246.
- [17] K. Vedam, P. J. McMarr, J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* **1985**, *47*, 339.
- [18] H. Li, K. E. Torrance, *Technical Report PCG-05-03*, Cornell Univeristy (2005).
- [19] Y. Du, H. He, Y. Jin, F. Kong, H. Guan, Z. Fan, *Appl. Surf.Sci.* **2012**, *258*, 6431.
- [20] R. Gradess, R. Abargues, A. Habbou, J. Canet-Ferrer, E. Pedrueza, A. Russell, J. L. Valdés, J. P. Martínez-Pastor, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 9233.
- [21] A. Henglein, D. Meisel, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8364.
- [22] M. D. Malinsky, K. L. Kelly, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1471.

[23] A. J. Haes, R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10596.

[24] T. Linnert, P. Mulvaney, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 679.



## Capítulo 6

# Propiedades ópticas de QDs de PbSe: energía de confinamiento dependiente del tamaño, temperatura y presión hidrostática

En este capítulo se estudiará la energía del excitón confinado en puntos cuánticos (QDs) de PbSe coloidales de diferentes tamaños (3-8 nm) por medio de medidas de absorción y PL en función de la temperatura y de la presión. Se describirá una aproximación teórica, basada en el comportamiento lineal de las masas efectivas de electrones y huecos con la temperatura, para explicar los valores de los coeficientes de presión observados experimentalmente en estos QDs.

## 6.1 Aproximaciones teóricas

### 6.1.1 Masas efectivas parabólicas y no parabólicas

El modelo de masa efectiva asume un comportamiento parabólico de la estructura de bandas del semiconductor (siendo válido, en la mayoría de casos, en el centro del la primera zona de Brillouin, i.e.,  $\vec{k} = 0$ ) y asocia la interacción de éstas con el electrón, modificando su masa.

Para entender la dependencia lineal de la transición óptica fundamental con la temperatura (medida a través de experimentos de PL y de absorción) para distintos tamaños de QDs, es necesario tomar en consideración la anisotropía de las masas parabólicas efectivas y su dependencia con la temperatura. Para el PbSe masivo podemos usar la aproximación introducida por Preier [1]:

$$\begin{aligned} m_e^{*\perp}/m_0 &= \left( 4.3 + 20.7 \frac{E_g(0)}{E_g(T)} \right)^{-1} & ; & \quad m_h^{*\perp}/m_0 = \left( 8.7 + 20.7 \frac{E_g(0)}{E_g(T)} \right)^{-1} \\ m_e^{*\parallel}/m_0 &= \left( 2.9 + 11.4 \frac{E_g(0)}{E_g(T)} \right)^{-1} & ; & \quad m_h^{*\parallel}/m_0 = \left( 3.3 + 11.4 \frac{E_g(0)}{E_g(T)} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (6.1)$$

siendo  $m_0$  la masa del electrón libre,  $E_g(0)$  es la anchura de la banda prohibida a  $T = 0$  K y  $m_{e(h)}^{*\perp}$  y  $m_{e(h)}^{*\parallel}$  son las masas efectivas transversales y longitudinales, respectivamente, para el electrón (hueco). En el artículo de H. Preier [1], que presenta un resumen de resultados empíricos en varias aleaciones, podemos encontrar una ecuación empírica para la anchura de la banda prohibida con la temperatura para el PbSe masivo:

$$E_g^{bulk}(T)[meV] = 125 + \sqrt{400 + 0.25T^2} \quad (6.2)$$

La masa efectiva reducida, conocida como una suma de las inversas de ambas masas anisótropas, quedaría de forma explícita como:

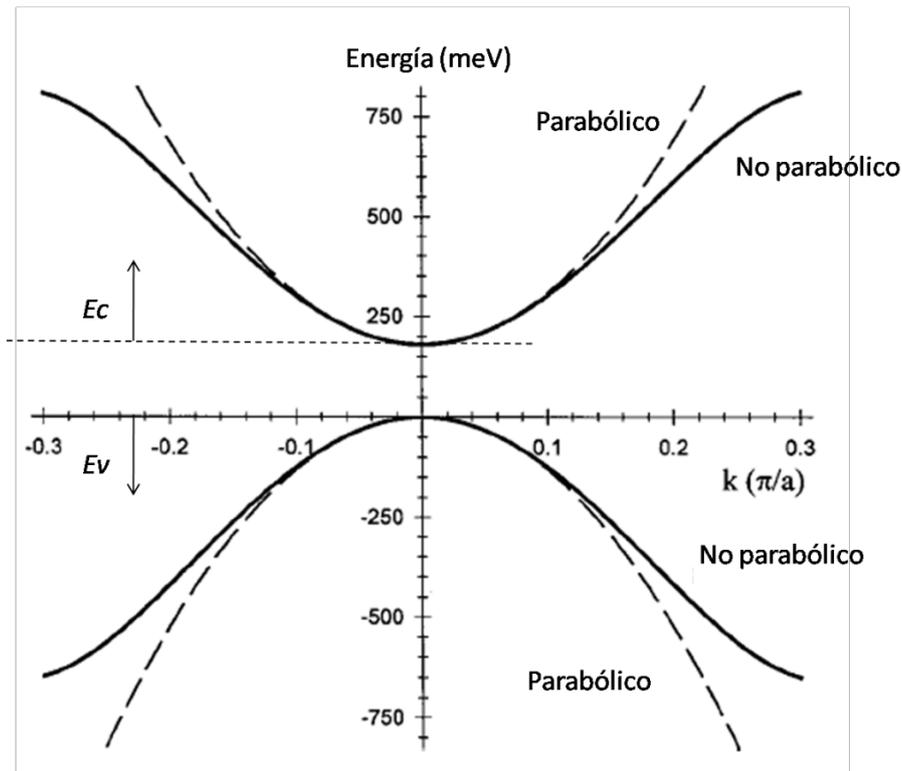
$$m_{e,h}^* = m_{e,h}^{*\perp} \sqrt{\frac{3K}{K+2}} \quad ; \quad K = \frac{m_{e,h}^{*\parallel}}{m_{e,h}^{*\perp}} \quad (6.3)$$

Sin embargo, al ser el PbSe un semiconductor con una banda prohibida estrecha, podría ser necesario en QDs tener en cuenta la no-parabolicidad de sus bandas, cuyo efecto ya fue observado en pozos cuánticos [2-4]. Esta no-parabolicidad de las bandas

disminuye el espaciado de energía entre los estados excitados de electrones y huecos de más alta energía. La energía de la banda de conducción,  $E_c$ , y la de valencia,  $E_v$ , se pueden desarrollar hasta un término  $k^4$  como extensión de la aproximación parabólica [4]:

$$E_{c(v)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{e(h)}^*} (1 - \gamma_{c(v)} k^2) \quad (6.4)$$

siendo  $m_{e(h)}^*$  la masa efectiva de electrones (huecos) y  $\gamma_{c(v)}$  el parámetro de no-parabolicidad, que se asumen con igual valor, dada la simetría de bandas en el punto  $L$  de la estructura de bandas del PbSe (ver capítulo 1), y se determinaron como parámetros de ajuste de las transiciones energéticas interbanda en pozos cuánticos. El valor que se obtuvo fue de  $\gamma_c = \gamma_v = 1.9 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  [4], y es el que se usará en este trabajo. Un ejemplo de la forma que tiene la relación de dispersión de las bandas teniendo en cuenta la no-parabolicidad se representa en la fig. 6.1.



**Figura 6.1** Relación de dispersión de  $E_c$  y  $E_v$  donde se compara la aproximación parabólica (línea discontinua) con la no-parabólica (línea continua) usando los parámetros de no-parabolicidad  $\gamma_c$  y  $\gamma_v$ . Adaptado de [4].

Finalmente, y haciendo uso de la definición de masa efectiva (inversa de la segunda derivada respecto a  $k$  de  $E(k)$ ) y de la ec. 6.4, obtenemos una expresión dependiente de la energía para las masas efectivas no-parabólicas [4]:

$$m_{e(h)}^*(E, X) = \frac{m_{e(h)}^*(0, X)}{\sqrt{1 - \frac{m_{e(h)}^*(0, X) E}{m_0 E_{e(h)}^{np}}}} \quad (6.5)$$

donde  $E_{e(h)}^{np} = \hbar^2 / 8m_0 \gamma_{e(h)}$  y  $m_{e(h)}^*(0, X)$  son las masas parabólicas definidas en la ec. 6.1, siendo  $X$  la temperatura  $T$  o la presión  $P$ , cuya dependencia analizaremos más adelante.

### 6.1.2 Dependencia de la energía de confinamiento con el tamaño

En esta sección vamos a repasar algunas teorías simples que nos darán un valor estimado de las energías de confinamiento del electrón y del hueco y que luego utilizaremos para explicar el comportamiento de los espectros de absorción y PL de QDs de distintos tamaños, y que supondremos esféricos, en medidas de temperatura y presión hidrostática.

#### 6.1.2.1 Modelo de barrera de potencial de paredes infinitas

En un nanocrystal esférico rodeado por una barrera de potencial de paredes infinitas, la energía de los niveles cuantizados del electrón y del hueco dependiente del tamaño del QD (energía de confinamiento), que viene caracterizada por el número cuántico del momento angular,  $l$ , se puede escribir en la aproximación parabólica como:

$$E_{l,n}^{e,h} = \frac{\hbar^2 \phi_{l,n}^2}{2m_{e,h}^* R^2} \quad (6.6)$$

donde  $m_{e,h}^*$  es la masa efectiva del electrón y del hueco, respectivamente,  $R$  es el radio del nanocrystal y  $\phi_{l,n}$  es la raíz  $n$ -ésima de la función esférica de Bessel de orden  $l$ , i.e.,

$j_l(\phi_{l,n}) = 0$  (las cuatro primeras raíces son  $\phi_{0,0} = \pi$ ,  $\phi_{1,0} = 4.49$ ,  $\phi_{2,0} = 5.76$ ,  $\phi_{0,1} = 2\pi$ ).

### 6.1.2.2 Modelo de barrera de potencial de paredes finitas

Una aproximación más realista es la que nos ofrece el cálculo de la energía de confinamiento del electrón y del hueco si se considera un modelo de confinamiento con un potencial finito o de paredes finitas. Para ello, se resuelve la ecuación de Schrödinger para una partícula de masa  $m$ , tal y como se propone en el trabajo de Pellegrini *et al.* [5]:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (6.7)$$

en un potencial centro-simétrico  $V(\vec{r}) = V(r)$  y constante fuera de la partícula de radio  $R$ , de forma que:

$$V(r) = \begin{cases} 0 & , \quad r < R \\ V_0 & , \quad r > R \end{cases} \quad (6.8)$$

Si nos fijamos en la fig. 1.12 (capítulo 1), podemos definir  $V_0$  como:

$$2V_0 = V_{0e} + V_{0h} = E_{g1} - E_{g2} \quad (6.9)$$

en donde  $V_{0e}$  y  $V_{0h}$  son los potenciales de confinamiento (*band-offsets*) para electrones y huecos, respectivamente, y  $E_{g1}$  y  $E_{g2}$  son las anchuras de las bandas prohibidas del material que rodea al QD (ácido oleico) y del PbSe, respectivamente. Al no conocer los *band-offset* para electrones y huecos, supondremos que son iguales,  $V_0 = V_{0e} = V_{0h}$ . Esta aproximación no es del todo mala si  $E_{g1}$  es suficientemente grande, como es nuestro caso.

La solución de la parte radial de la ec. 6.7 en coordenadas esféricas para el estado fundamental,  $l = 0$ , nos viene dado en términos de funciones esféricas de Bessel de primera y tercera especie de orden cero para dentro y fuera del QD, respectivamente:

$$R_d \propto \begin{cases} j_0(k_{in}r) = \frac{\text{sen}(k_{in}r)}{k_{in}r} & , \quad r < R \\ h_0^{(1)}(k_{out}r) = -\frac{\exp(-k_{out}r)}{k_{out}r} & , \quad r > R \end{cases} \quad (6.10)$$

donde

$$k_{in}^2 = \frac{2m^*E}{\hbar^2} \quad ; \quad k_{out}^2 = \frac{2m_0|E-V_0|}{\hbar^2} \quad (6.11)$$

en donde  $m^*$  es la masa efectiva del electrón o del hueco en el semiconductor. Tras imponer las condiciones de contorno adecuadas (los detalles se pueden encontrar en [5]) se llega a una ecuación trascendente cuya resolución nos dará la energía de confinamiento del electrón,  $E_e$ , y del hueco,  $E_h$ :

$$x \cot(x) = 1 - \left(\frac{m^*}{m_0}\right) - \sqrt{\left(\frac{m^*}{m_0}\right) \left(\frac{V_0}{\Delta} - x^2\right)} \quad (6.12)$$

donde

$$x = k_{in}R \quad ; \quad \frac{1}{\Delta} = \frac{2m^*R^2}{\hbar^2} \quad (6.13)$$

En los cálculos que se han realizado se ha tenido únicamente en cuenta las soluciones en el interior del QD (con  $k_{in}$ ), pues fuera de él los valores de la función de onda decaen exponencialmente, por lo que se pueden despreciar sin problemas.

#### *Corrección por la interacción coulombiana*

Al estar el par electrón-hueco confinados en una estructura nanométrica se forma la cuasipartícula llamada excitón [6], en la que hay que tener en cuenta la interacción coulombiana, que en el caso de tratarse de un excitón de Wannier-Mott (se considera que el excitón no “observa” los detalles de la red, sino que está inmerso en un medio dieléctrico) [7], sería débil debido al apantallamiento producido por el resto del sólido.

En el contexto de la teoría de perturbaciones a primer orden [8,5], la interacción coulombiana entre el electrón y el hueco se puede calcular como:

$$E_{e-h} = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon(r_{e-h})} \int_0^R R_d^2(r_h) r_h dr_h \int_0^{r_h} R_d^2(r_e) r_e^2 dr_e \quad (6.14)$$

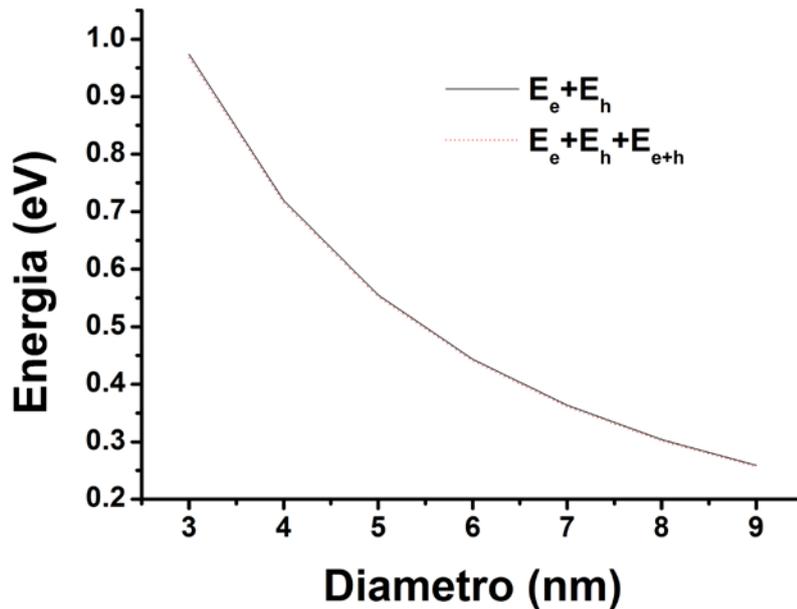
siendo  $\epsilon_0$  la constante dieléctrica del vacío y en donde se vuelve a realizar la integración dentro del volumen del QD, siendo la contribución del exterior, en comparación, hasta tres órdenes de magnitud menor [9]. Dado el reducido tamaño de los QDs, hacemos uso de una función dieléctrica dependiente del tamaño [10,5]:

$$\frac{1}{\epsilon(r_{e-h})} = \frac{1}{\epsilon(\infty)} - \left[ \frac{1}{\epsilon(\infty)} - \frac{1}{\epsilon(0)} \right] \times \left[ 1 - \frac{\exp(-\langle r_{e-h} \rangle / \rho_e) + \exp(-\langle r_{e-h} \rangle / \rho_h)}{2} \right] \quad (6.15)$$

donde  $\langle r_{e-h} \rangle = 0.69932 \cdot R$  es la distancia media electrón-hueco [10],  $\epsilon(0) = 227$  y  $\epsilon(\infty) = 25$  [11,5] son la constante dieléctrica estática y óptica, respectivamente, y donde se ha definido  $\rho_{e,h}$  como:

$$\rho_{e,h} = \left( \frac{\hbar}{2m_{e,h}\omega_{LO}} \right)^{1/2} \quad (6.16)$$

siendo  $\hbar\omega_{LO} = 16.8$  meV la energía del fonón LO [11,5]. Al ser la constante dieléctrica óptica muy alta, el valor de la corrección coulombiana es muy bajo, del orden del meV, como se aprecia en la fig. 6.2, por lo que no se tendrá en cuenta este término en nuestros cálculos posteriores.



**Figura 6.2** Energías de confinamiento total de los portadores con (línea roja punteada) y sin (línea negra sólida) la corrección del término de interacción coulombiana.

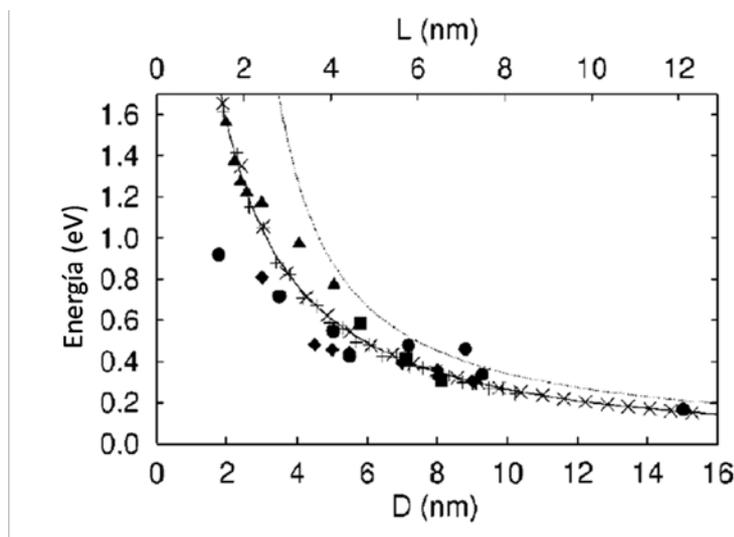
6.1.2.3 Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Este método se basa en el tratamiento atomístico del problema del confinamiento, utilizando solo los orbitales atómicos más externos (generalmente los electrones del *shell*) como base para la función de onda, reemplazando el hamiltoniano de muchos cuerpos por otro parametrizado y obteniendo las energías a partir de su diagonalización. En las refs. [12,13] se pueden encontrar detalles matemáticos sobre este método.

Allan y Delerue [14] realizan cálculos con este método para QDs de PbSe y encuentran un buen acuerdo con los datos experimentales para la energía de la transición óptica fundamental (o anchura de banda efectiva) y cuya curva (ver fig. 6.3) se puede aproximar por su correspondiente ajuste a la inversa de un polinomio de segundo grado, según la ec. 6.17:

$$E_g(D) = E_g(\infty) + \frac{1}{0.0105D^2 + 0.2655D + 0.0667} \quad (6.17)$$

donde  $D$  es el diámetro del QD y  $E_g(\infty)$  la energía del gap en el material masivo. Esta aproximación se comparará con las dos aproximaciones anteriores y con nuestros datos experimentales (sección 6.2.1). La idea es usar una aproximación simple (masa efectiva con paredes finitas) para modelizar el comportamiento con la temperatura y la presión, inviable usando una teoría atómica, como la expuesta aquí.



**Figura 6.3** Cálculo de la anchura de banda efectiva para QDs de PbSe esféricos ( $\times$ , diámetro  $D$ ) y cúbicos ( $+$ , arista  $L$ ). El eje de abscisas es para cubos y esferas del mismo volumen ( $L = D(\pi/6)^{1/3}$ ). La línea punteada es el

cálculo  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  de la ref. [15]. Los puntos experimentales están extraídos de la literatura: ref. [16] (■), ref. [15] (●), ref. [17] (▲) y ref. [18] (◆). Extraído de [14].

### 6.1.3 Dependencia de la energía de confinamiento con la temperatura

La variación de la anchura de la banda prohibida efectiva en QDs de PbSe masivo con la temperatura contendrá varias contribuciones:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right) = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{red} + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{e-ph} + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{strain} + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{envol.} \quad (6.18)$$

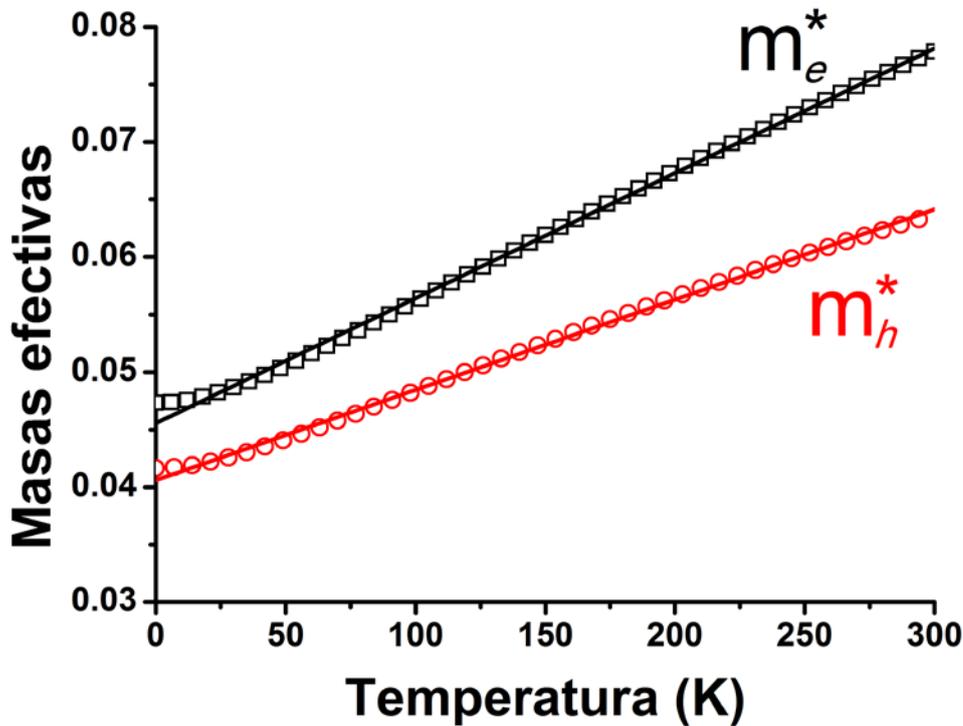
Todas estas contribuciones no se van a poder separar de forma experimental, pero podremos aislar las que van a depender del tamaño del QD de las que no lo van a hacer. Los dos primeros términos apenas varían con el confinamiento cuántico por reducción de tamaño en el PbSe (QDs), esto es, van a ser contribuciones intrínsecas de este semiconductor. Así, el primer término de la ec. 6.18 corresponde a la expansión térmica de la red, que para el PbSe masivo es de  $2 \times 10^{-5} K^{-1}$ , lo que supone un coeficiente de  $230 \mu eV/K$  para temperaturas mayores de 150 K [19,20], casi la mitad del coeficiente de temperatura medido experimentalmente ( $\sim 450-500 \mu eV/K$ ). El segundo término tiene que ver con el acoplamiento electrón-fonón y puede ser importante para este material (para el PbS es de unos  $150 \mu eV/K$ ), más adelante podremos obtener información experimental sobre este acoplamiento para analizar las anchuras de línea de nuestros espectros en función del tamaño del QD. El tercer término tiene que ver con las tensiones mecánicas en el nanocristal (QD), tanto volúmica como superficial, si bien apenas varía con el tamaño y sería del orden de algunas decenas de  $\mu eV$  y negativo.

El último término es el que más nos interesa y que podemos estimar con el modelo de masa efectiva y barrera de potencial finita, pues representa el efecto de la temperatura en la función de onda envolvente de los portadores confinados en el QD. Este término tiene dos contribuciones a su vez, una debida a la expansión de la red, que aumentaría ligeramente el tamaño del QD [21], y otra relativa al cambio que pueda sufrir la masa efectiva del material con la temperatura, por su gran influencia en la energía de confinamiento de los portadores [22]. La dependencia de la masa efectiva con la temperatura que se obtiene usando las ecs. 6.1-6.3 tiene una dependencia aproximadamente lineal con la temperatura, tal y como se observa en la fig. 6.4. Como

se aprecia en esta figura, el incremento de la masa efectiva de los electrones y de los huecos en la región de temperaturas 0-300 K es  $\approx 66\%$  y  $\approx 52\%$  respectivamente, siendo muy elevado si se compara con las variaciones medidas en otras familias de semiconductores, como los III-V o los II-VI. La dependencia lineal con la temperatura observada para las masas efectivas en el PbSe nos permite formular una expresión más práctica de la forma:

$$m_{e,h}^*(0,T) = m_{e,h}^*(0,0) \left[ 1 + F_{e,h}^T \frac{1}{E_g(0)} \frac{dE_g^{bulk}}{dT} T \right] \quad (6.19)$$

donde  $m_e^*(0,0) = 0.045m_0$  y  $m_h^*(0,0) = 0.040m_0$ . El coeficiente de temperatura  $dE_g^{bulk}/dT$  viene determinado de un ajuste lineal de la ec. 6.2, cuya pendiente resulta ser de  $470 \mu eV/K$ , en buen acuerdo con los datos experimentales reportados. El ajuste de las masas efectivas de Preier (símbolos en la fig. 6.4) con la ec. 6.19 (líneas en la fig. 6.4) nos da un valor de  $F_e^T = 0.745$  y  $F_h^T = 0.61$ .



**Figura 6.4** Masas efectivas calculadas con las ecs. 6.1-6.3 para el electrón ( $m_e^*$ ) (cuadrados negros) y el hueco ( $m_h^*$ ) (círculos rojos) en función de la temperatura. Las líneas sólidas representan un ajuste lineal con la ec. 6.19.

Esta aproximación lineal nos simplificará la modelización de las energías de confinamiento de los portadores en los QDs de PbSe en función de la temperatura y, más importante, en función de la presión hidrostática, donde la variación de la masa efectiva es desconocida.

## 6.2 Resultados experimentales y discusión

### 6.2.1 Medidas de absorción y fotoluminiscencia a temperatura ambiente

Se prepararon distintas muestras de QDs de PbSe coloidales a partir de síntesis química, descrita en la sección 2.1.1. Los diámetros de estos QDs se midieron a partir de la deposición de éstos en rejillas de Cu recubiertos con una película de carbono y de su posterior análisis de las imágenes tomadas por TEM (ver sección 2.2.1), algunas de las cuales se pueden observar en la fig. 6.5 junto con sus histogramas, que se ajustan a una distribución gaussiana.

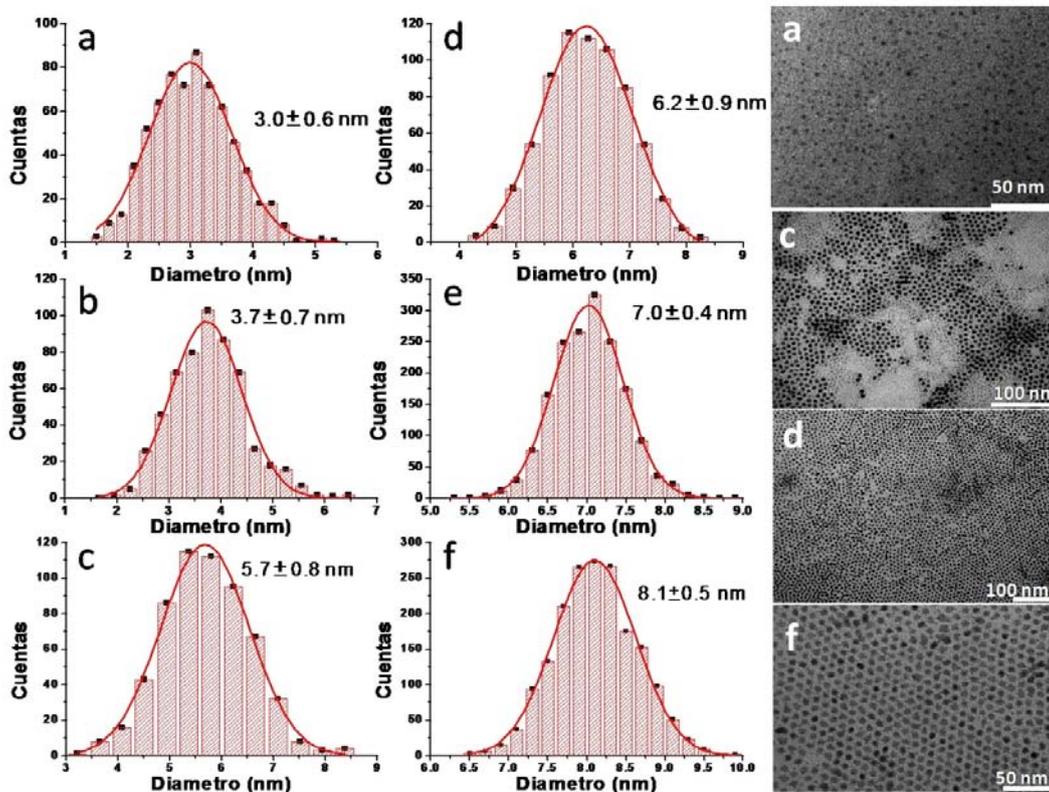


Figura 6.5 Histogramas de tamaño e imágenes TEM de algunas muestras de QDs de PbSe.

El primer problema al que nos enfrentamos es la determinación experimental de los potenciales de confinamiento  $V_0$  en el modelo de paredes finitas descrito en la sección 6.1.2.2, donde recordemos que vamos a suponer que son idénticos para electrones y huecos. Para ello, hemos medido los espectros de absorción y PL para diversos tamaños de QDs a temperatura ambiente y hemos determinado su anchura y posición espectral del pico excitónico mediante ajustes a curvas gaussianas.

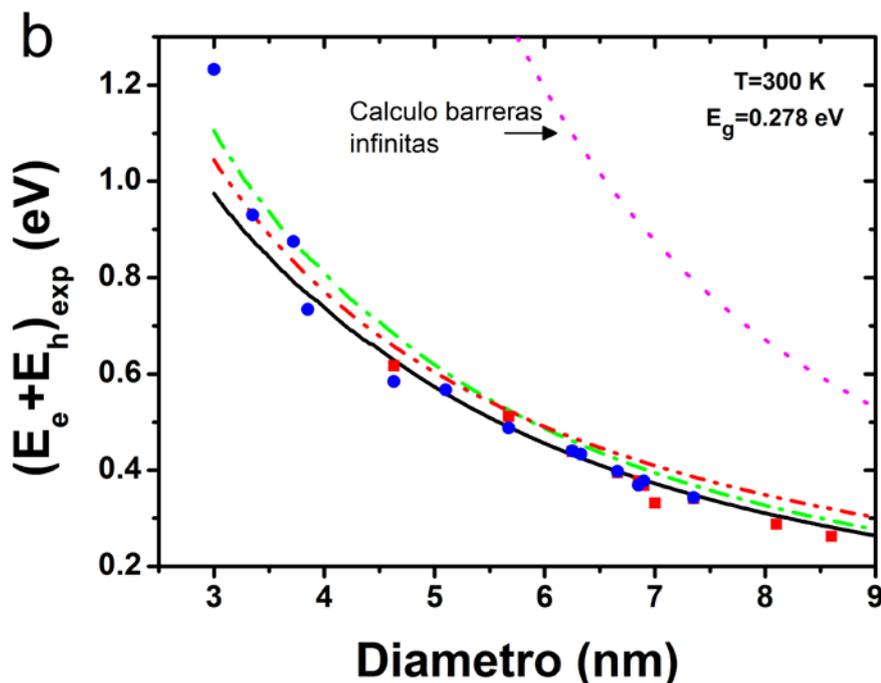
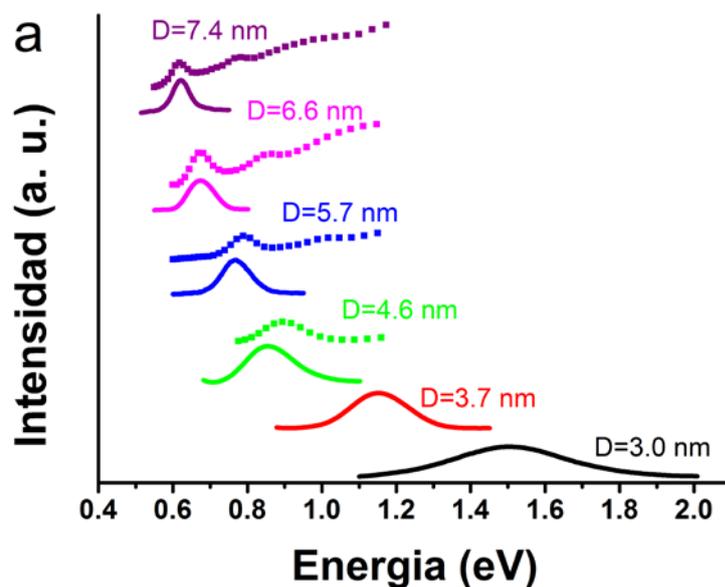
Como ya se discutió en la sección 6.1.2.2, en el cálculo para determinar la energía de confinamiento del par electrón-hueco,  $(E_e + E_h)_{\text{exp}}$ , se despreciará la corrección debido a la interacción coulombiana, i.e.  $E_{e-h} \approx 0$ , por lo que únicamente se sustraerá la anchura de la banda prohibida del PbSe masivo a la del pico excitónico determinado experimentalmente,  $E_{\text{exp}}$ , de forma que:

$$E_{\text{exp}} = (E_e + E_h)_{\text{exp}} + E_{e-h} + E_g^{\text{bulk}} \Rightarrow (E_e + E_h)_{\text{exp}} = E_{\text{exp}} - E_g^{\text{bulk}} \quad (6.20)$$

siendo  $E_g^{\text{bulk}} = 278$  meV a  $T = 300$  K (ec. 6.2). Esta conversión nos permitirá comparar directamente los resultados teóricos descritos en la sección 6.1 con los datos experimentales.

En la fig. 6.6a se muestran algunos espectros de absorción y de PL para tamaños de QDs de PbSe de entre 3 y 8 nm. Como era de esperar, se aprecia un corrimiento hacia energías mayores a medida que el tamaño del QD es menor, debido al confinamiento cuántico de los portadores. Aunque queda fuera del ámbito de este trabajo, en los espectros de absorción se suelen ver dos y, a veces, hasta tres picos de intensidad [23-25], sobre todo para QDs grandes, donde los estados excitados caen en el rango de detección. Estos picos están asociados a las transiciones electrónicas, correspondiendo una transición del tipo  $S_h \rightarrow S_e$  para el fundamental a baja energía, y  $S_h \rightarrow P_e$  (ó  $P_h \rightarrow S_e$ ) y  $P_h \rightarrow P_e$  para el segundo y tercer pico, respectivamente [26,14]. Sin embargo, las transiciones  $P \rightarrow S$  y  $S \rightarrow P$  están formalmente prohibidas por la regla de conservación de la paridad [27-30,16]. Ha habido diferentes intentos de explicar los espectros de absorción experimentales, entre los cuales se ha sugerido que la anisotropía de las bandas (relacionado directamente con las masas efectivas), pueda permitir dichas transiciones al haber una mezcla de estados [31]. Se aprecia en la misma figura un corrimiento Stokes (diferencia de energía entre el pico de emisión y el de

absorción) que se incrementa al reducirse el tamaño del QD, siendo el corrimiento de unos pocos meV para los QDs de 7.4 nm y 6.6 nm, mientras que para los tamaños de 5.7 nm y 4.6 nm llega a ser de 30 meV y 40 meV, respectivamente. Para estos dos últimos tamaños significa un corrimiento de hasta 5-6% de la energía total de confinamiento, lo que ya había sido observado por otros autores [16]. En coincidencia con nuestros resultados para los QDs más grandes, también otros autores observan un corrimiento Stokes pequeño, que disminuye con la energía de confinamiento [32], e incluso un corrimiento anti-Stokes de hasta ~10 meV [33].



**Figura 6.6** a) Espectros de absorbanza (puntos) y de PL (líneas) para distintos tamaños de QDs de PbSe. b) Energía de confinamiento calculada en función del diámetro, usando diferentes aproximaciones: la aproximación de barrera de potencial de paredes infinitas (línea rosa ---), la aproximación de tight-binding (línea roja -.-) y la aproximación de barrera de potencial de paredes finitas con masa efectivas parabólicas (línea verde -.-) y no parabólicas (línea negra continua). La energía de confinamiento experimental deducida de los picos de absorción del estado fundamental y de la PL (ec. 6.20) están representados por cuadrados rojos y círculos azules, respectivamente.

En la fig. 6.6b se analiza la energía de confinamiento en función del tamaño con las teorías propuestas en la sección 6.1. Aislar la contribución de confinamiento con el tamaño del QD nos va a servir más tarde para entender cómo afecta el confinamiento cuántico en función de la temperatura y la presión. La aproximación de potencial de barrera infinito claramente sobreestima la energía de confinamiento experimental, por lo que no es un modelo válido para nuestros propósitos. La aproximación de tight-binding, como veremos más adelante y pese a estar en buen acuerdo con nuestros datos experimentales, no resulta apropiada para explicar los coeficientes de presión experimentales de la energía de confinamiento en función de la variación del tamaño del QD. Sin embargo, el cálculo usando el modelo de potencial de paredes finitas incluyendo o no el término de no-parabolicidad en las masas efectivas nos va a ofrecer un buen acuerdo con los datos experimentales. Concretamente, obtenemos un ajuste razonable para tamaños por encima de 3 nm con  $V_0 = 3$  eV, siendo muy similar a la predicción hecha por tight-binding.

### 6.2.2 Medidas de absorción y PL con la temperatura

Una vez se ha determinado de forma empírica el valor de  $V_0$ , ya estamos en disposición de calcular la tendencia de la energía de confinamiento con la temperatura. Para ello sustraemos, de modo similar a como se hizo en la sección anterior, el valor de la anchura de la banda prohibida del PbSe con la temperatura a la energía experimental del pico de PL (ec. 6.20). De esta forma, se aísla la dependencia con la temperatura de la energía de confinamiento total para un determinado QD ( $R \ll a_B$ ) de la variación intrínseca del PbSe, tal y como se representa en la fig. 6.7 y comparar los datos experimentales con la energía  $(E_e + E_h)(T)$  calculada con nuestra teoría de potencial de paredes finitas.

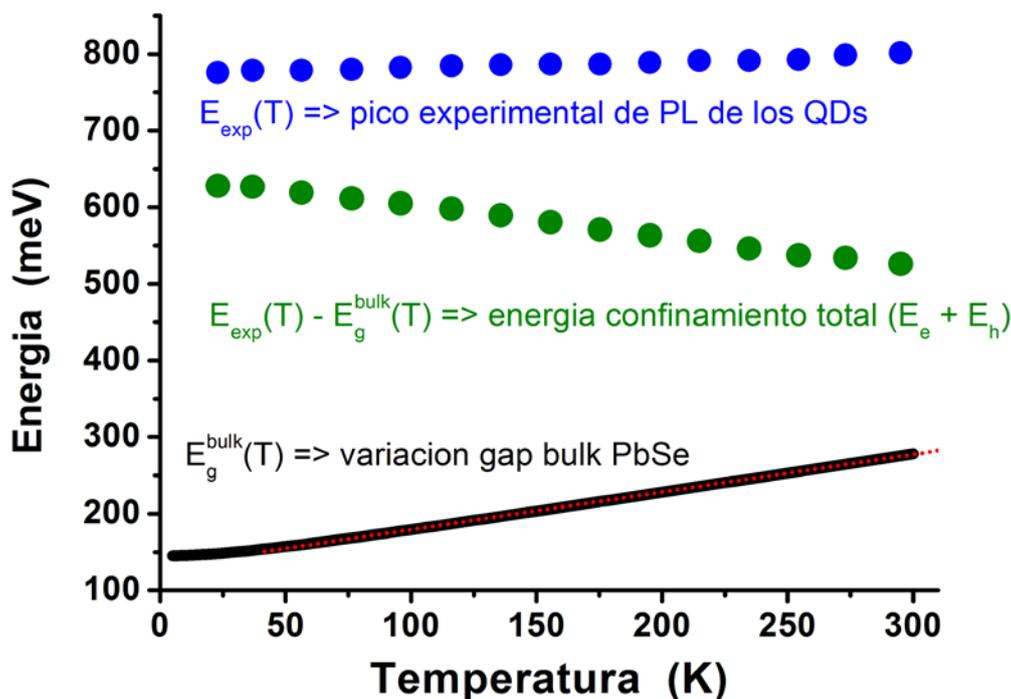
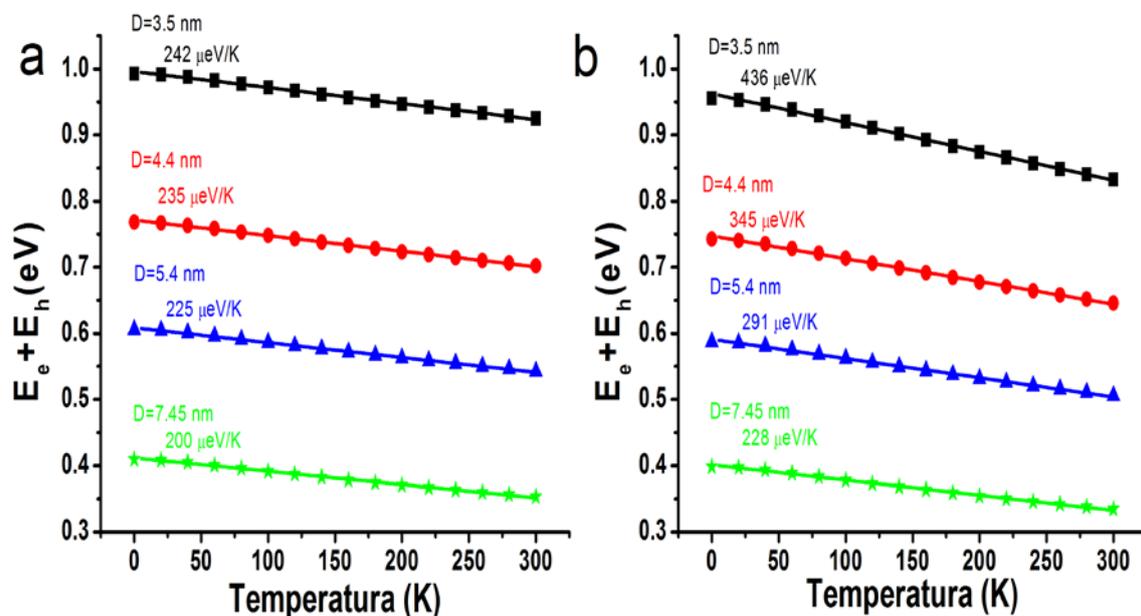


Figura 6.7 Esquema del procedimiento para extraer la variación de la energía de confinamiento total de los QDs.

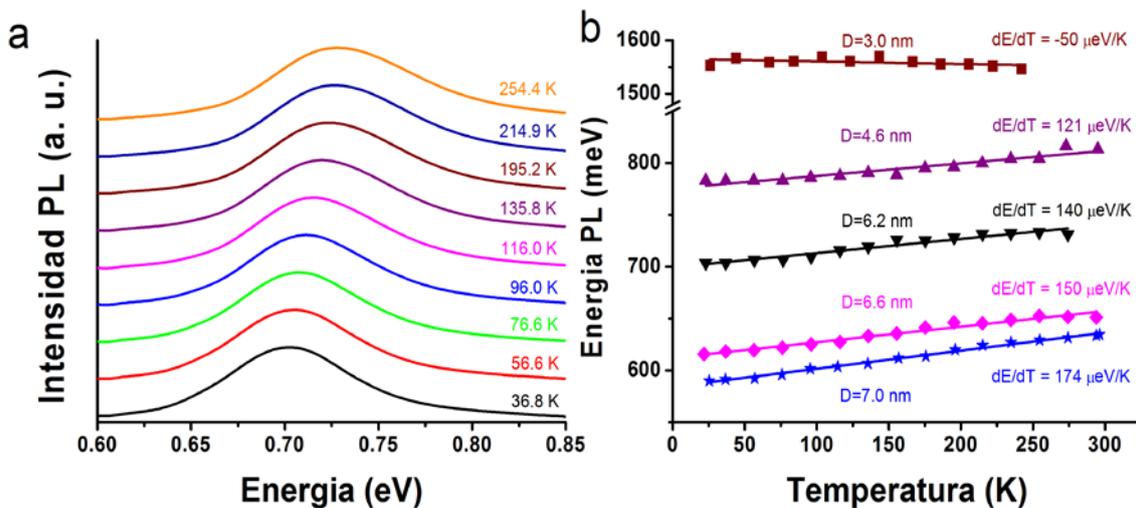
Para hacerse una idea de la diferencia entre considerar masas parabólicas (ecs. 6.1-6.3) y la aproximación no-parabólica (ec. 6.5), se ha calculado  $E_e + E_h$  con la temperatura para cuatro tamaños de QDs con el potencial de confinamiento obtenido en la sección 6.2.1 ( $V_0 = 3$  eV), como se muestra en la fig. 6.8. De estas curvas podemos deducir el coeficiente de temperatura asociado a la función envolvente (confinamiento de los portadores) en la ecuación 6.18.



**Figura 6.8** Cálculo de la energía de confinamiento total en función de la temperatura con  $V_0 = 3$  eV considerando a) la aproximación parabólica y b) la corrección asociada a la no-parabolicidad de las masas efectivas. Los puntos son extraídos de la teoría, mientras que las líneas sólidas son los ajustes lineales cuya pendiente será el coeficiente de temperatura buscado.

Al aumentar el tamaño del QD el coeficiente de temperatura disminuye apenas un 20% en el caso de usar masas parabólicas y hasta un 50% considerando la no-parabolicidad de las bandas, en el mismo rango de diámetros ( $\Delta D \approx 4$  nm). Como es lógico, las mayores diferencias entre ambas aproximaciones se encuentran a tamaños pequeños, pues la energía de confinamiento es mayor y la no-parabolicidad cobra más importancia (las soluciones de la ecuación trascendente 6.12 provienen de un valor de  $k_{in}$  cada vez más elevado).

En la fig. 6.9a se observa el corrimiento hacia altas energías del espectro de PL con la temperatura para una muestra de QDs de 6.2 nm de diámetro promedio (fig. 6.5d). En la fig. 6.9b se representa la energía del pico de PL para éste y otros tamaños de QDs. Se puede destacar el cambio de signo del coeficiente de temperatura efectivo ( $dE_g^{QD}/dT$ ) para QDs con  $D = 3$  nm. En el resto de casos, a medida que aumenta progresivamente el tamaño,  $dE_g^{QD}/dT$  es positivo y se incrementa con el tamaño, acercándose al valor del coeficiente de temperatura del PbSe masivo,  $dE_g^{bulk}/dT$  ( $\approx 510 \mu eV/K$ ) [34]. Estos valores son similares a los obtenidos en la refs. [35,21], pudiéndose atribuir la discrepancia en los valores a que los QDs están inmersos en un medio distinto (vidrio) [15] y a la distribución de tamaños en las muestras.

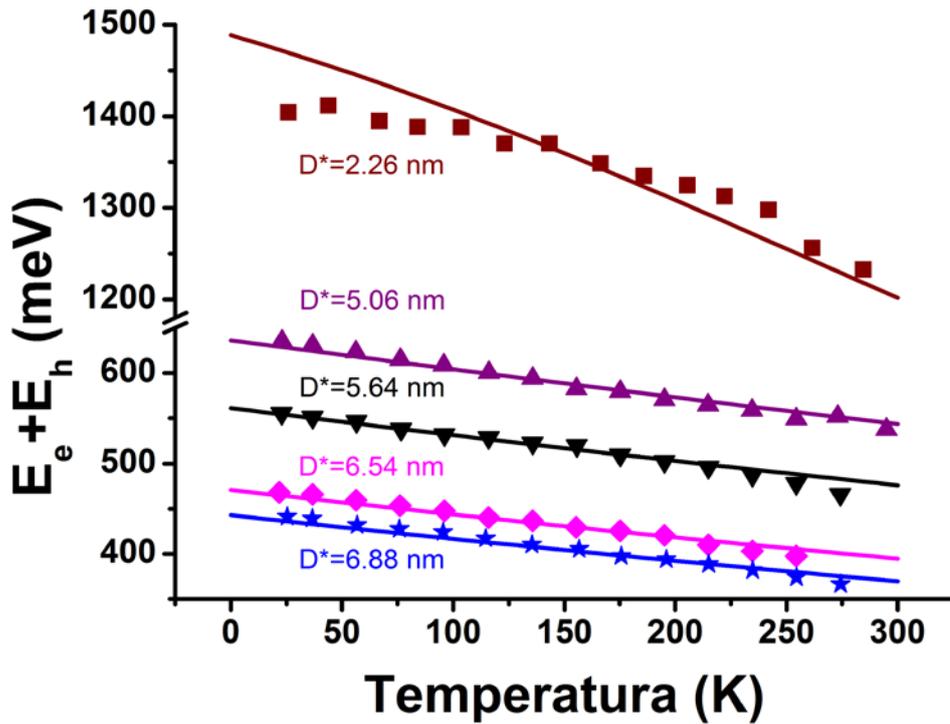


**Figura 6.9** a) Espectro de PL en función de la temperatura para QDs de 6.2 nm de diámetro (se ha sumado cantidades arbitrarias a cada espectro para su mejor representación). b) Energía del pico de PL versus temperatura (puntos) para

diversos tamaños de QDs, cuyo diámetro (experimental, determinado por imágenes TEM) y coeficiente de temperatura (del ajuste lineal, representado por las líneas sólidas) se incluyen en el gráfico.

Para explicar estos resultados experimentales, seguimos la hipótesis sugerida por Liptay *et al.* [22] donde al sustraer la contribución de la masa efectiva a  $dE_g^{QD}/dT$ , obtienen un valor semejante al coeficiente del material bulk, por lo que la dependencia de la masa efectiva con la temperatura explica, en su mayor parte, la dependencia con el tamaño del coeficiente de temperatura efectivo, siendo también esta hipótesis válida para QDs de PbS. Esta hipótesis ha sido sugerida también en [19], donde se demuestra que por debajo de tamaños de alrededor de 4 nm, se obtienen valores negativos de  $dE_g^{QD}/dT$  [35,36]. De esta forma, y haciendo uso de la aproximación lineal de la masa efectiva que proponemos con la ec. 6.19, siempre dentro del modelo de paredes finitas con  $V_0 = 3$  eV y masas no parabólicas, ajustamos la curva de la energía de confinamiento, siendo el diámetro del QD el parámetro de ajuste,  $D^*$ . La fig. 6.10 representa el ajuste de la teoría con la energía de confinamiento experimental y en la Tabla 6.1 están resumidos los valores de  $dE_g^{QD}/dT$ , los coeficientes de temperatura de la energía de confinamiento,  $d(E_e + E_h)/dT$ , y el diámetro  $D^*$  con el que se obtiene un buen ajuste con los resultados experimentales.

El análisis de los resultados revela un buen acuerdo entre los valores de  $D^*$  y los determinados por imágenes TEM. Resulta interesante la diferencia entre los coeficientes de temperatura experimental y teórico para QDs de 3 nm, seguramente debido a que para energías de confinamiento muy elevadas, la aproximación de la masa efectiva deja de ser válida [22]. El hecho de que se necesiten hasta dos cifras significativas para el valor de  $D^*$  es un indicador de hasta qué punto es sensible la energía de confinamiento con el tamaño de los QDs. De esta forma, se demuestra como la dependencia de la masa efectiva con la temperatura en nuestra aproximación lineal (ec. 6.19) es una buena aproximación, mientras se esté dentro del régimen de confinamiento fuerte. Las discrepancias pueden ser debidas, como ya se comentó anteriormente, a efectos de menor orden, como la dependencia de la interacción electrón(hueco)-fonón con el confinamiento. La zona de menor variación observada en la zona  $T < 50$  K ya fue reportada en otros trabajos para QDs de CdSe [37,22].



**Figura 6.10** Energía de confinamiento total experimental (puntos) en función de la temperatura para los mismos QDs de la fig. 6.9b. Las líneas sólidas son el resultado del mejor ajuste considerando una dependencia lineal de la masa efectiva según la ec. 6.19, usando el diámetro como parámetro de ajuste ( $D^*$ ), que se adjunta en la gráfica con el mismo color que las curvas.

Como ya se mencionó anteriormente, uno de estos efectos es el acoplamiento electrón(hueco)-fonón, que cobra especial relevancia para tamaños pequeños de QD [21]. Particularmente, la dispersión de los fonones LO domina la anchura de línea de la transición excitónica,  $\Gamma$ , al aumentar la temperatura. Esta dependencia se puede descomponer en la suma de una componente inhomogénea,  $\Gamma_{inh}$ , asociada principalmente al tamaño y forma de los QDs, y de otra componente homogénea,  $\Gamma_{hom}$ , relacionada con la interacción electrón-fonón y dependiente de la temperatura, con un término lineal,  $\sigma$ , que representa el acoplamiento con el fonón acústico, con lo que finalmente tenemos que:

$$\Gamma = \Gamma_{inh} + \Gamma_{hom} = \Gamma_{inh} + \sigma T + \frac{\Gamma_{LO}}{\left[\exp(E_{LO}/k_B T) - 1\right]} \quad (6.21)$$

donde el tercer término representa el producto de la fuerza de acoplamiento excitón-fonón,  $\Gamma_{LO}$  y el número de fonones, representado por la estadística de Bose-Einstein,

con  $E_{LO} = 16.8$  meV [38, 39] siendo la energía del fonón LO y  $k_B T$  la energía térmica ( $k_B$  es la constante de Boltzmann).

Diámetro QDs por TEM(nm)	$dE_g^{QD}/dT$ (fig. 6.9b) ( $\mu\text{eV/K}$ )	$d(E_e + E_h)/dT$ ajuste lineal ( $\mu\text{eV/K}$ )	Diámetro QDs teórico( $D^*$ )(fig. 6.10) (nm)	$d(E_e + E_h)/dT$ teórico (fig. 6.10) ( $\mu\text{eV/K}$ )
$3.0 \pm 0.6$	$-(49 \pm 25)$	$-(520 \pm 32)$	2.26	$-(970 \pm 7)$
$4.6 \pm 0.3$	$121 \pm 11$	$-(356 \pm 8)$	5.06	$-(309.3 \pm 0.6)$
$6.2 \pm 0.9$	$140 \pm 10$	$-(337 \pm 12)$	5.64	$-(284.2 \pm 0.7)$
$6.6 \pm 0.9$	$150 \pm 8$	$-(326 \pm 9)$	6.54	$-(254.3 \pm 0.9)$
$7.0 \pm 0.4$	$174 \pm 4$	$-(305 \pm 5)$	6.88	$-(245.0 \pm 0.9)$

**Tabla 6.1** Resumen de los resultados del ajuste con la aproximación lineal de la masa efectiva con la temperatura: en la 1ª columna están los diámetros de los QDs determinados por TEM y en la 2ª columna están los coeficientes de temperatura efectivos (fig. 6.9b); la 3ª columna son los coeficientes de temperatura obtenidos al ajustar linealmente las energías de confinamiento totales, mientras que la 4ª y 5ª columna muestran los valores del diámetro de los QDs derivados del ajuste utilizando el modelo teórico y el coeficiente de temperatura derivado de dicho ajuste, respectivamente (ver fig. 6.10).

La ec. 6.21 se la conoce como relación de Bose-Einstein. La anchura de línea de la PL a distintas temperaturas se extrae del ajuste con funciones gaussianas para distintos tamaños de QDs. Estos puntos experimentales, junto con el mejor ajuste a la ec. 6.21, se muestran en la fig. 6.11. En la Tabla 6.2 se resumen los valores de los parámetros encontrados en dicho ajuste. La variación del valor de  $\sigma$  solo era apreciable para los QDs más pequeños, pero cuya inclusión en el modelo arrojaba pobres resultados, por lo que se ha considerado  $\sigma = 0$ . Esto ya fue demostrado en los trabajos de G. I. Maikov *et al.* [40,38] en los que se media acoplamiento con fonones acústicos de entre 0.08-0.14 meV/K, pero para tamaños de QDs pequeños, de entre 3 y 4 nm. Por otra parte, dentro del margen de error, podríamos decir que la interacción electrón(hueco)-fonón, medida a través de la constante de acoplamiento,  $\Gamma_{LO}$ , aumenta del orden de un factor 4-5 para los QDs más pequeños.

Diametro QDs(nm)	$\Gamma_{inh}$ (meV)	$\Gamma_{LO}$ (meV)
4.5	110	63
5.5	67	58
6	52	21
6.25	56	10
6.8	70	11.5
7.15	47.5	15.5
7.5	40.5	16.5

Tabla 6.2 Valores de los parámetros de ajuste para la anchura de línea para los distintos tamaños de QDs.

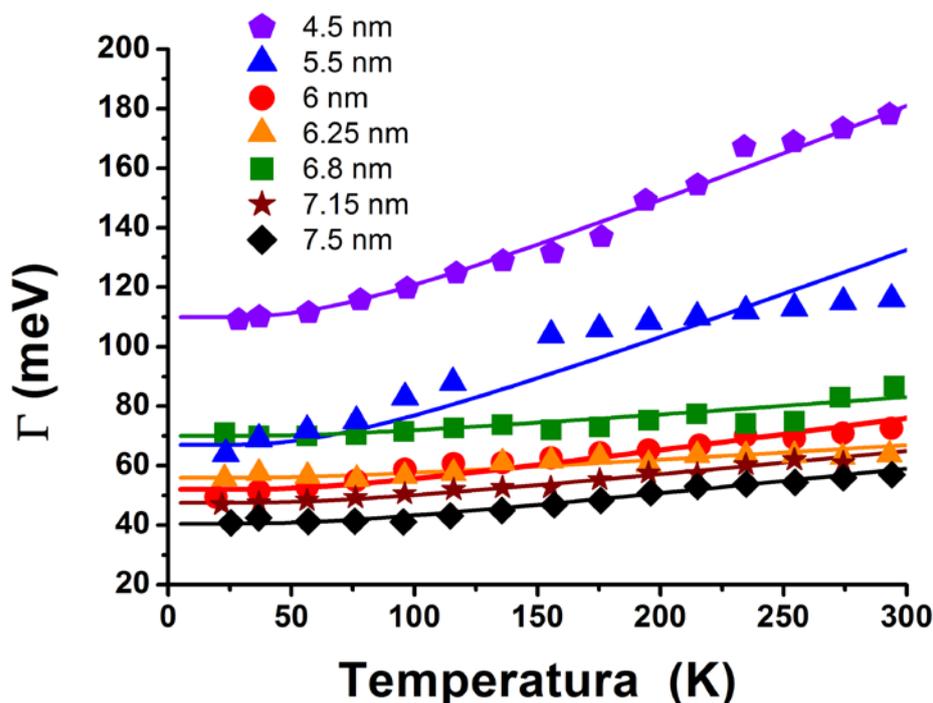


Figura 6.11 Anchura de línea frente a la temperatura para diversos tamaños de QDs y su ajuste usando la relación Bose-Einstein (ec. 6.21).

### 6.2.3 Medidas de absorción y PL con la presión

El modelo usado arriba para el cálculo de las masas efectivas del electrón y del hueco está en un relativo buen acuerdo con la dinámica óptica que estudia la dependencia con el tamaño del QD y en el régimen de temperatura entre 20-300 K. En esta sección, intentaremos explicar la variación de la transición óptica fundamental con la presión hidrostática. Asumiremos, en principio, dos contribuciones físicas principales que explicarían los coeficientes de presión encontrados experimentalmente y que se resumen en la siguiente expresión para la energía de confinamiento total:

$$(E_e + E_h)(P) = (E_e + E_h)(0) + \frac{\partial(E_e + E_h)}{\partial D} \frac{\partial D}{\partial P} P + \frac{\partial(E_e + E_h)}{\partial m_{e,h}^*} \frac{\partial m_{e,h}^*}{\partial P} P \quad (6.22)$$

donde el primer término representa el confinamiento a presión ambiente, el segundo término refiere a la reducción mecánica del volumen del QD por la presión y el tercer término corresponde a la variación de la masa efectiva con la presión.

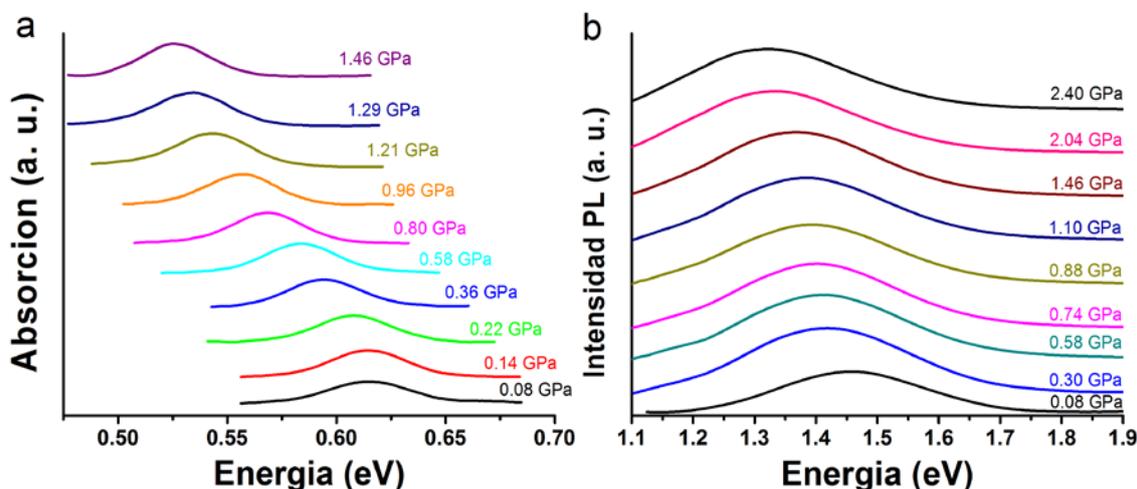
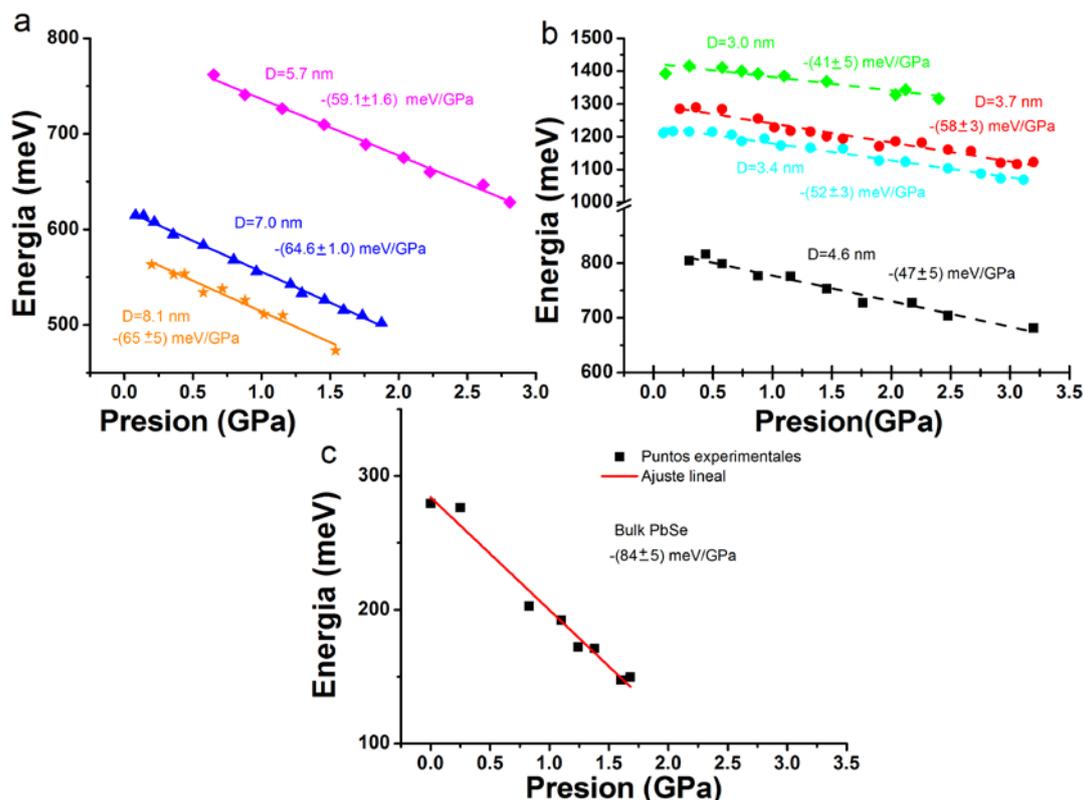


Figura 6.12 Espectros de a) absorción y de b) PL en función de la presión para QDs de 7 y 3 nm, respectivamente.

En la fig. 6.12 puede apreciarse el corrimiento hacia energías menores del borde de absorción y del espectro de PL al aumentar la presión para dos tamaños de QD distintos. Estos experimentos se repitieron para QDs con tamaños en el rango 3-8 nm utilizando el dispositivo MDAC y también para el PbSe masivo y QDs de 13 nm de diámetro, utilizando un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared spectroscopy*, FTIR), perteneciente al Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés de la Université Pierre et Marie Curie (CNRS), en Paris.

En las figs. 6.13a y 6.13b se resumen las posiciones de los máximos de los espectros de absorción y de PL, respectivamente, mientras que en la fig. 6.13c se encuentran los datos de la PL de la muestra de PbSe masivo. En el rango 200-250 meV no se pudo realizar ninguna medida debido a la absorción de los diamantes en esa región espectral. Como era de esperar, en todas las muestras se obtiene un coeficiente de presión negativo. A medida que aumenta el tamaño de los QDs, el coeficiente se hace cada vez mayor (en valor absoluto) hasta el límite determinado por el material masivo ( $-84 \text{ meV/GPa}$ ). Nuestros datos están en buen acuerdo con otros valores encontrados en trabajos previos, como por ejemplo, el de Zhuravlev *et al.* [42], donde para muestras de 3, 5 y 7 nm obtienen  $dE_g^{QD}/dP$  de  $-47$ ,  $-54$  y  $-56 \text{ meV/GPa}$ , respectivamente, pero que, sin embargo, hacen uso de un coeficiente de presión para la anchura de la banda

prohibida del PbSe masivo ( $dE_g^{bulk}/dP$ ) inferior al obtenido experimentalmente en nuestro trabajo y en otros anteriores [43-45], así como en medidas pioneras relativas a la emisión laser bajo presión (-86 meV/GPa) [46,47]. También parece existir cierta discrepancia de este valor en los trabajos teóricos, en los que se obtienen valores tales como -56.9 [19], -59.5 [48,42], -51.8 [49] y -73.1 [50] meV/GPa, haciendo uso de distintas aproximaciones.



**Figura 6.13** Posición de los máximos de a) absorbancia y b) PL para varios tamaños de QDs (símbolos) y sus correspondientes ajustes lineales (líneas continuas y discontinuas para la absorción y para la PL); c) medidas de PL de la muestra de PbSe masivo. Se han señalado los diámetros experimentales (medidos por TEM) y el coeficiente de presión efectivo ( $dE_g^{QD}/dP$ ) correspondiente.

Para explicar la dependencia con el tamaño de los coeficientes de presión de la energía de confinamiento ( $d(E_e + E_h)/dP$ ) usaremos la misma hipótesis que en el análisis de los coeficientes de temperatura de la energía de confinamiento: la masa efectiva de los portadores deben de tener una notable variación con la presión, tal y como se ha tenido en cuenta para otros materiales, incluso siendo menos importante esta variación que en nuestro caso [51,52]. Dado que dicha variación con la presión es desconocida, supondremos que es lineal como en el caso de la temperatura (ec. 6.19):

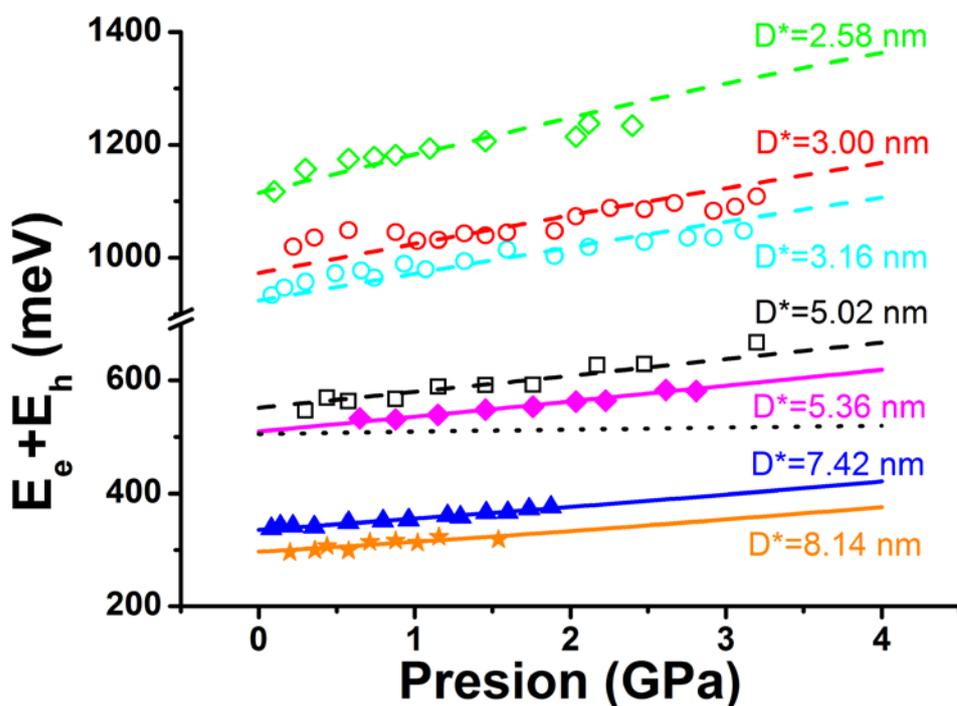
$$m_{e,h}^*(0,P) = m_{e,h}^*(0,0) \left[ 1 + F_{e,h}^P \frac{1}{E_g(0)} \frac{dE_g^{bulk}}{dP} P \right] \quad (6.23)$$

donde ahora  $m_{e,h}^*(0,0) = m_{e,h}^*(E=0, P=0, T=300K)$  viene dada por las ecs. 6.1-6.3,  $dE_g^{bulk}/dP$  es el valor experimental (negativo) del coeficiente de presión del PbSe masivo (fig. 6.13c). Finalmente, supondremos que los coeficientes de proporcionalidad para electrones y huecos son iguales (en el caso de la temperatura diferían en apenas un ~18%), i.e.  $F_e^P = F_h^P = F^P$  y lo utilizaremos con un parámetro de ajuste de la curva experimental. Esto nos deja, aparte del tamaño del QD, otro grado de libertad a la hora de ajustar las curvas experimentales de la energía de confinamiento total con la presión,  $(E_e + E_h)(P)$ . También vamos a considerar, al igual que se hace en las ref. [42], la disminución mecánica del tamaño del QD con la presión, a través de su dependencia con el parámetro de red (con la temperatura, esta dependencia era mucho menos importante para QDs, como ya dijimos), usando la ecuación de estado de Murnaghan:

$$D = \frac{D_0}{[PB'_0/B_0 + 1]^{1/(3B'_0)}} \quad (6.24)$$

donde  $B_0 = 54.1$  GPa [53,54] y  $B'_0 = 4.5$  [43,49] son el módulo de compresibilidad y su derivada con respecto a la presión, respectivamente, siendo  $D_0$  el diámetro de los QDs a  $P = 0$  (presión ambiental).

De forma similar a como se procedió en el caso de la temperatura, se sustrae la dependencia de la anchura de la banda prohibida del PbSe masivo  $\left( (E_g^{bulk}(P[GP a])) [meV] = 278 - 84 \cdot P \right)$  de las curvas de  $E_g^{QD}(P)$  medidas para cada tamaño, de forma que se extrae la variación en presión de la energía de confinamiento total experimental, representada en la fig. 6.14 para los QDs estudiados. Las líneas son el resultado del mejor ajuste que se ha obtenido usando nuestra aproximación teórica con  $D^*$  y  $F^P$  como parámetros libres.



**Figura 6.14** Energía de confinamiento total frente a la presión obtenidos de la PL (símbolos huecos, de la fig. 6.13b) y de la absorción (símbolos llenos, de la fig. 6.13a). El parámetro  $D^*$  que da el mejor ajuste a nuestro modelo se representa al lado de cada curva con el mismo color. La línea punteada corresponde al cálculo de la energía de confinamiento teniendo en cuenta solamente la variación del diámetro con la presión, para el caso  $D_0 = 5.36$  nm, siguiendo la ecuación de Murnaghan (ec. 6.24), que se muestra para su comparación con la línea magenta, que contiene, además, la variación de las masas efectivas con la presión (ec. 6.23).

Tipo de medida	Diámetro QDs por TEM (nm)	$dE_g^{QD}/dP$ (fig. 6.13a,b)(meV/GPa)	$d(E_e + E_h)/dT$ ajuste lineal (meV/GPa)	Diámetro QDs teórico( $D^*$ )(fig. 6.14) (nm)	$d(E_e + E_h)/dP$ teórico (fig. 6.14) (meV/GPa)
PL	$3.0 \pm 0.6$	$-(41 \pm 5)$	$43 \pm 5$	2.58	62.6
PL	$3.4 \pm 0.6$	$-(52 \pm 3)$	$33 \pm 3$	3.16	45.7
PL	$3.7 \pm 0.7$	$-(58 \pm 3)$	$26 \pm 3$	3.00	49.1
PL	$4.6 \pm 0.4$	$-(47 \pm 5)$	$38 \pm 3$	5.02	28.9
Absorción	$5.7 \pm 0.8$	$-(59.1 \pm 1.6)$	$25.1 \pm 1.6$	5.36	27.4
Absorción	$7.0 \pm 0.4$	$-(64.6 \pm 1.0)$	$19.6 \pm 1.0$	7.42	21.3
Absorción	$8.1 \pm 0.5$	$-(65 \pm 5)$	$20 \pm 5$	8.14	19.8

**Tabla 6.3** Resumen de los resultados del mejor ajuste de los datos experimentales a nuestro modelo usando una variación lineal con la presión para las masas efectivas (ec. 6.23). Se listan el diámetro de los QDs medidos por TEM, los coeficientes de presión efectivos (figs. 6.13a y 6.13b), el coeficiente de presión de la energía de confinamiento, (ajuste lineal), así como el diámetro y el coeficiente de presión resultado del mejor ajuste con nuestro modelo.

En la Tabla 6.3 se detallan los valores hallados en el proceso de ajuste. Como era de esperar,  $(E_e + E_h)(P)$  exhibe una pendiente positiva ( $d(E_e + E_h)/dP > 0$ ) que se incrementa al reducirse el tamaño de los QDs. Si se asume una dependencia inversa de la energía de confinamiento con la masa efectiva, un cálculo sencillo muestra que el

coeficiente de presión de la energía de confinamiento es proporcional a la energía de confinamiento misma por lo que, en consecuencia tiende a cero para tamaños grandes de QDs y debe de saturar para tamaños pequeños, pues el primer estado excitado se aproxima a la barrera de potencial. El mejor ajuste para las pendientes se ha alcanzado usando un valor de  $F^P = 0.35$  y los valores de  $D^*$  están en buen acuerdo con los medidos por TEM (ver Tabla 6.3) dentro de la distribución de tamaños gaussianas.

Cabe mencionar el buen acuerdo relativo entre los coeficientes de presión de la energía de confinamiento teóricos y los experimentales (Tabla 6.3, 4ª columna) para el caso de las medidas de absorción. De hecho, estos datos son de particular importancia porque su valor ( $-59$  a  $-65$   $meV/GPa$  para diámetros de  $5.7$  a  $8.1$  nm) superan al valor establecido de  $-59.5$   $meV/GPa$  para el  $dE_g^{bulk}/dP$ , según el argumento expuesto en las refs. [55,42]. Los valores de  $|dE_g^{QD}/dP|$  extraídos de los espectros de PL podrían estar sobreestimados comparados con los extraídos de la absorción porque la presión puede promover transferencia de carga por efecto túnel entre QDs en estrecho contacto, es decir, más cercanos entre sí por efecto de la presión.

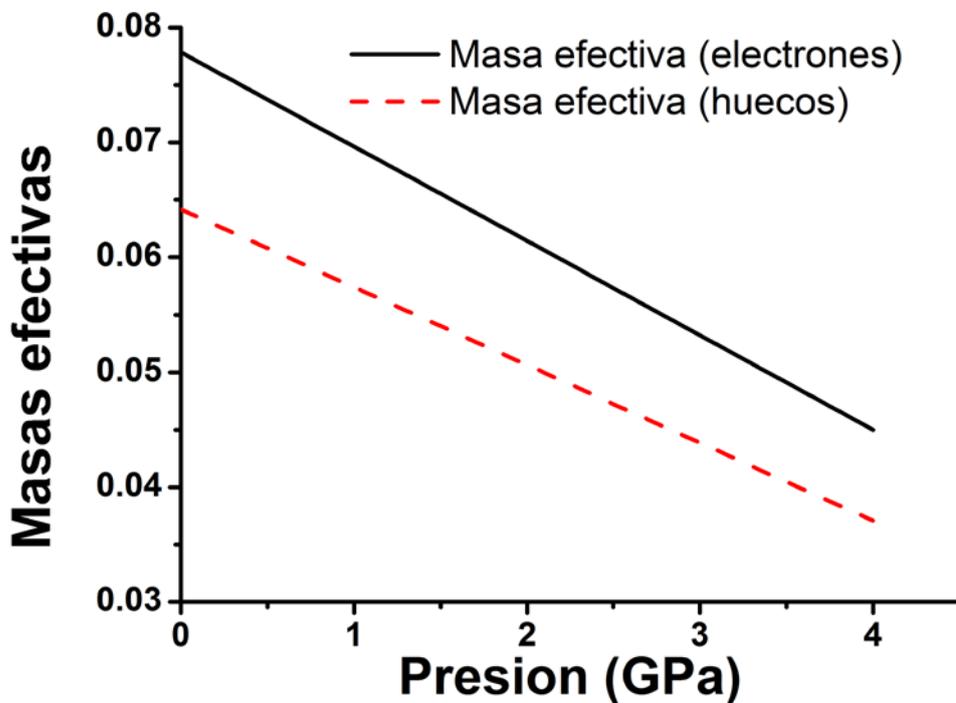
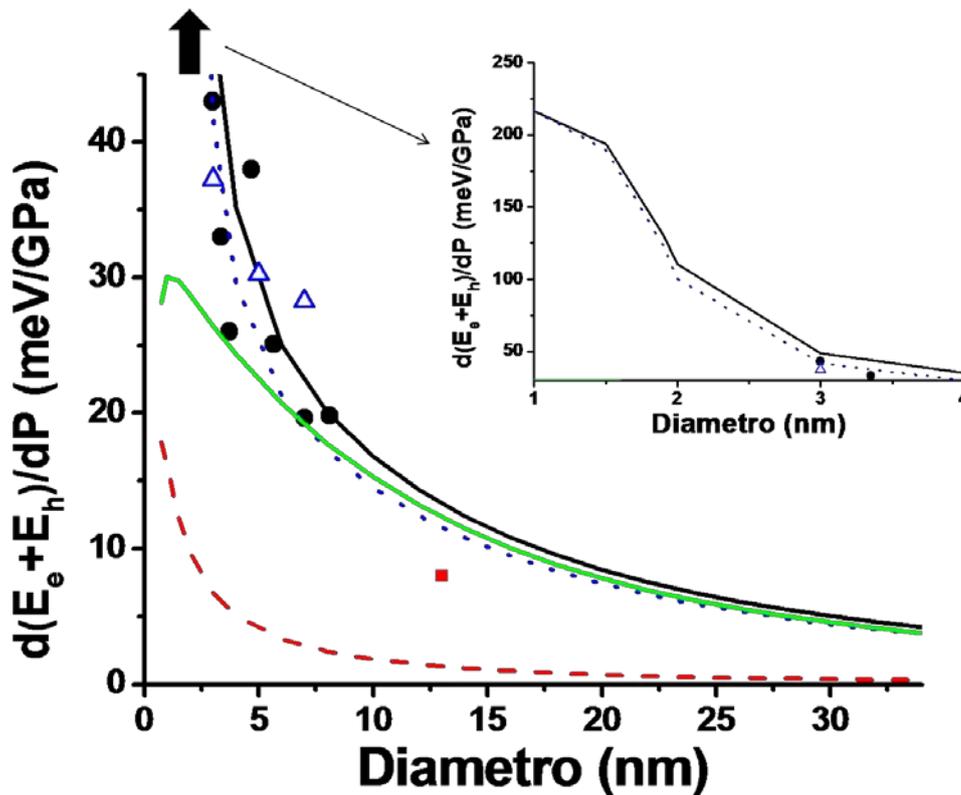


Figura 6.15 Masas efectivas de electrones y huecos dependientes de la presión con  $F_e^P = F_h^P = 0.35$ .

En la fig. 6.15 se representan las masas efectivas para electrón y el hueco siguiendo la ec. 6.23, para el mejor ajuste de todas las curvas experimentales con el parámetro de proporcionalidad  $F^P = 0.35$ , que resulta ser, aproximadamente, la mitad de los valores encontrados para el caso de la temperatura. Esto podría ser debido a que la presión induce solamente un cambio en las distancias interatómicas, mientras que la temperatura induce cambios tanto en la distancia interatómica (a través de la expansión térmica) como en la interacción electrón(hueco)-fonón.

La línea punteada de la fig. 6.14 muestra la evolución de la energía de confinamiento para un QD con  $D_0 = 5.36$  nm si esta energía solo dependiera de la variación de tamaño impuesta por la ecuación de Murnaghan. La gran diferencia con los datos experimentales nos confirma que esta contribución es pequeña en el rango de presiones y tamaños estudiado. En la fig. 6.16 hemos representado los distintos coeficientes de presión efectivos experimentales obtenidos junto con algunas de las aproximaciones teóricas que se han utilizado en este trabajo.



**Figura 6.16** Coeficientes de presión de la energía de confinamiento experimentales (símbolos) y aproximaciones teóricas (líneas). Usando la aproximación lineal de las masas efectivas con la presión con masas no parabólicas (línea azul punteada) más la que se introduce teniendo en cuenta solamente la contribución de Murnaghan (línea roja a trazos) se obtiene la contribución total como suma de las dos anteriores (línea negra sólida). La línea verde sólida corresponde al caso de usar la aproximación de masas parabólicas (más la de Murnaghan). Se ha representado

también los puntos experimentales de la ref. [42] (triángulos azules huecos) tras sustraerles el valor  $dE_g^{bulk}/dP$  hallado en nuestro trabajo, además del coeficiente de presión de una muestra de QDs de 13 nm de diámetro (corresponde a un estado excitado, no al fundamental) (cuadrado rojo). A la derecha: ampliación mostrando los cálculos teóricos para diámetros pequeños y energías más altas.

El punto experimental para QDs con 13 nm de diámetro (cuadrado rojo sólido en la fig. 6.16) corresponde a un coeficiente de presión efectivo del primer estado excitado ( $dE_g^{QD}/dP = -76 \text{ meV/GPa}$ ), pues el estado fundamental del excitón, sobre  $3000 \text{ cm}^{-1}$  a presión ambiente, permanece oculto, probablemente debido a las vibraciones polares de la capa de ácido oleico.

En la fig. 6.16 se describen, además, dos de los principales resultados derivados de este trabajo: el buen acuerdo de los resultados experimentales tanto con la aproximación lineal de la masa efectiva con la presión (introducida por la ec. 6.23), como con el modelo de potencial de paredes finitas incluyendo la aproximación no-parabólica en las masas efectivas. Cabe destacar la saturación del modelo de masas parabólicas para tamaños de QD pequeños, mientras que dicha saturación incluyendo masas no parabólicas empieza a verse a energías mucho más altas (ver la ampliación en la parte superior derecha de la fig. 6.16). Como se espera, en el límite de QDs grandes el coeficiente de presión de la energía de confinamiento tiende a cero (el QD tendría un coeficiente de presión de su energía de banda prohibida efectiva igual a la del PbSe masivo) y se incrementa fuertemente, con valores positivos, para tamaños por debajo de 15 nm, a través de la dependencia de la masa efectiva. La contribución debida a la reducción del tamaño del QD con la presión (ec. 6.24) es pequeña, siendo apreciable para QDs menores de 5 nm (línea roja a trazos en fig. 6.16). Por lo tanto, el confinamiento cuántico con el tamaño en QDs de PbSe juega un importante rol en la compensación del coeficiente de presión del PbSe bulk (negativo) a través de la disminución lineal de las masas efectivas de los portadores con la presión (ec. 6.23), principalmente, al contrario de lo argumentado en la ref. [42], que parte de la hipótesis de un coeficiente de presión teórico (en lugar de los valores experimentales aceptados en la literatura) para el PbSe masivo. Contrariamente al efecto observado con la variación de temperatura en  $dE_g^{QD}/dT$ , no se aprecia cambio de signo en las pendientes al disminuir el tamaño, aunque sí una reducción de  $-84 \text{ meV/GPa}$  a  $-41 \text{ meV/GPa}$  desde el PbSe masivo hasta los QDs de 3 nm de diámetro.

## 6.3 Bibliografía

- [1] H. Preier, *Appl. Phys.* **1979**, *20*, 189.
- [2] H. Krenn, S. Yuan, N. Frank, G. Bauer, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 2393.
- [3] S. Yuan, H. Krenn, G. Springholz, G. Bauer, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 7213.
- [4] H. Wu, N. Dai, P. J. McCann, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 045303.
- [5] G. Pellegrini, G. Mattei, P. Mazzoldi, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 073706.
- [6] Guillermo Muñoz Matutano, Tesis Doctoral “Excitones y Triones en nanoestructuras cuánticas aisladas de Arseniuro de Indio”, **2010**, Universidad de Valencia, y referencias en el interior.
- [7] José Bosch Bailach, Tesis Doctoral “Efectos de los campos eléctrico y magnético sobre los estados electrónicos excitados en nanoestructuras cuánticas semiconductoras”, **2013**, Universidad de Valencia, y referencias en el interior.
- [8] K. K. Nanda, F. E. Kruis, H. Fissan, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 605.
- [9] J. M. Ferreyra, C. R. Proetto, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 10672.
- [10] K. K. Nanda, F. E. Kruis, H. Fissan, S. N. Behera, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 5035.
- [11] W. Z. Shen, H. Z. Wu, P. J. McCann, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 3621.
- [12] P. C. Slater, G. F. Koster, *Phys. Rev.* **1954**, *94*, 1498.
- [13] C. M. Goringe, D. R. Bowler, E. Hernández, *Rep. Prog. Phys.* **1997**, *60*, 1447.
- [14] G. Allan, C. Delerue, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 245321.
- [15] A. Lipovskii, E. Kolobkova, V. Petrikov, I. Kang, A. Olkhovets, T. Krauss, M. Thomas, J. Silcox, F. Wise, Q. Shen, S. Kycia, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 3406.
- [16] B. L. Wehrenberg, C. Wang, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10634.
- [17] A. Sashchiuk, L. Langof, R. Chaim, E. Lifshitz, *J. Cryst. Growth* **2002**, *240*, 431.
- [18] C. B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, C. R. Kagan, *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 47.
- [19] H. Kamisaka, S. V. Kilina, K. Yamashita, O. V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7800.
- [20] M. Schlüter, G. Martinez, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 650.

- [21] A. Olkhovets, R.-C. Hsu, A. Lipovskii, F. W. Wise, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 3539.
- [22] T. J. Liptay, R. J. Ram, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 223132.
- [23] B. L. Wehrenberg, P. Guyot-Sionnest, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7807.
- [24] J. M. Harbold, H. Du, T. D. Krauss, K.-S. Cho, C. B. Murray, F. W. Wise, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 195312.
- [25] R. D. Schaller, J. M. Pietryga, S. V. Goupalov, M. A. Petruska, S. A. Ivanov, V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 196401.
- [26] R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev, A. L. Efros, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 865.
- [27] J. M. An, A. Franceschetti, S. V. Dudiy, A. Zunger, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2728.
- [28] P. Liljeroth, P. A. Z. van Emmichoven, S. G. Hickey, H. Weller, B. Grandidier, G. Allan, D. Vanmaekelbergh, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 086801.
- [29] I. Kang, F. W. Wise, *J. Opt. Soc. Am. B* **1997**, *14*, 1632.
- [30] H. Du, C. Chen, R. Krishnan, T. D. Krauss, J. M. Harbold, F. W. Wise, M. G. Thomas, J. Silcox, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1321.
- [31] A. D. Andreev, A. Lipovskii, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 15402.
- [32] J. M. Pietryga, R. D. Schaller, D. Werder, M. H. Stewart, V. I. Klimov, J. A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11752.
- [33] E. Lifshitz, M. Brumer, A. Kigel, A. Sashchiuk, M. Bashouti, M. Sirota, E. Galun, Z. Burshtein, A. Q. Le Quang, I. Ledoux-Rak, J. Zyss, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25356.
- [34] G. I. Maikov, R. Vaxenburg, A. Sashchiuk, E. Lifshitz, *ACS Nano* **2010**, *4*, 6547.
- [35] Q. Dai, Y. Zhang, Y. Wang, M. Z. Hu, B. Zou, Y. Wang, W. W. Yu, *Langmuir* **2010**, *26*, 11435.
- [36] H. Bao, B. F. Habenicht, O. V. Prezhdo, X. Ruan, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 235306.
- [37] M. R. Salvador, M. W. Graham, G. D. Scholes, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 184709.
- [38] G. I. Maikov, R. Vaxenburg, D. Yanover, A. Sashchiuk, E. Lifshitz, *Phys. Status Solidi c* **2010**, *7*, 2656.
- [39] A. Kigel, M. Brumer, G. I. Maikov, A. Sashchiuk, E. Lifshitz, *Small* **2009**, *5*, 1675.

- [40] G. I. Maikov, R. Vaxenburg, D. Yanover, A. Kigel, A. Sashchiuk, E. Lifshitz, *Phys. Status Solidi c* **2009**, *6*, 2716.
- [41] R. Koole, G. Allan, C. Delerue, A. Meijerink, D. Vanmaekelbergh, A. J. Houtepen, *Small* **2008**, *4*, 127.
- [42] K. K. Zhuravlev, J. M. Pietryga, R. K. Sander, R. D. Schaller, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 043110.
- [43] M. Lach-hab, D. A. Papaconstantopoulos, M. J. Mehl, *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, *63*, 833.
- [44] R. Dornhaus, G. Nimtz, B. Schlicht, *Narrow-gap semiconductors*, **1985** Springer, New York.
- [45] N. Suzuki, K. Sawai, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **1995**, *77*, 1249.
- [46] J. M. Besson, W. Paul, A. R. Calawa, *Phys. Rev.* **1968**, *173*, 699.
- [47] G. Martinez, *Phys. Rev. B* **1973**, *8*, 4686.
- [48] D. Rached, M. Rabah, N. Benkhattou, M. Driz, B. Soudini, *Physica B* **2003**, 337, 394.
- [49] S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 13605.
- [50] Z. Nabi, B. Abbar, S. Méçabih, A. Khalfi, N. Amrane, *Comput. Mater. Sci.* **2000**, *18*, 127.
- [51] C. Dane, H. Akbas, A. Guleroglu, S. Minez, K. Kasapoglu, *Physica E* **2011**, *44*, 186.
- [52] A. John Peter, *Solid State Commun.* **2008**, *147*, 296.
- [53] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (ed), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* **1983** Landolt–Börnstein New Series, vol 17, Springer, Berlin.
- [54] G. Lippmann, P. Kästner, W. Wanninger, *Phys. Status Solidi a* **1971**, *6*, K159.
- [55] K. K. Zhuravlev, *Physica B* **2007**, *394*, 1.



## Capítulo 7

# Acoplamiento fotón-plasmón en muestras bicapa

Este capítulo está dedicado al análisis de las propiedades ópticas de films con NPs de Au y Ag sobre las cuales se han depositado QDs de CdSe por medio de diferentes técnicas y estudiando, principalmente mediante la emisión de fotoluminiscencia, la interacción entre ambos tipos de estructuras. Con estos sistemas buscamos obtener un acoplamiento fotón-plasmón, que conduzca a un incremento de la emisión espontánea, también conocido como efecto Purcell. Además, durante estos experimentos, se ha llevado a cabo la puesta a punto y/o optimización de diversas técnicas de fabricación de materiales (QDs de tipo núcleo/corteza por síntesis húmeda, nanocomposites, sol-gel, deposición por centrifugado, funcionalización de superficies, evaporación térmica de dieléctricos y metales,...) que pretenden sentar las bases para el futuro desarrollo de nuevos dispositivos que se hagan servir de este efecto.

## 7.1 Introducción y antecedentes

El interés por la interacción de nanoestructuras metálicas con emisores de luz se inicia con el fenómeno conocido por su siglas en inglés SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*), que, a su vez, ha derivado en un técnica de espectroscopía, que cuenta, como proceso físico, el aumento de emisión Raman de moléculas que se encuentran en la superficie de nanoestructuras metálicas o cerca de ellas [1,2]. El drástico aumento de la señal Raman, de hasta  $10^{14}$  veces [3] por la mejora del campo electromagnético producida por las estructuras metálicas, ha llevado a considerar a este fenómeno como una aplicación potencial para la detección de moléculas individuales [4-6], con un enorme interés en campos como los biosensores [7,8].

En los últimos años se ha prestado gran atención a la aplicación de este fenómeno, buscando la mejora de la emisión por parte de fluoróforos moleculares (colorantes) o nanoestructuras fotoluminiscentes (QDs, por ejemplo), principalmente. Estas investigaciones han conllevado el desarrollo de nuevas técnicas de fabricación de estructuras plasmónicas, como puede ser la litografía o métodos sol-gel, que se están desarrollando continuamente para optimizar la eficiencia de los emisores que se acoplen a dichas estructuras. Dentro de la gran variedad de experimentos que se pueden encontrar en la literatura, podemos diferenciar distintas corrientes al respecto. Una de ellas es la arquitectura de la propia estructura, es decir, cómo se posicionan los emisores de luz con respecto a la estructura metálica y cómo afecta esto a las propiedades ópticas del conjunto de la muestra. Dado que el aumento en la emisión de luz se encuentra asociado a la fenomenología plasmónica (ver capítulo 1), se utilizan muy a menudo metales nobles (Au, Ag) para la fabricación de las nanoestructuras plasmonicas, siendo su tamaño, forma, densidad y posición frente a los emisores de luz, algunos de los principales parámetros a controlar. El uso de QDs en estas estructuras es de especial relevancia, pues su energía de emisión depende de su tamaño y forma, tiene estados excitónicos bien definidos, y su procesado conduciría a dispositivos más estables y robustos, a priori.

La primera cuestión que cabe resolver es sobre la distancia que media entre el emisor y la estructura plasmónica. La disolución de emisores y el nanometal (NPs en la mayoría de casos) en un medio líquido es una de las opciones más populares, pues la interacción se logra a través de una distancia promedio emisor-metal, controlándola generalmente a través de las concentraciones de cada componente, o bien modificando

una de las estructuras químicamente (a través de espaciadores) para “fijar” dicha distancia [9-11]. Otra solución, que es la más adecuada para la construcción y/u optimización de dispositivos optoelectrónicos, es la deposición de emisores y de nanoestructuras metálicas en forma de capa delgada [12-21], de forma que es posible cambiar la morfología mediante técnicas litográficas, por ejemplo, para lograr un mayor control a escala nanométrica [22-25].

Atendiendo a las propiedades ópticas, y en avance a los diferentes resultados que se pueden obtener, la resonancia plasmónica del metal y la absorción de los fluoróforos (o su fotoluminescencia) han de estar sintonizadas. Si ambas resonancias están acopladas, las propiedades de la absorción se ven alteradas significativamente, produciéndose una hibridación de los estados que conduce a un diagrama de energía donde se aprecia un comportamiento de tipo *anti-crossing* [26]. Una posible explicación es atribuible al intenso campo eléctrico cercano de las nanoestructuras metálicas cuando estas se excitan a la energía de resonancia del plasmón. Podemos distinguir entre acoplamiento débil, cuando las energías características de ambos procesos difieren notablemente y los estados híbridos coinciden con las resonancias de los sistemas aislados, y el acoplamiento fuerte, cuando se consigue la sintonización de las dos resonancias y se provoca la hibridación, con lo cual los estados observados de este material ya no se corresponden con la contribución individual de cada uno de los componentes [12-14].

Por otra parte, como se ha dicho, el fluoróforo también puede emitir radiación, pudiendo obtener un importante efecto de mejora de su fotoluminescencia cuando está en las cercanías de una nanoestructura metálica (en sus siglas en inglés MEF, *metal-enhanced fluorescence*). La base física de este fenómeno se puede encontrar en el denominado efecto Purcell [27], según el cual el tiempo de vida de un estado excitado atómico viene determinado no solo por el tipo de átomo, sino también por el medio que le rodea. Este efecto ya se ha podido observar en cavidades [28,29] y en cristales fotónicos [30]. La tasa de decaimiento radiativo en QDs se vería incrementada por este efecto, observándose un aumento de la intensidad de su fotoluminescencia, que es el efecto más relevante a la hora de la aplicación del efecto MEF. El origen del MEF se atribuye tanto a la presencia del campo eléctrico local debido al plasmón superficial del metal, que incrementaría la tasa de excitación, así como el incremento de la emisión radiativa, cuya causa es el aumento de la densidad electromagnética de estados, atendiendo a la teoría propuesta en la ref. [31]. Sin embargo, los canales de

recombinación no radiativos también se podrían incrementar, siendo éste un efecto no deseable.

Como ya se indicó anteriormente, la distancia emisor-metal es un parámetro crítico [31,32], del tamaño de la NP, así como también la orientación del dipolo eléctrico asociado al emisor. En la ref. [33] puede verse un ejemplo de esto último, donde se analizan diferentes geometrías, mientras que en las refs. [31,32] se aprecia más claramente cómo la distancia de separación provoca una disminución de la PL cuando el emisor se encuentra demasiado cerca (unos pocos nanómetros) de las NPs metálicas (*quenching*). Al aumentar la distancia, la señal de la PL se incrementa hasta alcanzar un máximo a una distancia determinada (*enhancement*), que también depende del tamaño de la NP. A partir de esta distancia óptica la intensidad de la PL vuelve a disminuir hasta alcanzar el valor de emisor aislado. El efecto “antena” en estructuras metálicas se ha aplicado para conseguir factores de aumento de hasta 1340, el valor más grande observado [34], mientras que se han registrado incrementos de hasta 23 veces usando una capa de Au masivo [35], y factores de aumento ~21, 17 y 5 usando NPs metálicas [36,37,32].

Pese a que ya existen algunos trabajos en los que se analiza el efecto MEF mediante experimentos a nivel de nanoestructuras aisladas [38-41,18], su traslado al campo de las aplicaciones está todavía en sus inicios. Resulta, pues, necesario realizar un estudio intensivo de los materiales y de su optimización con métodos de fabricación que, al igual que se mencionó en el caso decapas delgadas conteniendo NPs metálicas, encuentren salida en el ámbito industrial (producción en masa), donde lo primordial es la sencillez de la metodología, su eficiencia, su bajo coste y alta reproducibilidad.

## 7.2 Sistema de medida

El sistema de medida de la PL se muestra en la fig. 7.1 donde la luz de excitación proviene de una fuente laser de  $\lambda_{exc} = 405$  nm, pasando a continuación por una lente L1 convergente de distancia focal 3 cm para acabar incidiendo sobre la muestra, la cual puede desplazarse en  $xyz$  para medir en varios puntos. La colección de la PL generada se realiza a  $90^\circ$  con respecto a la excitación mediante una lente L2=L1, pasando a continuación por un filtro pasa-alta que elimina la señal del laser, se acopla y

se guía a través de una fibra óptica multimodo (400  $\mu\text{m}$ , 0.39 NA) hasta un espectrógrafo OceanOptics HR4000 controlado por ordenador (entrada USB).

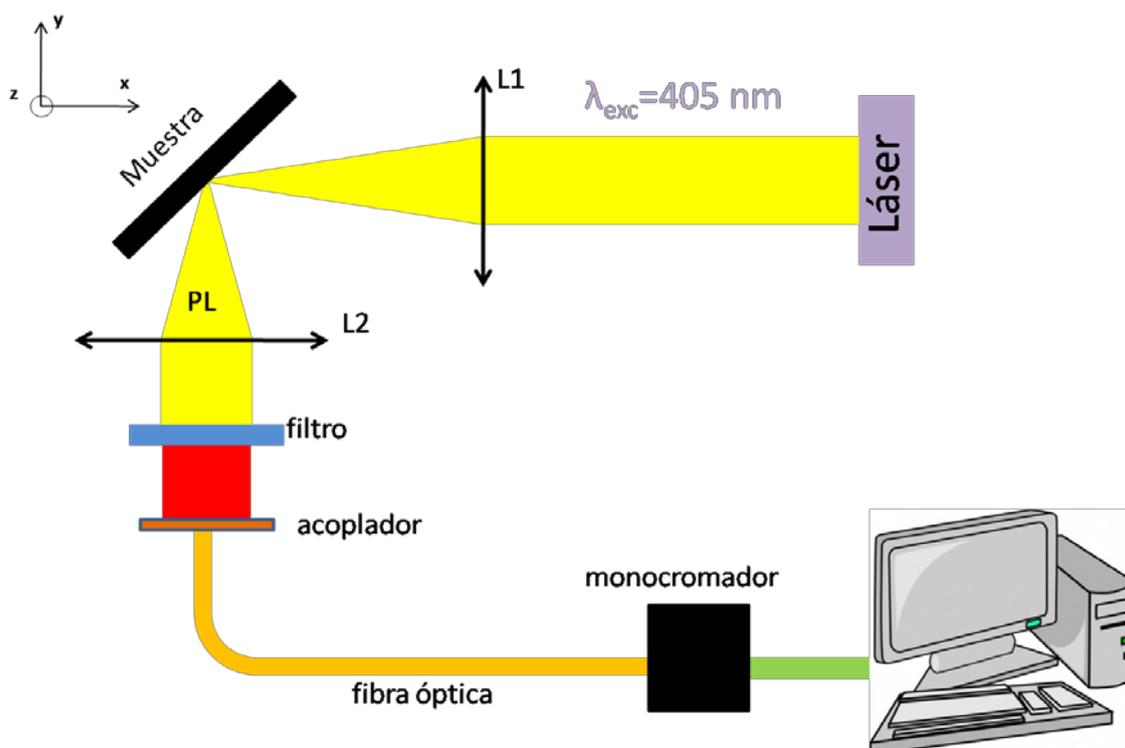


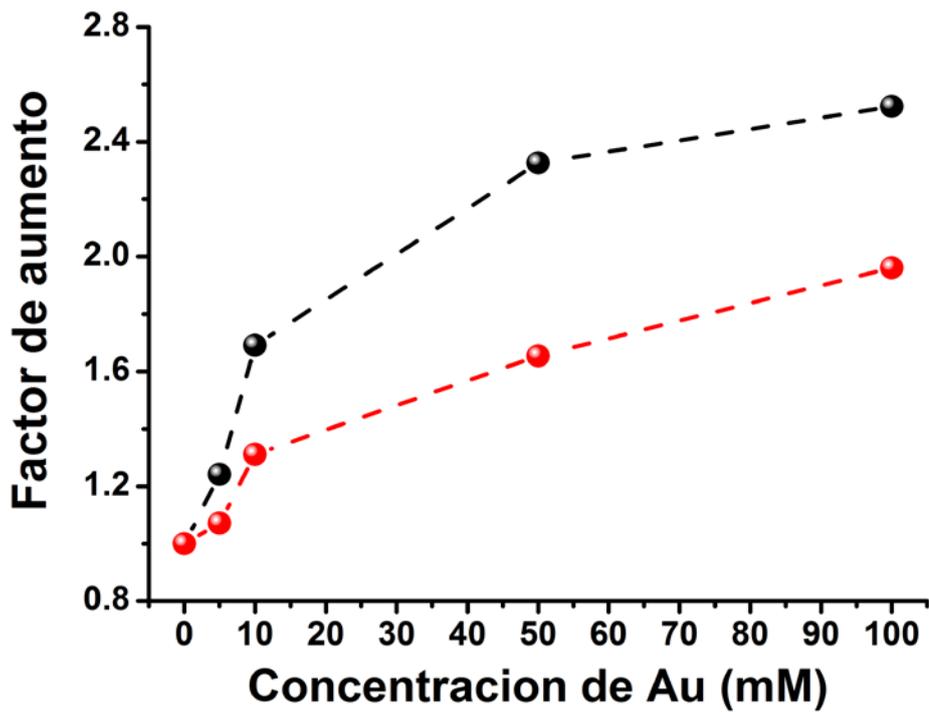
Figura 7.1 Montaje experimental para la medida de PL en experimentos de acoplamiento fotón-plasmón.

## 7.3 Resultados y discusión

### 7.3.1 PMMA/CdSe QDs sobre $\text{TiO}_2$ /Au NPs

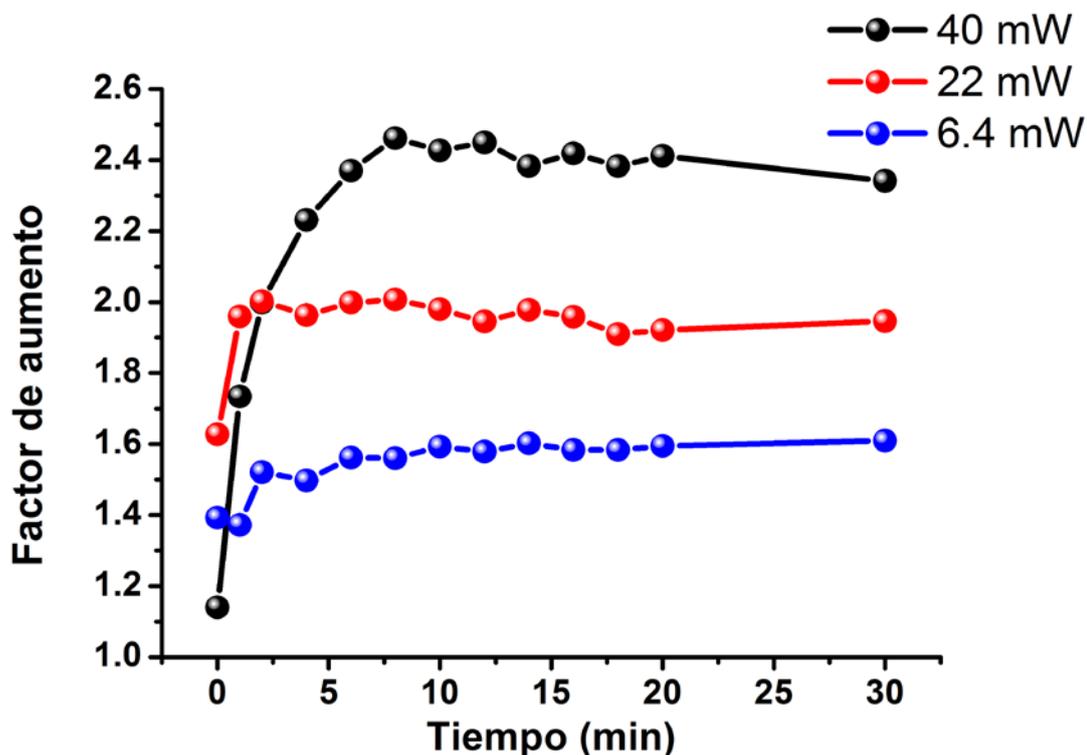
En esta sección vamos a estudiar las propiedades ópticas resultantes de la interacción de QDs de CdSe embebidos en una matriz de polímero PMMA con las NPs de Au dentro de la matriz de  $\text{TiO}_2$  que se describieron en el capítulo 3. Es de destacar que también se ha probado la deposición directa de QDs en disolución sobre el  $\text{TiO}_2$  mediante centrifugado, observándose una disminución notable de la intensidad de PL, que se puede atribuir a una interacción electrónica (transferencia de portadores) no deseada entre el QD y el  $\text{TiO}_2$ , comportamiento que ha sido reportado, por ejemplo, en experimentos usando NPs de  $\text{TiO}_2$  [42]. La capa de  $\text{TiO}_2$  con NPs de Au se ha depositado sobre vidrio usando distintas concentraciones de Au(III): 5, 10, 50 y 100 mM, sobre la que se deposita la capa de QDs (proporción volumétrica de solución-CdSe:solución-PMMA:tolueno=0.4:1:3) mediante centrifugado a 1800 rpm durante 30 s, además de un recocido posterior a  $180^\circ\text{C}$  durante 10 minutos. El espesor de esta capa

es de ~80 nm, medido por perfilometría. Como ya tratamos en el capítulo 3, a mayor concentración de Au(III) mayor es el tamaño de las NPs que se obtienen. En principio, el aumento de tamaño debería de llevarnos a un mayor incremento de la PL [31], que es justo lo que observamos en la fig. 7.2, para dos concentraciones distintas de QDs en PMMA. Podemos constatar una mejora en la PL al aumentar la concentración de Au(III), con respecto a la misma capa depositada sobre un vidrio con TiO<sub>2</sub> de igual espesor (muestra de referencia), hasta llegar a un máximo de ~2.5 para una capa preparada con 100 mM de Au(III). Por el contrario, al doblar la concentración de QDs en la capa de PMMA se aprecia un descenso de tal factor de aumento. Esto puede ser debido a que se disminuye la distancia promedio entre los QDs y las NPs de Au, conduciendo a una reducción de la PL, en vez de un aumento. Es necesario destacar, además, que la PL se incrementa con el tiempo de irradiación del laser, hasta llegar a la saturación, después de aproximadamente 20 minutos de iluminación, tal y como se aprecia en la fig. 7.3, en la que recogen los datos para tres potencias de excitación sobre la muestra preparada con 100 mM de Au(III) y la concentración más baja de QDs (puntos negros en la fig. 7.2). Estos cambios en la intensidad de la emisión con el tiempo de exposición láser (típicamente reducción de intensidad) se suele conocer con el nombre de *bleaching* [43], siendo atribuible a la reacción de los oleatos presentes en el QD, que al ser iluminados, pueden incrementar el efecto de pasivación de los ligandos sobre los estados superficiales de carga (trampas de portadores) y, por tanto, mejorarla eficiencia de emisión del QD [44,45]. Este efecto dinámico es más importante para mayores potencias, tal y como se observa en la fig. 7.3, aunque es más destacable el mayor factor de aumento medido para la máxima potencia disponible (40 mW), si bien el incremento relativo del factor de aumento (medido a tiempos largos) es proporcional a la potencia.



**Figura 7.2** Factor de aumento de la intensidad integrada de la PL en muestras que contienen NPs de Au en  $\text{TiO}_2$  en comparación a la misma capa de QDs depositada sobre  $\text{TiO}_2$ . Los puntos rojos corresponden a una concentración coloidal de QDs dos veces superior a la que representan los puntos negros. Las líneas punteadas son una ayuda visual.

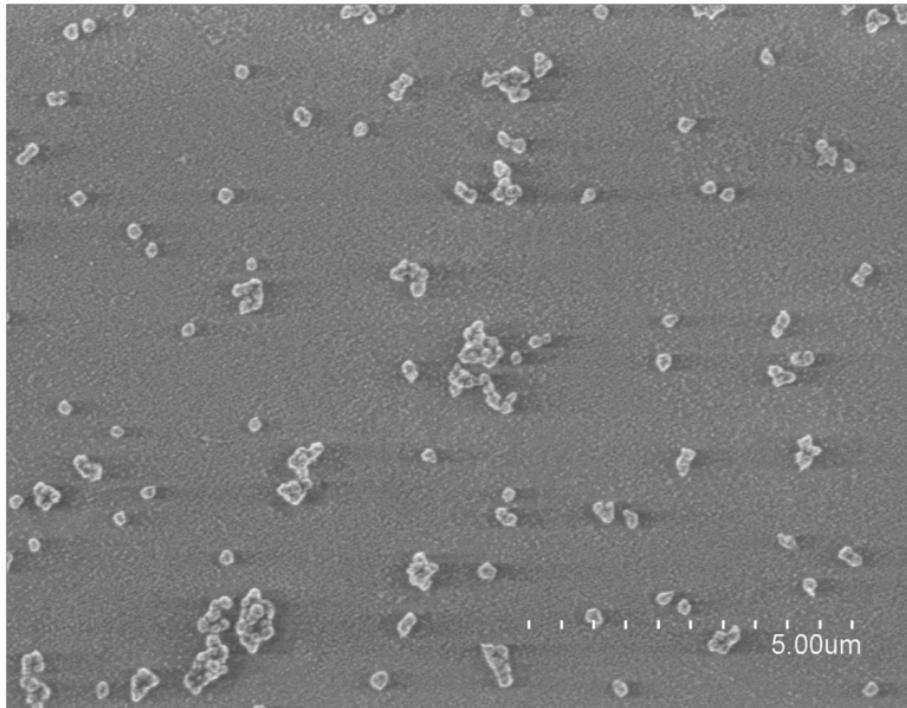
Por último, también se han llevado a cabo experimentos similares en muestras atacadas con HF, pero no se ha detectado ninguna mejora de intensidad apreciable. Ello podría ser debido a que el ataque deja en aire la capa más superficial de NPs, disminuyendo apreciablemente la distancia promedio entre éstas y los QDs.



**Figura 7.3** Diagrama del factor de aumento de la intensidad integrada a distintas potencias para una muestra de 100 mM de Au(III) y la mínima concentración de QDs.

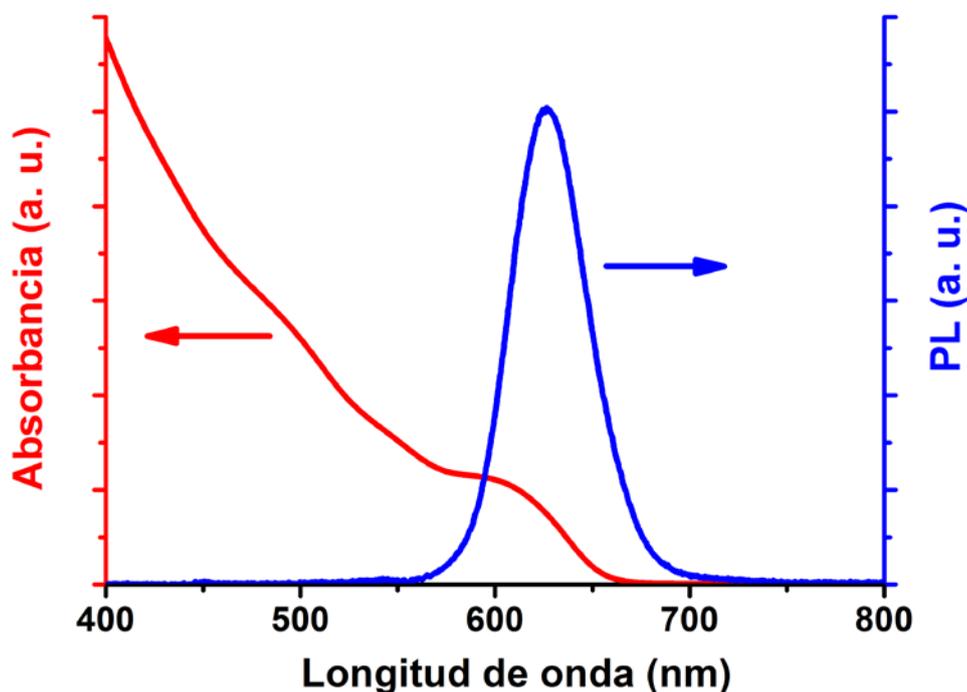
### 7.3.2 Capas de NPs de Ag depositadas sobre sustratos funcionalizados

En esta clase de muestras se han depositado directamente NPs de Ag sobre un sustrato de vidrio, funcionalizado primero éste mediante su recubrimiento con una solución de 1 mg/ml de poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) (Aldrich) en combinación con otra solución de 1 mg/ml de poly(diallyl dimethylammonium chloride) (PDDA) (Aldrich); ambas disoluciones se realizan en una disolución previa de 0.5 M de NaCl. El proceso de funcionalización consiste en sumergir el vidrio en la solución que contiene PDDA durante 20 minutos, 10 minutos en la solución que contiene PSS, 10 minutos más en PDDA, lavado en agua y secado al aire. De esta forma, se obtiene una capa cargada positivamente, que interaccionará electrostáticamente con las NPs de Ag de 200 nm de diámetro en suspensión coloidal (solución acuosa en la que se sumerge el sustrato) cargadas negativamente [46]. Tras el proceso se comprueba que se han adherido las NPs a la superficie. En la imagen SEM de la fig. 7.4 se observa una dispersión homogénea de las NPs de Ag por la superficie, aunque típicamente aparecen en grupos de dos o más NPs.



**Figura 7.4** Imagen SEM de la superficie de un vidrio funcionalizado con una tricapa PDDSS/PSS/PDDA y en la que se han depositado las NPs de Ag.

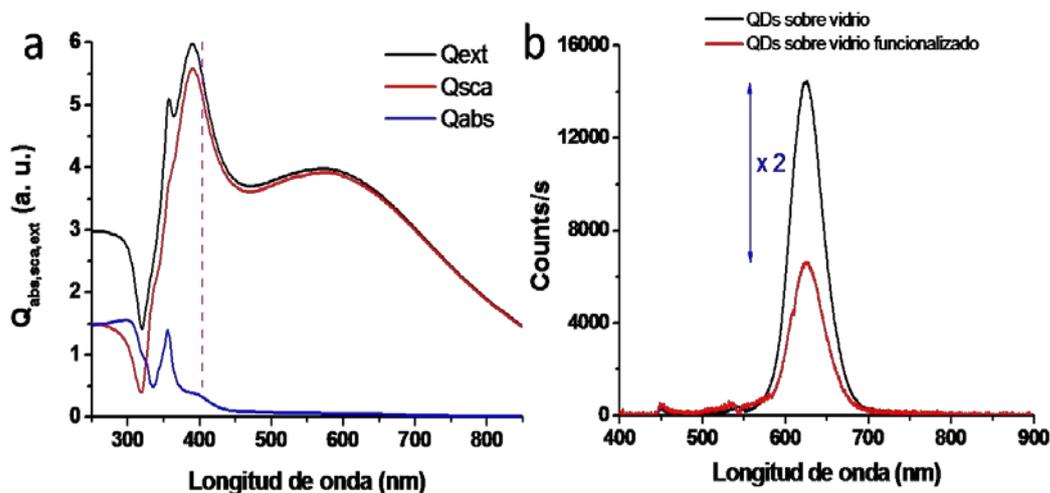
A continuación se depositan, por centrifugado a 4000 rpm durante 30 s, 25  $\mu\text{L}$  una solución coloidal de 20 mg/ml de CdSe/ZnS en hexano, que posteriormente se calienta a 100°C durante 1 minuto para eliminar los disolventes volátiles y formar la capa de QDs. La capa presenta una gran homogeneidad espacial en cuanto a la intensidad de la emisión de los QDs depositados (fig. 7.5), exceptuando los bordes. Puede observarse que el máximo de la PL de los QDs está sobre 625 nm, con apenas unos 15 nm de corrimiento Stokes, respecto a su absorbancia en estado coloidal.



**Figura 7.5** Absorbancia de QDs de CdSe/ZnS en suspensión coloidal de hexano para una concentración de 20 mg/ml (línea roja) y PL medida una vez depositados sobre un sustrato de vidrio.

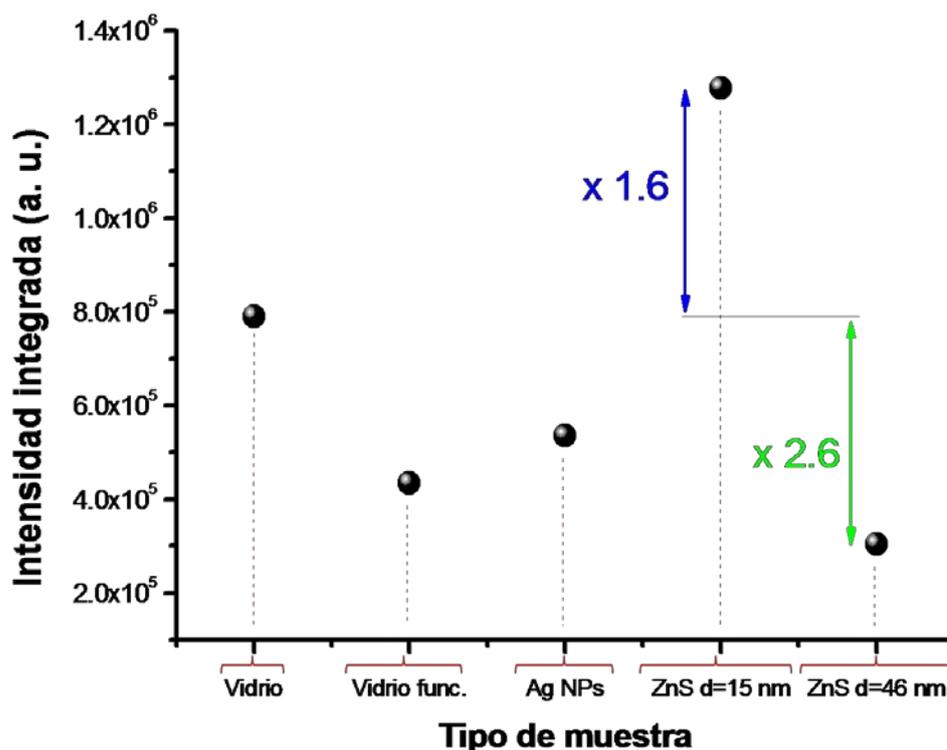
En las curvas calculadas de la fig. 7.6a observamos que la extinción de las NPs de Ag está dominada por la dispersión de luz, presentando dos máximos de intensidad: uno situado en torno a 400 nm, correspondiente al momento cuadrupolar, y un segundo situado alrededor de 580 nm, asociado al momento dipolar. Esto quiere decir que, por una parte, estamos excitando con el láser (405 nm) en la primera resonancia plasmónica de las NPs de Ag, que conduciría a una mejora en el campo eléctrico local, a la que habría que añadir la mejora por la emisión de luz por parte de los QDs de forma resonante con el modo dipolar situado en 580 nm.

Sin embargo, en principio, constatamos que la PL de los QDs se ve afectada negativamente por la presencia de la capa de PDDA, la cual provoca una reducción de intensidad hasta casi la mitad (fig. 7.6b), seguramente debido a las interacciones electrostáticas que ocasionan la pérdida de electrones fotogenerados en procesos de recombinación no radiativos. La incorporación de las NPs de Ag sobre el sustrato funcionalizado incrementa ligeramente la PL medida sin éstas (fig. 7.7), si bien el factor de aumento es pequeño (del orden de 1.2), probablemente debido a la escasa distancia promedio entre los QDs y las NPs de Ag.



**Figura 7.6** a) Cálculo de la eficiencia de absorción, scattering y extinción (suma de ambas contribuciones) para una NP de 200 nm de diámetro de Ag en aire, realizados con el software Mielab. La línea magenta representa la longitud de onda de excitación del láser utilizado. b) Comparación de la PL de los QDs depositados sobre un vidrio normal y sobre un vidrio funcionalizado con una tricapa PDDA/PSS/PDDA.

Con objeto de incrementar la distancia promedio entre emisor y metal, así como eliminar el efecto negativo de la funcionalización del substrato, podríamos depositar una capa de un dieléctrico cualquiera. Hemos elegido el ZnS, que se puede depositar por una técnica simple, como la evaporación térmica. Esta se lleva a cabo en una cámara de ultra-alto vacío ( $\sim 1 \times 10^{-5}$  mbar), en la que el ZnS se sitúa en un crisol de Mo sujeto entre dos bornes eléctricos, entre los se hace pasar una corriente eléctrica (120-150 A), siendo el efecto Joule el responsable del calentamiento del material y, por tanto, su evaporación. El calibrado del espesor de las capas depositadas se ha llevado a cabo por medio de reflectometría, asumiendo que el índice de refracción del ZnS es el que encontramos en la literatura y corroborado por imágenes de SEM). El ZnS es un dieléctrico de banda prohibida ancha, habiéndose comprobado que no afecta a la PL de los QDs, al poseer éstos una corteza del orden de 1 nm de este mismo material. No ocurre así, por ejemplo, con el LiF, primer dieléctrico usado, el cual sí reduce enormemente su PL, probablemente por una fenomenología de transferencia de carga.

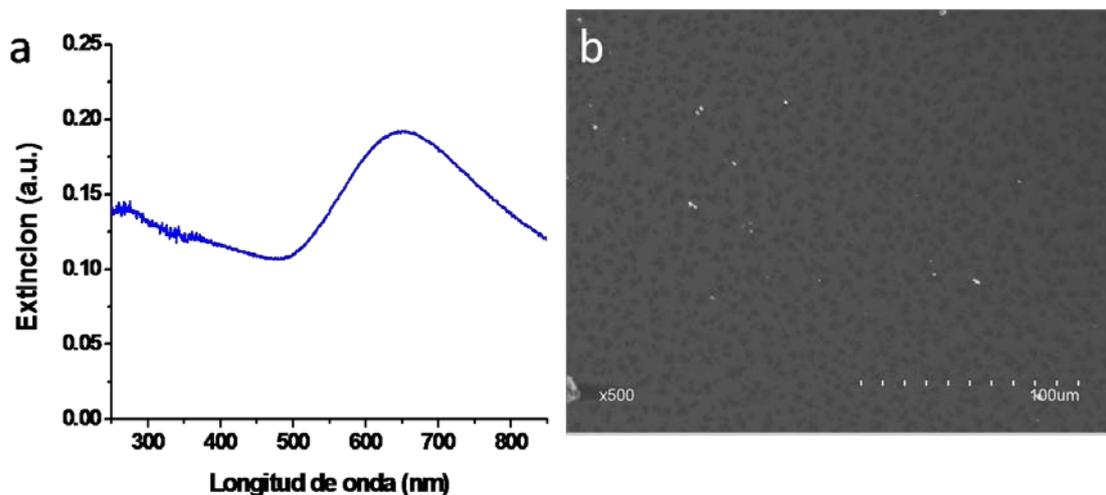


**Figura 7.7** Intensidad integrada de la PL medida en distintos tipos de muestras preparadas dispersando QDs sobre: vidrio desnudo, vidrio funcionalizado, vidrio funcionalizado + NPs de Ag, vidrio funcionalizado + NPs de Ag + separador de ZnS (espesores de 15 y 46 nm).

Los resultados de la interacción fotón-plasmón en estas muestras los podemos encontrar en la fig. 7.7. La interacción con las NPs de Ag cuando se encuentran en contacto directo con los QDs parece aumentar la PL y contrarrestar parcialmente el efecto de reducción asociado a la funcionalización del vidrio, tal y como se comentó arriba. Al depositar una capa de ZnS de 15 nm de espesor llegamos a obtener un efecto de mejora neta de la PL de hasta 1.6 veces, con respecto a los QDs dispersados en un vidrio normal, pues en este caso la funcionalización del vidrio no debería afectar a la PL de los QDs, netamente mayor que en el caso de QDs en contacto directo (salvo el espesor de su corteza, 1 nm). Dicha mejora es, por tanto, debida a la interacción entre el QD y la NP de Ag, sirviendo el ZnS como dieléctrico separador entre ambos. Si se aumenta el espesor hasta 46 nm, observamos una caída de la PL de hasta 2.6 veces con respecto a los QDs en vidrio, según lo esperado [31,32].

### 7.3.3 Depósito de islas de Au por evaporación

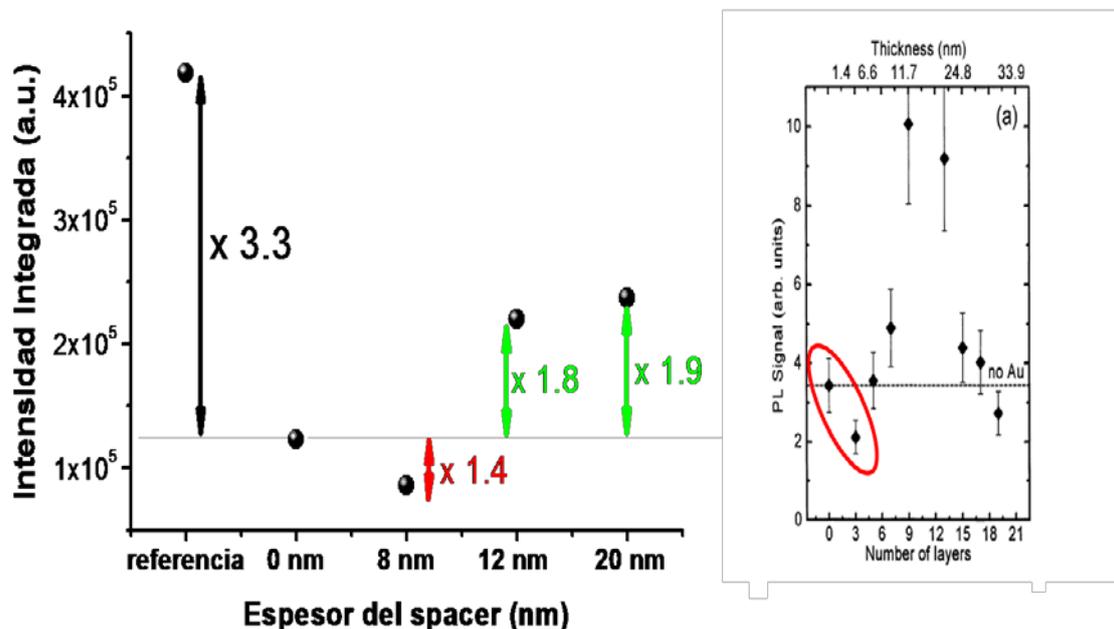
Describiremos a continuación los resultados obtenidos para muestras en las que se han preparado islas de Au por evaporación térmica, pues se obtienen NPs (comúnmente llamadas islas) con tamaños muy grandes. De forma similar a la sección anterior, añadiremos un separador dieléctrico de ZnS, que separará tales islas de los QDs de CdSe/ZnS.



**Figura 7.8** a) Espectro de extinción del vidrio donde se han depositado las islas de Au y b) imagen SEM de la misma capa donde se pueden apreciar dichas islas de Au (puntos blancos).

Para la evaporación térmica del Au (crisol de Mo y corriente eléctrica  $\sim 180$  A) se usaron sustratos de vidrio de  $2 \times 2$  cm<sup>2</sup>. El espesor nominal de la capa era de 3 nm, obteniéndose islas de Au con un tamaño de aproximadamente 5  $\mu$ m, como se puede apreciar en la fig. 7.8b. La extinción de estas islas se puede apreciar en la fig. 7.8a, donde el máximo de su LSPR se sitúa entorno a los 650 nm. A continuación, se depositó una capa de ZnS por evaporación térmica encima de las islas de Au, como separador dieléctrico, evitando así el contacto directo de los QDs con el metal. Los QDs de CdSe/ZnS se depositaron de forma idéntica a la descrita en la sección 7.3.2.

En la fig. 7.9 se representan las intensidades integradas de los espectros de PL de dos muestras preparadas sin separador (0 nm) con distintos espesores del separador de ZnS (8, 12 y 20 nm) entre las islas de Au y los QDs, en comparación a la intensidad de PL medida en la muestra de referencia.



**Figura 7.9** Diagrama de intensidad máxima de la PL para la muestra de referencia (QDs aislados) y para los casos sin separador y con separador de ZnS de 8, 12 y 20 nm de espesor. El diagrama de la derecha está extraído de la ref. [32].

Puede apreciarse claramente una reducción importante de la PL en la muestra de islas de Au sin recubrir con ZnS, de al menos tres veces con respecto a los QDs sobre vidrio. Este comportamiento ya fue predicho, al menos teóricamente, en el trabajo de Anger *et al.* [31], donde para distancias muy pequeñas entre un dipolo puntual y una NP de Au se observa un fuerte descenso en la fluorescencia, reduciéndola con respecto a su valor cuando se encuentra aislado. Las causas pueden ser la transferencia de energía resonante (*resonant energy transfer*, RET) observado, por ejemplo, para films en la ref. [47], o bien a la recombinación no radiativa de los electrones capturados por efecto túnel en las NPs de Au o en la interfase [32]. Si nos fijamos ahora en la reducción de la PL que se observa entre la ausencia de separador y al depositar una capa de ZnS de 8 nm, vemos que es de aproximadamente 1.4 veces, similar a lo que se observa en el trabajo de Kulakovich *et al.* [32]. Esto puede ser debido a la combinación de un fenómeno electromagnético, como se argumenta en la ref. [31], y de un efecto túnel de los electrones fotogenerados, probablemente siendo más dominante alguno de estos efectos frente al otro al aumentar la distancia emisor-metal. Si se comparan estos resultados con los obtenidos en la sección 7.3.2, resulta claro que cuando no existe separación entre los QDs y el metal, solo en el caso de las NPs de Ag se observa un ligero incremento de la PL, posiblemente ligado a la excitación casi-resonante con uno

de los modos plasmónicos. Este efecto puede seguir siendo importante al incorporar el dieléctrico de separación. Finalmente, se comprueba que al depositar un separador de más espesor (12 y 20 nm) se va obteniendo paulatinamente una mejora en la emisión de PL de los QDs, pero sin llegar a una mejora neta respecto a los QDs aislados (referencia).

Los resultados de esta sección son preliminares y todavía se han de realizar algunos experimentos adicionales en los sistemas estudiados en estas dos últimas secciones, usando más valores para los espaciadores, pero sirven para corroborar el efecto de acoplamiento fotón-plasmón usando capas de QDs y nanoestructuras metálicas con diferentes características de extinción, preparadas con diferentes técnicas.

## 7.4 Bibliografía

- [1] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 26, 163.
- [2] A. Campion, P. Kambhampati, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 241.
- [3] K. Kneipp, H. Kneipp, R. Manoharan, E. B. Hanlon, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Appl. Spectrosc.* **1998**, 52, 1493.
- [4] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 6079.
- [5] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1667.
- [6] A. Otto, *J. Raman Spectrosc.* **2002**, 33, 593.
- [7] J. Kneipp, H. Kneipp, K. Kneippa, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1052.
- [8] R. A. Tripp, R. A. Dluhy, Y. Zhao, *Nano Today* **2008**, 3, 31.
- [9] E. Dulkeith, A. C. Morteani, T. Niedereichholz, T. A. Klar, J. Feldmann, S. A. Levi, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, M. Möller, D. I. Gittins, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 203002.
- [10] R. Li, S. Xu, C. Wang, H. Shao, Q. Xu, Y. Cui, *ChemPhysChem* **2010**, 11, 2582.
- [11] O. Stranik, R. Nooney, C. McDonagh, B. D. MacCraith, *Plasmonics* **2007**, 2, 15.

- [12] J. Kim, G. Dantelle, A. Revaux, M. Bérard, A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *Langmuir* **2010**, *26*, 8842.
- [13] D. E. Gómez, K. C. Vernon, P. Mulvaney, T. J. Davis, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 274.
- [14] G. A. Wurtz, P. R. Evans, W. Hendren, R. Atkinson, W. Dickson, R. J. Pollard, A. V. Zayats, W. Harrison, C. Bower, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1297.
- [15] T. D. Neal, K. Okamoto, A. Scherer, *Opt. Express* **2005**, *13*, 5522.
- [16] K. Aslan, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6247.
- [17] L. Lu, D. Chen, F. Sun, X. Ren, Z. Han, G. Guo, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *492*, 71.
- [18] K. Munechika, Y. Chen, A. F. Tillack, A. P. Kulkarni, I. J.-L. Plante, A. M. Munro, D. S. Ginger, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2598.
- [19] K. Aslan, Z. Leonenko, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, *J. Fluoresc.* **2005**, *15*, 643.
- [20] J. Zhang, J. R. Lakowicz, *Opt. Express* **2007**, *15*, 2598.
- [21] A. V. Akimov, A. Mukherjee, C. L. Yu, D. E. Chang, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, H. Park, M. D. Lukin, *Nature* **2007**, *450*, 402.
- [22] J.-H. Song, T. Atay, S. Shi, H. Urabe, A. V. Nurmikko, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1557.
- [23] P. P. Pompa, L. Martiradonna, A. Della Torre, F. Della Sala, L. Manna, M. De Vittorio, F. Calabi, R. Cingolani, R. Rinaldi, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 126.
- [24] W. Knoblen, P. Offermans, S. H. Brongersma, M. Crego-Calama, *Sens. Actuator B-Chem.* **2010**, *148*, 307.
- [25] P.P. Pompa, L. Martiradonna, A. Della Torre, L. Carbone, L. L. del Mercato, L. Manna, M. De Vittorio, F. Calabi, R. Cingolani, R. Rinaldi, *Sens. Actuator B-Chem.* **2007**, *126*, 187.
- [26] T. Ambjörnsson, G. Mukhopadhyay, S. P. Apell, M. Käll, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 085412.
- [27] E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **1946**, *69*, 681.

- [28] J. P. Reithmaier, G. Sek, A. Löffler, C. Hofmann, S. Kuhn, S. Reitzenstein, L. V. Keldysh, V. D. Kulakovskii, T. L. Reinecke, A. Forchel, *Nature* **2004**, *432*, 197.
- [29] J. M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, V. Thierry-Mieg, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 1110.
- [30] N. Ganesh, W. Zhang, P.C. Mathias, E. Chow, J. A. N. T. Soares, V. Malyarchuk, A. D. Smith, B. T. Cunningham, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 515.
- [31] P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 113002.
- [32] O. Kulakovich, N. Strekal, A. Yaroshevich, S. Maskevich, S. Gaponenko, I. Nabiev, U. Woggon, M. Artemyev, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1449.
- [33] L. A. Blanco, F. J. García de Abajo, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 205414.
- [34] A. Kinkhabwala, Z. Yu, S. Fan, Y. Avlasevich, K. Müllen, W. E. Moerner, *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 654.
- [35] K. Okamoto, S. Vyawahare, A. Scherer, *J. Opt. Soc. Am. B* **2006**, *23*, 1674.
- [36] I. M. Soganci, S. Nizamoglu, E. Mutlugun, O. Akin, H. V. Demir, *Opt. Express* **2007**, *15*, 14289.
- [37] F. Liu, C. Tang, J. Pan, Z. Cao, Z. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9871.
- [38] K. Ray, R. Badugu, J. R. Lakowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8998.
- [39] Y. Chen, K. Munechika, D. S. Ginger, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 690.
- [40] J. J. Mock, D. R. Smith, S. Schultz, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 485.
- [41] J. Zhang, Y. Fu, M. H. Chowdhury, J. R. Lakowicz, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2101.
- [42] B.-R. Hyun, Y.-W. Zhong, A. C. Bartnik, L. Sun, H. D. Abruña, F. W. Wise, J. D. Goodreau, J. R. Matthews, T. M. Leslie, N. F. Borrelli, *ACS Nano* **2008**, *2*, 2206.
- [43] S. N. Sharma, Z. S. Pillai, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10088.
- [44] B. C. Hess, I. G. Okhrimenko, R. C. Davis, B. C. Stevens, Q. A. Schulzke, K. C. Wright, C. D. Bass, C. D. Evans, S. L. Summers, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 3132.

[45] J. Marqués-Hueso, Tesis Doctoral “Diseño, fabricación y caracterización de nanoestructuras fotónicas y plasmónicas”, **2011**, Universidad de Valencia. Consultar apartado 6.2.2.

[46] S. Vial, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* **2007**, *23*, 4606.

[47] Y. Shen, J. Swiatkiewicz, T.-C. Lin, P. Markowicz, P. N. Prasad, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4040.



# Capítulo 8

## Conclusiones generales

Resumiremos en este capítulo las conclusiones más relevantes que se han obtenido en la presente tesis, estando agrupadas en tres bloques diferenciados:

### 1) Nanocomposites plasmónicos:

- Se ha desarrollado un novedoso método de síntesis *in situ* de NPs de Au en matrices de capa delgada de TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>, ampliándose la química de este método para sintetizar NPs de Ag en films de TiO<sub>2</sub>.
- Se ha investigado la morfología de las NPs presentes en estos nanocomposites mediante técnicas de microscopía electrónica y AFM revelando las diferencias que existen entre ellas al variar los distintos parámetros de fabricación. En general, en las matrices de TiO<sub>2</sub>, las NPs de Au aumentan su tamaño al aumentar la concentración de la sal precursora utilizada obteniéndose una distribución monodispersa, mientras que en el caso de NPs de Ag se ha observado una distribución con varias familias de tamaño y forma.
- Se han analizado las propiedades ópticas más importantes de los nanocomposites plasmónicos (elipsometría, transmitancia, reflectancia, absorbancia), en las que se aprecia la presencia de la resonancia plasmónica asociada a las NPs metálicas. Las constantes ópticas se pueden entender de forma aproximada mediante la teoría de medio efectivo de Maxwell-Garnett, salvo en el caso que existan NPs entre dos medios (Si-TiO<sub>2</sub>). Por otra parte, las funciones ópticas (T, R) se pueden simular de forma simple usando las fórmulas de Fresnel y el índice de refracción complejo medido en los nanocomposites.
- Entre las aplicaciones que se han desarrollado están la utilización de estos nanocomposites como capas antireflectantes, que se han optimizado por medio de un sencillo ataque químico que genera una estructura porosa, y que se ha explicado usando un modelo de multicapa con un gradiente de índice de refracción que aumenta con la profundidad de la capa. Por otro lado, en el caso de las NPs de Ag, además de también servir como capas antireflectantes cuando se les aplica el mismo tratamiento químico, se ha corroborado su utilización como sensores químicos, viéndose aumentada su sensibilidad con la porosidad.

## 2) Puntos cuánticos de PbSe:

- Se han caracterizado QDs de PbSe en un rango amplio de tamaños por microscopía electrónica, con objeto de usar su diámetro promedio como dato en nuestro modelo teórico para el cálculo de las energías de confinamiento de electrones y huecos.
- Se han medido los espectros de absorbancia y fotoluminiscencia en función de la temperatura y la presión hidrostática para varios tamaños de QD, de los que se ha extraído la energía de la transición excitónica fundamental. De su evolución experimental podemos extraer la contribución debida al confinamiento cuántico de los portadores.
- En base a un modelo de paredes de potencial finitas y dentro de la aproximación de la masa efectiva, se ha podido explicar con éxito el comportamiento de la energía de confinamiento en función de la temperatura sin parámetros de ajuste (salvo ligeramente el diámetro del QD, y una vez fijado el valor de la barrera de potencial de los datos en función del tamaño).
- El mismo modelo se ha aplicado a los datos de la energía de confinamiento con la presión, habiendo deducido de este análisis el parámetro de linealidad de las masas efectivas con la presión. Se ha podido concluir que existe un efecto importante del confinamiento, pues el coeficiente de presión de esta contribución aumenta al reducir el tamaño del QD hasta más de 40 meV/GPa (en valor absoluto, la mitad del coeficiente medido para el PbSe masivo).

## 3) Acoplamiento fotón-plasmon:

- Se han desarrollado las técnicas de fabricación necesarias para el estudio de la interacción entre diversas nanoestructuras metálicas y QDs de CdSe y CdSe/ZnS en forma de bicapa, encontrándose en todas ellas la evidencia de su efecto en la variación de la intensidad de la emisión de los QDs en el rango del visible. Mediante la variación de los parámetros de fabricación y la posterior caracterización óptica, se espera conseguir mejores resultados, que se plasmaran en el aumento de la emisión espontánea por parte de dichos QDs.

Una posible extensión derivada del presente trabajo para el futuro, en cuanto a la fabricación de nuevos nanocomposites plasmónicos, abarcaría la utilización de otros metales y dieléctricos con el fin de explotar al máximo el método de síntesis aquí presentado, analizando las diferencias que presentan al cambiar algunos de los parámetros de la síntesis, así como intentar desplazar la resonancia plasmónica de estas capas hacia el infrarojo, siendo esto de especial importancia en células solares. De igual forma, se podrían caracterizar ópticamente otros tipos de puntos cuánticos en función de la temperatura y la presión y analizar su dinámica excitónica utilizando la teoría aquí expuesta. Respecto al acoplamiento fotón-plasmón, la amplia variación de parámetros estructurales que puede sufrir la nanoestructura metálica (tamaño, forma, distribución espacial) nos da un amplio rango de posibles mejoras del sistema bicapa, además de la

posible utilización, *a priori*, de la gran variedad disponible hoy en día de puntos cuánticos en forma coloidal, todo ello sin contar con las aplicaciones futuras (sensores, LEDs, ...) que de este efecto se pueden derivar.

En general, y de forma simultánea, durante el proceso de investigación que ha llevado al desarrollo de esta tesis, y en el marco de importantes colaboraciones, se ha acumulado gran cantidad de experiencia en cuanto a la caracterización y análisis de las propiedades estructurales y ópticas de diversos materiales, la puesta a punto y optimización de varios métodos de fabricación de muestras y se ha avanzado en la modelización teórica de los resultados experimentales obtenidos, aumentando el conocimiento de la física y química subyacente y permitiendo el diseño de futuros materiales y dispositivos.



[...]

-Pues no hay mucho más que contar aparte de eso: el agua moja, el cielo es azul,... y el viejo demonio Jimmy anda por ahí suelto y cada día es más poderoso.

-¿Y qué vamos a hacer para impedirlo?

-Estar preparados, hijo. Estar preparados. Ese es mi lema.

*The last Boy Scout*, Tony Scott (1991)



