

Universidad de Guadalajara

Centro Universitario de los Valles



División de Ciencias Exactas e Ingeniería

Propiedades plasmónicas de nanopartículas de plata para aplicaciones en energía solar

Que para obtener el título de:

Doctor en Ciencias Físico Matemáticas con Orientación en Nanociencias

Presenta:

Mtro. Yehoshua Aguilar Molina

Director de Tesis:

Dr. Víctor Manuel Rentería Tapia

Codirector de Tesis:

Dra. María Luisa Ojeda Martínez

Ameca, Jalisco. Julio de 2016.

La presente tesis fue realizada en el Centro de Investigación de Nanociencia y Nanotecnologías en los Laboratorios de Nanociencias (D-4) y el Laboratorio de desarrollo y caracterización de materiales (D-6) del Centro Universitario de los Valles de la Universidad de Guadalajara y el laboratorio de Ingeniería en procesos e hidráulica (T257B) de la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa.

Jurado

Dr. Víctor Manuel Rentería Tapia (Presidente)

Universidad de Guadalajara - CUValles

Dr. Marciano Sánchez Tizapa (Secretario)

Universidad de Guadalajara - CUValles

Dr. Celso Velásquez Ordoñez

Universidad de Guadalajara - CUValles

Dr. Enrique Barrera Calva

Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa

Dr. Carlos David Hernández Pérez

Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa

Dedicatorias y agradecimientos

Primeramente quiero agradecer a Dios por permitirme llegar a esta etapa de mi formación profesional y darme la oportunidad de compartir esta experiencia con personas maravillosas que me fueron apoyando en este camino del aprendizaje y la investigación.

Deseo dedicar la culminación de la presente investigación a mi esposa, la LN. Elizabeth Cuevas Gutiérrez, quien me apoyó incondicionalmente, para realizar todas las actividades requeridas para obtener el grado, y a mis hijos, para quienes pretendo ser un ejemplo a seguir y una motivación del quehacer académico.

Agradezco y dedico también la tesis realizada, a mis padres, el Dr. Josué A. Aguilar Pinto, y la Mtra. Aída E. Molina Espinoza, quienes con su ejemplo y dedicación me enseñaron que el estudio es una herramienta poderosa con la cual siempre podremos defendernos.

De igual forma quiero agradecer y dedicar el esfuerzo realizado a mis hermanos, la Dra. Irene Gpe. Aguilar Molina, el M. en C. Marco Antonio Aguilar Molina, la Dra. Hilayalí Aguilar Molina y la Mtra. Aiddy Yatziri Aguilar Molina, que sin proponérselo siempre estamos en constante competencia académica, procurando siempre destacar en lo que hacemos, sin dejarnos de lo que hace el otro, procurando ser una familia ejemplar.

Dedico también la presente a mis otros hijos a Daphne Irene Palacios Aguilar, María José Palacios Aguilar, Daniel Manzur Aguilar, Samara Aguilar Borboa y los que vengan, buscando ser ejemplo para ellos y motivación y a mis cuñados Jessica Ivette Borboa Barraza y Daniel Manzur Sandoval, quienes son unos ejemplos de excelentes padres.

En el camino también me apoyaron muchos amigos a quienes pretendo de igual forma agradecer, al compartirme su experiencia en la investigación y motivarme a ser como ellos, quiero agradecer al Dr. Rodolfo Omar Domínguez García, al Dr. Carlos Renato Vázquez Topete, al Dr. Juan Pablo Morán Lázaro, al Dr. Héctor Huerta Avila, al Dr. Jose Luis Ramos Quirarte, al Dr. Miguel Ángel de la Torre Gómora y al Dr. César Calderón Mayorga.

En el camino fui haciendo nuevos amigos quienes conocí fuera de mi centro universitario y agradezco me hayan facilitado herramientas y conocimientos, me refiero a mis amigos de la UAM-I, al Dr. Carlos David Hernández Pérez, al Dr. Carlos Álvarez Macías, al Ing. Erwin Said Guillén López, al Ing. Pedro Iván López Picazo y al Ing. Arturo Nascir Pérez Martínez.

También es mi intención agradecer al Dr. José Luis Santana Medina, al Dr. Víctor Castillo Girón y al Dr. José Guadalupe Rosas Elguera, quienes me apoyaron y creyeron en mí al proporcionarme el apoyo requerido para finalizar la obtención del grado académico.

Agradezco de igual forma, a quienes fueron complemento a mi director y codirectora de tesis, y de acuerdo al perfil de cada uno de ellos, pudo orientarme y aportarme en los conocimientos que son expertos, además de admirarlos y esperando algún día poder ser como ellos en el ámbito científico, me refiero al Dr. Enrique Barrera Calva, al Dr. Marciano Sánchez Tizapa y al Dr. Celso Velásquez Ordoñez.

Un agradecimiento especial al director de la tesis al Dr. Víctor Manuel Rentería Tapia, quien me brindó su asesoría incondicional, motivó para realizar los experimentos necesarios, y presentó a personas con las que puedo compartir ahora experiencias de investigación. También a la Dra. María Luisa Ojeda

Martínez quien fungió como codirectora de la tesis, y me enseñó de lo noble que es la investigación.

Quiero agradecer también a las universidades que me proporcionaron su infraestructura para finalizar con este proyecto, al Centro Universitario de los Valles de la Universidad de Guadalajara, y a la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa.

Finalmente quiero agradecer por los apoyos recibidos al PRODEP por el proyecto de la red de “Diseño Nanoscópico y Textural de Materiales Avanzados” al Cuerpo Académicos de Ciencias de Nanomateriales y Materia Condensada UDG-C.A-583 y al COECYTJAL–UDG por el financiamiento parcial al proyecto 5-2010-1-917.

Glosario de términos y siglas

UV-Vis-NIR - Ultravioleta visible infrarrojo

AFM - Microscopía de fuerza atómica

UV-Vis - Ultravioleta visible

UV-DRS - Ultravioleta reflectancia difusa

Nps – Nanopartículas

NpsAg – Nanopartículas de plata

Ti - Titanio

TiO₂ - Dioxido de titanio

SiO₂ - Dioxido de silicio

SPASERs - Superficie de plasmón amplificada por emisión estimulada por radiación

DMF N,N- Dimetilformamida

AgNO₃ - Nitrato de plata

KV - Kilovolts

H₂O - Agua destilada

C₂H₆O - Etanol

t - Tiempo

h – Horas

min – minuto (s)

nm – Nanómetros

TE – Transversal eléctrica

E – Campo eléctrico

TIR - Reflexión total interna

LSPR – Resonancia localizada de plasmón de superficie.

R – Reflectancia.

T – Transmitancia

d – Diámetro de partícula

V - Volumen de una partícula esférica

ϵ - Constante dieléctrica
 C_{ext} - Sección transversal de extinción
 C_{abs} - Sección transversal de absorción
 C_{sca} - Sección transversal para el esparcimiento
 λ - Longitud de onda de luz
 α - Polarización
 n - Índice de refracción
 e - Carga elemental del electrón
 m - Masa del electrón
 ϵ_0 - Permitividad del espacio libre
eV - Electrón voltio
 h_0 - grosor inicial
 ω - Velocidad angular
rpm - Revoluciones por minuto
cc - Centímetro cúbico
rev/min - Revoluciones por minuto
mm - Milímetro
 μm - Micrómetro
HCONMe₂ - Ácido carbámico
Me₂NH - Dimetilamina
MFM - Medidas de fuerzas magnéticas
EFM - Medidas de fuerzas eléctricas
cP - Centipoise
Rq - Rugosidad media cuadrática
Ra - Razón de aspecto
Araldite 506 - Resina epóxica diglicidil éter de bisfenol A

Resumen

Propiedades plasmónicas de nanopartículas de plata para aplicaciones en energía solar

En la presente tesis se reporta un método novedoso para disminuir la reflectividad en silicio cristalino, depositando sobre su superficie nanopartículas de plata fuertemente absorbentes vía una resina epóxica. Las caracterizaciones ópticas y morfológicas de las nanopartículas metálicas fueron efectuadas por espectroscopía ultravioleta visible, microscopía de fuerza atómica y microscopía de transmisión electrónica, respectivamente. Las nanopartículas metálicas de plata se prepararon en la resina epóxica diglicidil éter de bisfenol A, por reacción entre iones Ag^+ en presencia del agente reductor N, N-Dimetilformamida a temperatura ambiente. Durante la formación de nanopartículas de plata, la resina exhibió diferentes colores y al final de la reacción presentó un color negro. Las medidas de absorbancia muestran espectros de absorción óptica intensos y muy anchos (desde 300 hasta 900 *nm*) que se atribuyen a la resonancia de plasmones de superficie de partículas de plata de varios tamaños y formas (esferas, elipsoides y agregados de ellos). Las diferentes formas de nanopartículas de plata se depositaron por el método de spin-coating sobre vidrios de óxido de silicio y sobre obleas de silicio cristalino. Para el primer caso, se investigó la estabilidad térmica de las nanopartículas metálicas por espectroscopía UV-Vis en función del tiempo de calentamiento a 100 °C. Se observó que no hay cambios apreciables en el espectro de absorción por varios días, sugiriendo alta estabilidad en la morfología de las nanopartículas a esta temperatura. Para el segundo caso, se investigaron las propiedades antireflectivas de las películas sobre silicio cristalino a temperatura ambiente y a 100 °C utilizando una esfera de integración para estimar la reflectancia. Los resultados obtenidos muestran que la reflectividad de

silicio cristalino disminuye notablemente cuando se utilizan agregados de nanopartículas de plata en comparación con partículas metálicas diluidas en el medio dieléctrico. El efecto de la temperatura no altera sustancialmente la baja reflectividad observada para los agregados. La captura de luz por esparcimiento y múltiples absorciones/reflexiones en la superficie de las películas depositadas sobre silicio cristalino, favorecen las propiedades antireflectivas en el semiconductor. Se propone que las nanopartículas metálicas de plata estables y de banda ancha pueden usarse para aumentar la eficiencia de celdas solares fotovoltaicas diseñadas a base de silicio.

Índice

Dedicatorias y agradecimientos.....	ii
Glosario de términos y siglas	v
Resumen.....	vii
Índice de Figuras.....	xi
Justificación.....	xv
Hipótesis	xvi
Objetivo.....	xvi
Objetivos específicos:.....	xvi
Capítulo 1 – Marco Teórico	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Antecedentes	7
1.2.1. Fenómeno de reflectividad.....	7
1.2.1.1 Ecuaciones de Fresnel.....	7
1.2.1.2 Principios de antireflexión.....	11
1.2.1.3 Reflexión en metales.....	12
1.2.2. Plasmones.....	14
1.2.3. Resonancia de plasmones superficiales localizados (LSPR)	17
1.2.4. Modelación de las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas.....	26
1.2.5. Aplicaciones de las nanopartículas metálicas	26
1.2.6. Fenómeno de atrapamiento de luz.....	26
1.2.7. Esparcimiento de luz.....	27
1.2.8. Respuesta óptica dipolar por nanopartículas metálicas	30
1.2.9. Métodos de síntesis de nanopartículas	33
1.2.10. Propiedades antireflectivas en nanomateriales	40
1.2.11. Método de spin-coating o centrifugación.....	41
Capítulo 2 – Metodología experimental	45
2.1 Reactivos y materiales	45
2.2 Preparación de nanopartículas de plata	47
2.3 Preparación de películas de plata sobre Si.....	48

2.4 Preparación de películas de plata sobre SiO ₂	48
2.5 Caracterización óptica y morfológica	49
2.5.1. Espectroscopía Ultravioleta-visible por reflectancia difusa	49
2.5.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	50
2.5.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	51
Capítulo 3 – Resultados y discusiones	52
3.1 Propiedades de nanopartículas metálicas de plata.....	55
3.2 Proceso de agregación de NpsAg	67
3.3 Estabilidad térmica de las nanopartículas metálicas.....	68
3.4 Modificación de la reflectancia del silicio cristalino	70
Capítulo 4 – Conclusiones.....	76
4.1 Conclusiones.....	76
4.2 Perspectivas.....	77
Bibliografía	80

Índice de Figuras

Figura 1. Onda incidente cuyo campo E es perpendicular al plano de incidencia.	8
Figura 2. Propagación de rayos de luz a través de una sola capa (a). Revestimiento de películas multicapa (b).....	12
Figura 3. Reflectancia de metales en la región de 200 a 5000 nm.	14
Figura 4. Plasmón en volumen (arriba) y plasmón superficial para una película metálica en un medio dieléctrico (abajo).....	15
Figura 5. Resonancia de plasmón superficial localizado de nanopartículas metálicas esféricas [26].....	18
Figura 6. Espectro de absorción de nanopartículas de oro de diámetro $d=13$ nm. Cuando la luz blanca interactúa con la nanopartícula se absorben principalmente los fotones verde y azul, transmitiendo la partícula el color rojo.	19
Figura 7. Espectro UV-Vis de hidrosoles que contienen nanoestructuras de oro de diversos tamaños. [29].	20
Figura 8. Esquema de campo dipolar cercano para nanopartículas metálicas sometidas a polarizaciones transversales y longitudinales	22
Figura 9. Esparcimiento de luz de a) pequeñas partículas, b) grandes partículas y c) partículas nucleadas. Note como el esparcimiento hacia delante del lóbulo, (indicadas con flechas de colores), en la dirección del haz incidente (flecha en azul), es mayor en partículas nucleadas [13].	25
Figura 10. Esparcimiento de luz en nanopartículas de oro [48].	29
Figura 11. Resonancia dipolar del plasmón de superficie de plata de 20 nm de diámetro inmersas en SiO_2 . Las absorciones a menos de 350 nm son consideradas transiciones interbandas. El espectro fue calculado usando teoría de Mie.	31
Figura 12. a) Esquema de campo dipolar cercano para nanopartículas metálicas sometidas a polarizaciones transversales y longitudinales. b) Espectros ópticos calculados de nanopartículas de plata de diferentes razones de aspecto $R_a= 1$	

(negro), Ra=2 (rojo) y Ra=4 (azul), respectivamente. A mayor elongación mayor desplazamiento hacia el rojo del modo longitudinal.	33
Figura 13. Esquematación de las etapas de la técnica de spin coating (a) deposición (b) aceleración (c) rotación y (d) evaporación.	42
Figura 14. Representación esquemática de la síntesis de nanopartículas de plata en resina epóxica.	47
Figura 15. Método de spin-coating para preparación de películas de plata depositadas sobre sustratos de silicio.	48
Figura 16. Resina epóxica (izquierda) y nanopartículas de plata en resina para diferentes tiempos de reacción: $t=0.25, 0.5$ y 0.7 h, respectivamente.	53
Figura 17. Resina epóxica (izquierda) y nanopartículas de plata en resina (derecha) para $t=24$ h de tiempo de reacción.	54
Figura 18. Espectro de absorción óptico de resina pura (línea roja) y para nanopartículas de plata en resina para $t=24$ h de tiempo de reacción (línea azul).	54
Figura 19. Espectro de absorción de NpsAg para 0 días de añejamiento (línea azul) y 365 días (línea roja), respectivamente.	55
Figura 20. Espectros de absorción ópticos de nanopartículas de plata para $t < 1$ h de tiempo de reacción. Observe que la resina no absorbe luz en la región visible del espectro.	56
Figura 21. Imagen de microscopía de fuerza atómica de nanopartículas de plata en resina para $t = 15$ min de tiempo de reacción.	57
Figura 22. Distribución del tamaño de partícula para la muestra con $t = 15$ min de tiempo de reacción. Las partículas fueron consideradas esféricas.	57
Figura 23. Coeficiente de absorción calculado (línea discontinua) y experimental (línea continua) para NpsAg dispersas en un medio dieléctrico de índice de refracción $n=1.5$	58
Figura 24. Espectros de absorción óptico de nanopartículas de plata para $1 \leq t < 7$ h de tiempo de reacción.	59

Figura 25. Imagen de microscopía de fuerza atómica de nanopartículas de plata en resina para $t=2.25 h$ de tiempo de reacción.	60
Figura 26. Distribución del la razón de aspecto para la muestra con $t = 2.25 h$ de tiempo de reacción.	60
Figura 27. Desdoblamiento del plasmón de superficie de nanopartículas de plata en resina para un tiempo de reacción de $t=2.25 h$ (línea continua). Espectro de absorción calculado en la aproximación dipolar usando el modelo de Gans (línea discontinua).	61
Figura 28. Modos de orden alto y dipolo de NpsAg, identificados con flechas de izquierda a derecha de la figura en 415, 450 y 620 <i>nm</i> , <i>respectivamente</i>	61
Figura 29. Espectro de absorción de nanopartículas de plata para el tiempo de reacción $t = 24 h$	62
Figura 30. Imagen de microscopía de fuerza atómica de los granos para $t = 24 h$ de tiempo de reacción.	62
Figura 31. Microscopía de transmisión electrónica de nanopartículas de plata de la suspensión de color negro.	63
Figura 32. Microscopía electrónica de alta resolución de una nanopartícula de plata. La distancia interplanar indicada en la imagen corresponde al plano cristalino (1 1 1) de plata.	64
Figura 33. Espectros de absorción ópticos de sedimento (---) y sobrenadante (•••). Se ha registrado el espectro de la suspensión negra para comparasi3n (—).	65
Figura 34. a) Topografía AFM y b) distribución de la longitud del eje mayor de nanoesferoides de plata provenientes del sobrenadante.	66
Figura 35. a) Topografía AFM y b) distribución del tamaño de agregados de plata provenientes del sedimento.	66
Figura 36. Espectros de absorción ópticos de nanopartículas de plata en el sobrenadante depositadas en vidrio y calentadas a 100°C durante varios días. ...	69
Figura 37. Espectros de absorción ópticos de nanopartículas de plata en el sedimento depositadas en vidrio y calentadas a 100 °C durante varios días.	69

Figura 38. Espectros de reflectancia difusa de nanopartículas de plata depositadas sobre silicio cristalino para dos diferentes tiempos de reacción, $t=24$ h (a) y $t=0.25$ h (b). Reflectancia de la suspensión negra diluida en etanol y depositada sobre silicio (c) y silicio sin recubrir (d).....	71
Figura 39. Espectros de absorción ópticos de NpsAg diluidas en etanol (•••) y de la suspensión negra no diluida (---).....	72
Figura 40. Espectros de reflectancia difusa de nanopartículas de plata depositadas sobre silicio cristalino para el sedimento (a), suspensión de color negro (b), el sobrenadante (c) y silicio sin recubrir (d).	73
Figura 41. Topografía AFM (a) y contraste de fase (b) del sobrenadante.....	73
Figura 42. Topografía AFM (a) y contraste de fase (b) del sedimento.	74
Figura 43. Reflectancia de silicio con nanopartículas de plata obtenidas después de calentar la oblea a 100°C por 0.5 h (línea naranja) y 2 h (línea gris), respectivamente. Reflectancia a temperatura ambiente (línea azul) para fines de comparación.....	75
Figura 44. Posiciones que puede tomar un seguidor solar.	77
Figura 45. Diagrama eléctrico de un seguidor solar.....	78
Figura 46. Técnica Sol-Gel.	79
Figura 47. Celda Solar encapsulada.	79

Justificación

Dada la necesidad de buscar fuentes alternativas de generación de energía, es de fundamental importancia investigar las diferentes maneras en las que puede ser competitiva y económica. Las fuentes de energía vigentes hasta la fecha, se están agotando, de ahí la razón por la cual, los investigadores tienen como encomienda, realizar propuestas para hacer más eficientes las técnicas que se conocen en la actualidad, para con ello maximizar los resultados obtenidos en cuanto a la captación de energía.

Dentro de las opciones de la generación de energía alternativa, encontramos que la generación de energía eléctrica a través de la radiación solar, es una opción viable en muchas regiones en un entorno global, ya que las condiciones geográficas generan en muchas ocasiones ambientes ideales para lograr una fotoconversión de la luz solar. Por tal razón, es necesario innovar técnicas a través de la observación, experimentación y análisis las cuales maximicen los resultados de la implementación de tecnologías emergentes, por ejemplo, paneles solares fotovoltaicos. Evidentemente, nuevos materiales o mejora de los ya existentes para la fotoconversión eficiente de la energía solar a eléctrica, es de fundamental importancia.

Al respecto, la nanotecnología puede destacar como una excelente opción, viable y de bajo costo para mejorar las propiedades de los materiales fotoconvertidores que constituyen las celdas solares. Por ejemplo, este trabajo contribuye en la preparación de películas de nanopartículas de plata depositadas sobre silicio cristalino (material base de las fotoceldas) para disminuir la reflectividad y por lo tanto, tener un método alternativo para aumentar la eficiencia de paneles solares.

Hipótesis

Es posible controlar parámetros tales como la absorción de luz y el esparcimiento de nanopartículas metálicas depositadas sobre silicio cristalino, así como la rugosidad de superficie de las películas para maximizar la captación de energía luminosa disminuyendo la reflectividad.

Objetivo

Reducir la reflectividad en obleas de silicio cristalino manipulando las propiedades ópticas de nanopartículas de plata para absorber luz en una banda ancha en el espectro Ultravioleta Visible (UV-Vis).

Objetivos específicos:

- Proponer un método simple de síntesis de nanopartículas de plata con absorción óptica en un rango amplio del espectro solar.
- Depositar las nanopartículas de plata sobre sustratos de óxido de silicio y silicio cristalino por el método de spin-coating.
- Disminuir la reflectividad de silicio cristalino controlando el estado de agregación de nanopartículas de plata depositadas sobre su superficie.
- Analizar los fenómenos ópticos que ocurren en películas delgadas nanoestructuradas con nanopartículas de plata.

Capítulo 1 – Marco Teórico

1.1 Introducción

Los daños ecológicos ocasionados al planeta por el uso de energías no renovables son cada día más evidentes. Por ejemplo, la utilización de combustibles fósiles (petróleo, gas, carbón) produce lluvia ácida, contaminación ambiental, efecto invernadero entre otros. También son muy graves los daños sociales derivados de la concentración y monopolio de las energías fósiles, lo cual propicia conflictos armados e injerencia extranjera. En este contexto, la importancia de las energías renovables es un tema que ayuda a resolver parcialmente la actual crisis energética y hace imperiosa la necesidad de efectuar investigación al respecto [1]. En particular, la energía solar es accesible a todos, es limpia y es prácticamente inagotable. Sin embargo, resulta desventajoso su carácter no constante (noches, nubes) y su aparente no rentabilidad hasta el momento, ya que tiene que competir con combustibles fósiles los cuales son subsidiados muchas ocasiones. Actualmente nos encontramos en una etapa de desarrollo de nuevos materiales para eficientar los componentes existentes que auxilian a la infraestructura energética basada en la energía solar, con lo que se espera que en un futuro cercano sea económicamente factible la utilización de ésta tecnología. Por ejemplo, actualmente las celdas solares fotovoltaicas diseñadas a base de silicio monocristalino pueden captar alrededor del 16% de la energía disponible de la luz, pero se espera que en los próximos años su eficiencia alcance hasta un 40%. Estos dispositivos están diseñados para recoger la energía irradiada por el sol y convertirla en energía eléctrica. Los módulos o paneles fotovoltaicos están formados por numerosas fotoceldas y se diferencian considerablemente en cuanto a calidad, rendimiento, construcción y costo. De igual forma, los componentes, sistemas y diseños de los paneles, tienen una amplia variedad de formas y tipos, distinguiéndose entre ellos por su desempeño.

Únicamente encontramos un elemento común en todos ellos: la celda solar, este dispositivo es el encargado de recoger la energía del sol para convertirla en energía eléctrica. El elemento fundamental de las celdas solares tradicionales es silicio cristalino. Las celdas generalmente están provistos de un recubrimiento que mejora su absorbancia, pues al ser superficies semiconductoras reflejan la luz en un grado elevado (33% en el infrarrojo y región visible del espectro, además del 55 % en el ultravioleta) [2]. También es común colocar en la cara frontal de los módulos fotovoltaicos una cubierta de vidrio de baja reflectividad. Es claro que el aumento de la eficiencia de una celda solar está relacionada con la disminución de la reflectividad de su cara frontal, maximizando la luz absorbida.

Por ello es necesario que se formulen nuevas alternativas para mejorar la eficiencia de estos sistemas. En general, para desarrollar un material que tenga una aplicación en energía solar de manera eficiente, se requiere entender la influencia de los múltiples parámetros físicos involucrados y nuevas técnicas de síntesis. En este sentido, un mayor aprovechamiento de la energía solar puede obtenerse a partir del conocimiento de las técnicas relacionadas con el control preciso del tamaño y de la forma de partículas a escala nanométrica. El resultado del control que puede realizarse a nivel atómico es la generación de materiales nanoestructurados con propiedades electrónicas, mecánicas, eléctricas, ópticas, magnéticas y catalíticas inusuales, que no se observan en un trozo de material de tamaño macroscópico. En su estado superior se espera que la ciencia y la tecnología de la nanoescala (nanotecnología), permita crear productos novedosos, más eficientes y baratos. En particular, la nanotecnología podría cambiar fácilmente y a bajo costo las propiedades de todos los materiales solares [3].

Nuevos materiales para disminuir la reflectividad en silicio pueden ser preparados a partir de nanopartículas metálicas ya que pueden absorber la luz vía plasmones de superficie en un amplio intervalo del espectro electromagnético [3-

10]. Esta propiedad puede ser controlada dependiendo del tamaño y forma de la partícula, su entorno dieléctrico y de la interacción entre partículas. Sin embargo, el uso de nanopartículas metálicas para absorber luz en un amplio intervalo del espectro solar no es usual y todavía menos común son sus aplicaciones para disminuir la reflectividad en silicio, una condición importante para aumentar la eficiencia de celdas solares.

La realización de una investigación detallada sobre las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas depositadas en silicio, podría conducirnos a desarrollar celdas solares de baja reflectividad, una propiedad de enorme importancia tecnológica para la industria del silicio y el sector energético. A partir de la caracterización óptica y estructural de los nanomateriales se pueden establecer las condiciones que permitan optimizar su respuesta óptica. Para obleas de silicio es deseable tener una reflectancia inferior a 10% en el rango del espectro solar de interés para aplicaciones fotovoltaicas.

Actualmente, el control de las propiedades plasmónicas es de gran interés por sus múltiples aplicaciones en biosensores colorimétricos, terapias fototérmicas contra el cáncer, celdas solares, acción germicida, espectroscopía Raman y filtros de absorción selectiva [11-12]. En particular, es interesante analizar el efecto que tienen las nanopartículas de plata que exhiben una banda ancha en el espectro UV-Vis (de 300 a 900 nm) y que son depositadas sobre sustratos de silicio [4-13]. Este tipo de partículas metálicas generalmente exhiben morfologías complejas tales como nanoprismas, tipo “palomitas de maíz” o agregados esféricos de gran tamaño. Morfologías de tamaños y formas complejas exhiben modos plasmónicos de diferentes longitudes de onda, cubriendo casi todo el espectro UV-Vis. El efecto es el resultado de la interacción de la luz con las nanoestructuras metálicas dispersas en un dieléctrico.

La interacción entre una onda electromagnética con los electrones de una banda de conducción de metales, produce la oscilación de plasma (fluido de alta densidad de carga). También, puede ocurrir que el campo electromagnético de una onda de luz incidente induzca la polarización de los electrones de conducción. La mayoría de metales tienen frecuencias de plasma en la región del ultravioleta, motivo por el cual son altamente reflectivos para longitudes de onda visibles. Este efecto puede revertirse al implementar el uso de la nanociencia, ya que las propiedades de los metales a escala nanométrica, suelen tener otras características a las que presentan comúnmente. Por otra parte, se pueden preparar nanopartículas metálicas nucleadas con plasmones de superficie de banda ancha cubriendo el intervalo de longitud de onda, desde 300 a 1000 nm con intensidad de esparcimiento de luz 6 órdenes de magnitud mayor que para partículas de 20 nm [13]. Para partículas grandes, la luz se esparce sobre todo en dirección de la luz incidente.

Estas propiedades ópticas de nanopartículas metálicas son idóneas para esparcir luz, modificar la superficie de silicio y disminuir drásticamente la reflectividad del semiconductor, a tal grado que en alguno de los casos éste material se convierte en absorbente [12,13]. Mientras la banda de absorción óptica sea más amplia, se logra obtener la mayor cantidad de energía absorbida y dependiendo del tipo de nanopartícula, se mejora el esparcimiento de luz hacia adentro del material. Esto significa que la luz no es reflejada en el substrato de silicio sino que es transmitida y por lo tanto la eficiencia de la conversión fotovoltaica puede incrementarse.

En una celda solar las temperaturas de operación en muchas ocasiones superan los 50 °C, por lo que el rendimiento puede disminuir entre 0.3% y 0.7% por cada grado Celsius adicional según modelo y calidad. Por consiguiente, la estabilidad térmica de nanopartículas metálicas depositadas sobre silicio es un parámetro crítico para lograr alta eficiencia de fotoconversión. Las aproximaciones

que generalmente se utilizan para lograr estabilidad en las propiedades de las nanopartículas (Nps) y por lo tanto en su morfología, son por fabricación de grandes agregados (> 100 nm), pasivación de la nanopartícula o modificación de la superficie del soporte dieléctrico [4-13].

Los métodos de síntesis para preparar plasmones metálicos de banda ancha son pocos y generalmente se requieren sofisticadas rutas de síntesis. Sin embargo, la síntesis coloidal es relativamente sencilla para preparar nanopartículas metálicas a temperatura ambiente. El proceso se basa en la reducción homogénea de sales metálicas solubles en agua o disolventes orgánicos con agentes reductores típicos tales como citrato, hidracina, bromohidruro de sodio, formamida, etilenglicol y N,N-dimetilformamida [14-15]. Debido a estas reacciones redox, se forman nanopartículas metálicas de formas y tamaños muy diversos. Generalmente, las fases líquidas conteniendo las nanopartículas metálicas son depositadas en forma de película delgada sobre una gran variedad de sustratos por técnicas como spin-coating o dip-coating.

Otra de las técnicas utilizadas para disminuir la reflectividad de silicio ha sido mediante la obtención de bicapas $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$, con espesores acordes con la optimización teórica realizada, a partir de la evaporación térmica de Ti y un posterior proceso térmico de oxidación a alta temperatura [16], además se han utilizado películas delgadas de varias capas que se aplican en una secuencia de distintas sustancias evaporadas en condición de alto vacío y en un ambiente libre de impurezas. También, es posible generar una estructura tipo piramidal sobre la superficie de obleas de silicio por texturización química [17]. La finalidad de lograr esta superficie texturizada es que la mayor cantidad de luz incidente sea absorbida por el material. Además de las técnicas antes mencionadas también se ha reducido la reflectividad con diferentes recubrimientos elaborados por pulverización catódica y sol gel, con pobres propiedades mecánicas, aunque con buenas propiedades ópticas [18-19].

En la presente tesis, se describe un método novedoso para producir nanopartículas de plata (NpsAg) en resina epoxi con varias formas y tamaños, los cuales se depositan en obleas de silicio cristalino para disminuir la reflectividad. Las NpsAg se depositaron en la superficie de silicio mediante la técnica de centrifugación (spin-coating). Así mismo se estudió las propiedades ópticas de las NpsAg en resina y su estabilidad térmica en vidrios de sílice. El desarrollo de nanoestructuras plasmónicas de banda ancha, el método de deposición en sustratos y estudio de sus propiedades ópticas mediante técnicas especializadas de caracterización es el principal objetivo del presente trabajo de tesis, el cual procura contribuir a resolver los problemas que afectan la eficiencia de celdas solares de silicio. La eficiencia para atrapar luz en silicio por nanoestructuras metálicas depende de la rugosidad del material, así como del tamaño, forma y distribución de las nanopartículas dispersadas en la superficie del semiconductor.

1.2 Antecedentes

1.2.1. Fenómeno de reflectividad

La reflectividad es una propiedad direccional, definida como la fracción de radiación incidente reflejada en una superficie. Generalmente, este término se emplea para capas reflejantes gruesas, mientras que para capas delgadas se emplea la reflectancia (relación entre la potencia reflejada con respecto a la potencia incidente en una interfase). Cuando la reflexión ocurre en capas delgadas, los efectos de la reflexión interna pueden provocar que la reflectancia varíe de acuerdo al grosor de la superficie y rugosidad. Cuando la reflexión se produce por la intervención de finas capas de material, los efectos de reflexiones internas pueden ocasionar que la reflectancia pueda modificarse con el espesor y textura de la superficie. Es por ello que la reflectividad es considerada como el valor límite de reflectancia a medida que el espesor de la superficie aumenta; su valor no depende de parámetros tales como la reflectancia de las capas profundas del material. Cada material presenta una curva característica de reflectancia espectral, las cuales están definidas por la variación de porcentaje de reflectancia. Otra propiedad importante, es la transmitancia que relaciona flujo radiante transmitido con respecto al incidente. La reflectancia y la transmitancia también están relacionadas entre sí [20] y estas propiedades se describen brevemente en la siguiente sección.

1.2.1.1 Ecuaciones de Fresnel

Son relaciones de la amplitud de onda de la luz reflejada contra la transmitida en función de la amplitud de la onda incidente. Estas ecuaciones

estudian el comportamiento de la luz al desplazarse entre medios que tienen índices de refracción distintos. Para poder obtener tales relaciones debe realizarse la descomposición de un haz de luz tal como se muestra en la siguiente figura.

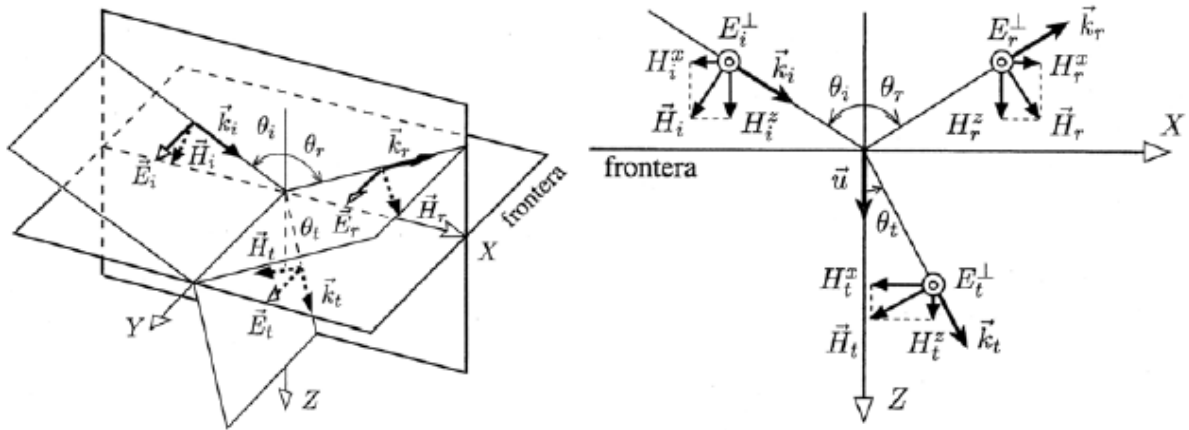


Figura 1. Onda incidente cuyo campo E es perpendicular al plano de incidencia [20].

En éstas figuras puede observarse una onda incidente con el vector E perpendicular al plano de incidencia (polarización \perp , transversal eléctrica TE o polarización s). k_i , k_r y k_t denotan los vectores de propagación para la luz incidente, reflejada y transmitida, respectivamente. Note que el campo magnético H es perpendicular al campo eléctrico E . Utilizando las condiciones de continuidad del haz de luz para las componentes tangenciales del campo eléctrico E , en la interfase se cumple que [20]:

$$E_{0i} = E_{0r} = E_{0t} \quad (1)$$

Para el campo magnético:

$$\frac{n_1}{\mu_1} (-E_{0i} + E_{0r}) \cos \theta_i = \frac{n_2}{\mu_2} E_{0t} \cos \theta_t \quad (2)$$

Para medios dieléctricos y medios isotrópicos $\mu_1 \sim \mu_2 \sim \mu_0$, donde μ_1 , μ_2 y μ_0 denotan la permeabilidad magnética incidente, transmitida y la permeabilidad en el espacio libre, respectivamente.

Si se definen las amplitudes de los coeficientes de reflexión $r_{\perp}=E_{or}/E_{oi}$ y de transmisión como $t_{\perp}=E_{ot}/E_{oi}$, que dependen de la polarización de la onda incidente, en este caso se cumple que: $E_{o\perp i}=E_{oi}$, $E_{o\perp r}=E_{or}$ y $E_{o\perp t}=E_{ot}$, y para el caso $\mu_1=\mu_2=\mu_0$, se obtiene [20]:

$$r_{\perp} = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} = \frac{k_{iz} - k_{tz}}{k_{iz} + k_{tz}} \quad (3)$$

$$t_{\perp} = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} = \frac{2k_{iz}}{k_{iz} + k_{tz}} \quad (4)$$

Donde n_1 y n_2 son el índice de refracción en el medio incidente y transmitido, respectivamente. Si se considera una incidencia normal ($\theta_i=0$), pueden reescribirse las ecuaciones anteriores de la siguiente manera:

$$r_{\perp} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (5)$$

$$t_{\perp} = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad (6)$$

Si $n_1 < n_2$ se cuenta con reflexión externa, en caso contrario si $n_1 > n_2$ estaremos observando una reflexión interna. En el segundo de los casos se pondrá de manifiesto la aparición del fenómeno de reflexión total interna (TIR) para el ángulo límite (o ángulo crítico). Por otra parte, puede probarse que las amplitudes de los coeficientes de transmisión y reflexión están relacionados así [20]:

$$t_{\perp} + (-r_{\perp}) = 1 \quad (7)$$

Dónde t_{\perp} y r_{\perp} son los coeficientes de transmitancia y reflectancia en modo perpendicular.

Un análisis similar puede realizarse cuando el campo eléctrico es paralelo al plano de incidencia, y para $\theta_i = 0$ se cumple que:

$$t_{\parallel} + r_{\parallel} = 1 \quad (8)$$

Dónde t_{\parallel} y r_{\parallel} son los coeficientes de transmitancia y reflectancia en modo paralelo.

Para incidencia normal no hay distinción entre modos paralelo y perpendicular del campo eléctrico, puesto que el plano incidente queda indefinido. Entonces, de acuerdo a las ecuaciones (1) y (2), la reflectividad (r) no es más que la razón de la amplitud de campo eléctrico incidente E_{0i} y reflejado E_{0r} y el cuadrado de la reflectividad (relación de la potencia radiante reflejada (I_r) a la incidente (I_i)), es llamada la reflectancia R :

$$r^2 = \left(\frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)^2 = \frac{I_r}{I_i} = R \quad (9)$$

Mientras que para la transmitancia T (relación de la potencia radiante transmitida I_t a la incidente I_i) se tiene que:

$$t^2 = \left(\frac{E_{0t}}{E_{0i}} \right)^2 = \frac{I_t}{I_i} = T \quad (10)$$

Además, puede probarse que hay una relación entre la transmitancia y reflectancia dada como sigue [20]:

$$R + T = 1 \quad (11)$$

La expresión es de gran interés para materiales donde se desea controlar y medir las propiedades antireflectivas como es el caso de películas depositadas sobre silicio cristalino. El tipo más común de reflectividad que se ha empleado en este trabajo es la reflexión difusa, la cual sucede en el momento en el que la luz toca alguna superficie y ésta se dispersa en todas direcciones, la cual puede ser medida a través de la reflectancia difusa con instrumentos de laboratorio, como es la esfera de integración acoplada a un equipo de espectroscopía Ultravioleta-Visible-Cercano Infrarojo (UV-Vis-NIR).

1.2.1.2 Principios de antireflexión

La ecuación de Fresnel ofrece un modelo matemático para predecir la reflexión de revestimientos [20-21]. Para revestimientos de una sola capa, tiene dos supuestos:

- (1) Las ondas reflejadas tienen la misma intensidad y una onda se refleja por la interfaz.
- (2) El esparcimiento y la absorción, son interacciones ópticas insignificantes.

Cuando hay una interferencia destructiva entre luz reflejada desde el recubrimiento de sustrato y las interfases de recubrimiento de aire, no existe reflexión, como puede verse en la Figura 2. Por lo tanto, los índices refractivos de la cubierta (n_c) para una película antireflectiva homogénea tiene que cumplir las dos condiciones siguientes:

- (1) $n_c = n_a n_s^{1/2}$, Donde n_a y n_s son los índices refractivos del aire y el sustrato respectivamente.

(2) $d = \lambda/4n_c$, Donde d es el espesor de la película, λ es la longitud de onda de la luz incidente.

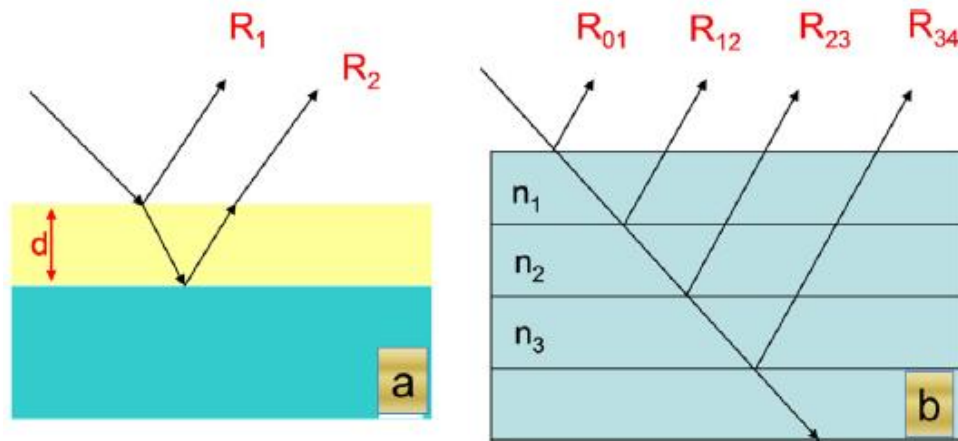


Figura 2. Propagación de rayos de luz a través de una sola capa (a). Revestimiento de películas multicapa (b) [21].

1.2.1.3 Reflexión en metales

Cuando una onda de luz incide sobre una superficie conductora, los electrones son impulsados a oscilar por una onda armónica en el campo E . No obstante, los electrones de conducción sufren colisiones con imperfecciones de la red cristalina, convirtiendo la energía electromagnética de la luz en calor. Para considerar este efecto en las ecuaciones de reflectividad (3) y (5), el índice de refracción n del medio metálico es un número complejo [20]:

$$n = n_R + in_m \quad (12)$$

Donde n_R es la parte real y n_m la parte compleja del índice n . El primer término relaciona el índice de refracción usual para dieléctricos donde los electrones están ligados y el segundo término está relacionado con la absorción donde los electrones están libres de moverse (modelo de Drude). En un buen

conductor la onda transmitida se propaga en una dirección normal a la interfase independientemente del ángulo de incidencia.

La reflectancia $R = I_r / I_i$ para el caso más simple de incidencia normal en un metal con $n_1=1$ (es decir, aire) y $n_2=n$ (es decir, el índice complejo del metal), tenemos de las ecuaciones de Fresnel lo siguiente [20]:

$$r_{\perp} = r = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} = \frac{1 - n}{1 + n} \quad (13)$$

$$r^2 = R = \frac{1 - n}{1 + n} * \frac{1 - n}{1 + n} \quad (14)$$

$$R = \frac{((n_{R-1})^2 + n_m^2)}{((n_{R+1})^2 + n_m^2)} \quad (15)$$

Si la conductividad tiende a cero, evidentemente tendremos el caso de un dieléctrico, donde $n_m=0$. Sin embargo, si n_R es pequeña y n_m grande, la reflectancia es muy grande. Utilizando partículas metálicas de tamaño nanométrico, pueden modificarse las propiedades ópticas de reflectancia de manera notable. Por ejemplo, la plata común es un metal altamente reflectivo en la región del espectro entre 300 a 1500 nm (Fig. 3), pero se puede convertir en un material absorbente con baja reflectividad cuando el tamaño de grano es nanométrico [22]. Esta propiedad aplicada a la superficie de silicio es fundamental para aumentar la eficiencia de celdas solares fotovoltaicas.

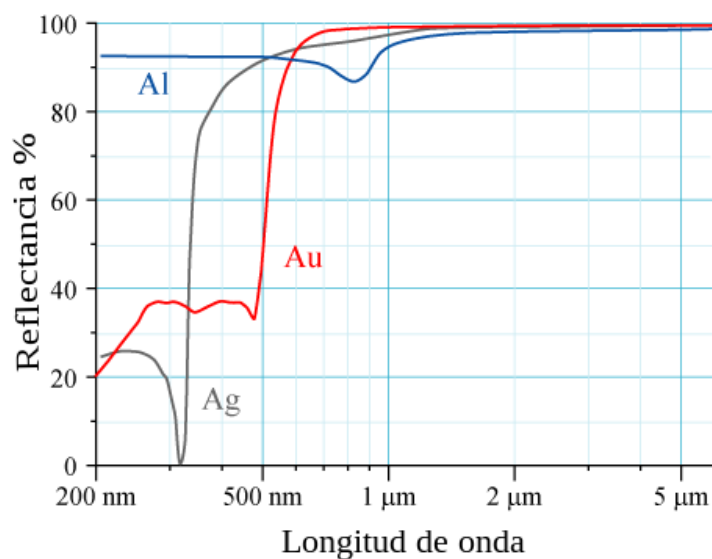


Figura 3. Reflectancia de metales en la región de 200 a 5000 nm [23].

1.2.2. Plasmones

Para dar la definición de un plasmón se puede hacer una analogía directa entre la nube electrónica y un fluido de alta densidad de carga (plasma); de esta manera y en primera aproximación pudiendo obviar los efectos de la red cristalina del sólido, un plasma se define como un sistema con concentraciones iguales de cargas positivas y negativas, siendo al menos un tipo de ellas cargas móviles. En el caso de un sólido metálico, las cargas negativas de los electrones de conducción se encuentran compensadas por las cargas positivas de la red cristalina de cationes. Por lo tanto, los electrones libres confinados cuánticamente en la red tridimensional de cationes se comportan como un plasma. La oscilación del plasma de un metal corresponde a una excitación longitudinal colectiva del gas de electrones libres. Con base a lo anterior, podemos definir un plasmón como un cuanto de oscilación de plasma [24-28]. Un plasmón puede ser excitado al reflejar un electrón o un fotón en una película metálica.

La resonancia de plasmón en volumen corresponde a la oscilación colectiva de electrones libres que ocurre dentro del volumen de un sólido con respecto a los iones fijos, a la frecuencia del plasma por efecto de un fotón. La excitación del plasmón es posible mediante el bombardeo del metal con electrones de alta velocidad. Estos plasmones absorben un valor de energía característico para cada clase de material y cuando se encuentra en forma de nanopartícula, este valor de absorción se desplaza hacia menores longitudes de onda. Es importante mencionar que la luz visible no puede excitar a los plasmones en volumen debido a la naturaleza longitudinal de estos últimos. En caso de que dicha oscilación se de en la superficie de un metal tendremos un plasmón superficial. En superficies metálicas de gran extensión, los plasmones se propagan a lo largo de su superficie. En esta última descripción hay que tener en cuenta la interfase entre el metal y el medio que lo rodea, haciendo que sus propiedades sean distintas que en el volumen.

En la Figura 4 se muestra las diferencias entre un plasmón en volumen y un plasmón superficial.

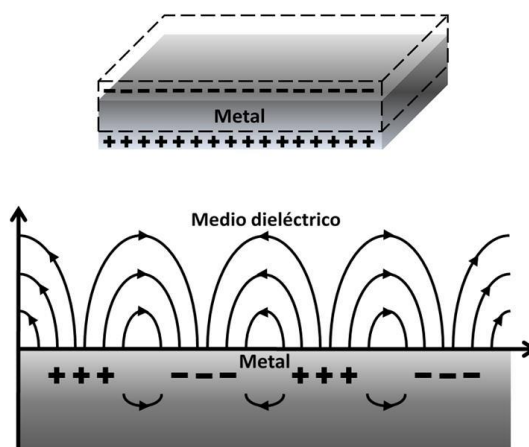


Figura 4. Plasmón en volumen (arriba) y plasmón superficial para una película metálica delgada en un medio dieléctrico (abajo) [24].

En el caso de una capa delgada metálica, al incidir luz se genera una oscilación en la densidad de carga siempre y cuando la energía de la luz emitida

coincida con la frecuencia de plasma. El campo eléctrico generará una fuerza restauradora sobre los electrones de conducción (electrones libres que formarán el plasma). Este sistema acabará comportándose como un oscilador armónico, donde cada cuanto de oscilación será un plasmón. Estos modos superficiales existen en todas las escalas y no están limitados a sistemas confinados.

Se conocen como plasmones de superficie localizados (plasmones de nanopartícula) a las oscilaciones colectivas de electrones restringidos en pequeños volúmenes metálicos en la escala nanoscópica (ver detalles en la siguiente sección). Bajo estas circunstancias, el gas de electrones está confinado en pequeñas dimensiones y el campo eléctrico oscilante de la luz incidente induce un dipolo eléctrico en la partícula desplazando a una parte de los electrones móviles en una dirección lejos del resto de la partícula metálica, formando así una carga neta negativa en un lado de la partícula. Como el resto de los núcleos y sus electrones internos no se han desplazado, constituyen una carga opuesta positiva (red catiónica). Esta separación de cargas actuará como una fuerza restauradora del equilibrio. En partículas pequeñas se produce un dipolo, pero en partículas grandes (a partir de 30 nm) se produce un cuadrupolo y modos de alto orden (multipolos), lo que determina una situación bastante compleja [26].

En la mayoría de los metales convencionales, la frecuencia de plasma está en el ultravioleta, haciéndolos reflectivos en el rango de la luz visible (ver Figura 3). En semiconductores (como el silicio), la frecuencia de plasma de los electrones en la banda de valencia está usualmente en el ultravioleta, razón por la cual, son también materiales reflectivos. Sin embargo, en los nanometales como el oro o la plata ofrecen una de las posibilidades más interesantes porque poseen plasmones de superficie localizados con resonancias en la región del visible. Los plasmones tienen una función importante en las propiedades ópticas de los metales.

Usualmente, la energía del plasmón puede ser estimada en el modelo de electrón libre como:

$$E_p = n \sqrt{\frac{ne^2}{m \epsilon_0}} \quad (16)$$

Donde n es la densidad de electrones de conducción, e es la carga elemental del electrón, m es la masa del electrón y ϵ_0 es la permitividad en el vacío [24].

La localización es un fenómeno resonante, es decir, ocurre únicamente para una determinada longitud de onda de luz visible que depende de multitud de factores: el material metálico específico, el tamaño, la forma de las nanopartículas, el entorno en que se sitúan, así como la interacción con otras nanopartículas cercanas. A estas partículas metálicas se les conocen con el nombre de nanoantenas ópticas ya que actúan como dispositivos resonantes muy eficientes para recibir la luz incidente de un color específico, así como también para emitir eficazmente, y en forma de luz, la energía asociada a los plasmones hacia un detector.

1.2.3. Resonancia de plasmones superficiales localizados (LSPR)

La resonancia de plasmón superficial localizada, o como mejor se lo conoce por sus siglas en inglés, LSPR (*Localized Surface Plasmon Resonance*), es un fenómeno óptico generado por oscilaciones colectivas, en donde el gas de electrones en nanoestructuras metálicas está rodeada por un dieléctrico. En estas estructuras, el campo eléctrico de esta luz induce la polarización de estos electrones libres originando en la superficie de la nanopartícula una diferencia de

carga, tal como se muestra en la Figura 5, de esta manera una oscilación dipolar de electrones es creada con una cierta frecuencia.

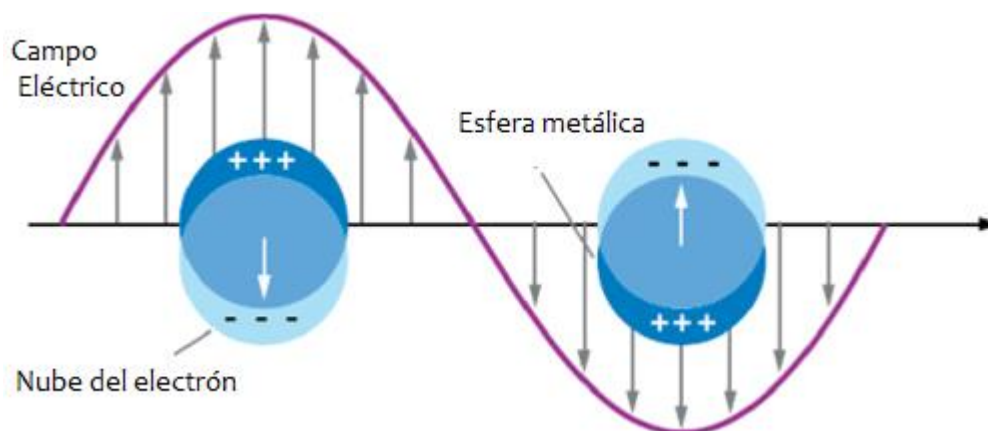


Figura 5. Resonancia de plasmón superficial localizado de nanopartículas metálicas esféricas [26].

En una nanopartícula metálica de dimensiones muy reducidas en relación a la longitud de onda de la radiación incidente ($d \ll \lambda$, donde d es el diámetro de la partícula), se tiene que los plasmones de superficie localizados, vibran a cierta frecuencia, la cual es función de su constante dieléctrica, morfología y el tamaño de la nanoestructura, los cuales se caracterizan por generar un gran incremento del campo eléctrico cercano en la interfase metálica, que decae exponencialmente con la distancia [27]; es decir, los electrones de conducción pueden crear dipolos, que serán los que oscilen de forma colectiva en resonancia con la radiación electromagnética incidente [26].

La formación de un plasmón localizado puede interpretarse como el efecto del campo eléctrico de la radiación incidente que induce la formación de un dipolo en la nanopartícula, como puede verse en la Figura 5. El dipolo origina una fuerza que tiende a compensarlo y recuperar la situación de equilibrio, de tal forma que solamente existe una única frecuencia de resonancia en partículas esféricas. Para nanopartículas de metales como el oro, plata, cobre y alcalinos, dicha frecuencia

de resonancia tiene lugar en la región visible del espectro electromagnético. Por ejemplo, para el caso de nanopartículas de oro con diámetro menor a 20 nm, su espectro de absorción absorbe en la región verde del espectro electromagnético y transmite bien en la región del rojo (Figura 6).

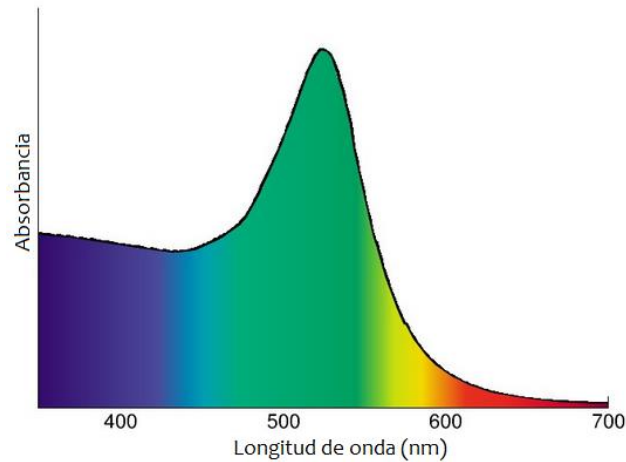


Figura 6. Espectro de absorción de nanopartículas de oro de diámetro $d=13$ nm. Cuando la luz blanca interactúa con la nanopartícula se absorben principalmente los fotones verde y azul, transmitiendo la partícula el color rojo [24].

La absorción óptica para partículas esféricas tiene un valor máximo a la frecuencia de resonancia, cuando se cumple la siguiente relación [24, 28]:

$$\epsilon_1 + 2\epsilon_m = 0 \quad (17)$$

Donde ϵ_m , es la constante dieléctrica del medio, ϵ_1 y ϵ_2 son la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica compleja $\hat{\epsilon}$ del metal en bulto:

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (18)$$

Cuando las partículas son pequeñas, la función dieléctrica compleja ϵ depende de la frecuencia ω y del radio de la partícula, debido a que los electrones experimentan más colisiones con las paredes de las partículas coloidales a través de diferentes procesos, por ejemplo, colisiones con fonones, electrones, defectos

de la red cristalina o impurezas, las cuales alteran su trayectoria libre media. Esta dependencia producirá un incremento en el ancho de banda de los espectros de absorción. Por ejemplo, cambios en el tamaño de partícula esférica de oro pueden dar lugar a ensanchamientos significativos de las bandas (Figura 7) [29-30]. Como se indicó antes, la respuesta óptica de estas nanopartículas también está determinada por la forma, separación entre ellas y el estado de agregación de las partículas.

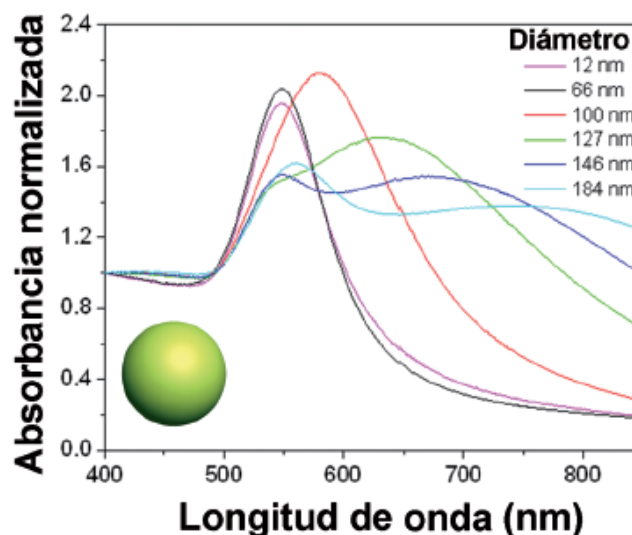


Figura 7. Espectro UV-Vis de hidrosoles que contienen nanoestructuras de oro de diversos tamaños [30].

Cuando las partículas metálicas son esféricas y muy pequeñas en comparación con la longitud de onda de la radiación incidente, sólo es posible que se produzca una resonancia dipolar [30-31]. Por ejemplo, para tamaños entre 5 y 50 nm, la frecuencia de la resonancia plasmónica superficial de nanoesferas de oro es prácticamente constante [31]. Las esferas de mayor tamaño, presentan un incremento en el ancho de banda y desplazamiento al rojo del espectro. Por encima de los 100 nm, las partículas son capaces de acomodar resonancias plasmónicas cuadrupolares, que originan una segunda banda de extinción a baja energía (Figura 7).

La condición de resonancia plasmónica es muy sensible a pequeños cambios en las propiedades dieléctricas del medio que rodea a las partículas. Para dispersiones coloidales diluidas, la influencia del entorno se encuentra directamente relacionada con su índice de refracción [32]. La variación de la respuesta plasmónica es especialmente notoria cuando varias nanopartículas se encuentran próximas entre sí, dado que provoca un acoplamiento entre sus respectivos campos cercanos, generando un nuevo modo plasmónico y ensanchamiento de la banda de absorción [33].

1.2.4. Modelación de las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas

Existe un gran interés en la modelación de las propiedades ópticas en términos de las funciones dieléctricas del metal y tamaño de partículas. La extinción (absorción más esparcimiento) de partículas metálicas esféricas dispersas en una matriz dieléctrica puede ser predicho por la teoría de Mie [11, 24]. Si las partículas metálicas son más pequeñas que 20 nm y están muy separadas en la matriz dieléctrica, la absorción óptica predomina sobre el esparcimiento y se puede calcular teniendo en cuenta los modos de dipolo (aproximación cuasi-estática). Sin embargo, las nanopartículas con diámetros por encima de 30 nm no están polarizadas de manera homogénea en presencia de la luz debido a una diferencia de fase entre los campos que se propagan al atravesar la partícula (efectos de retardo). Este fenómeno causa un retraso de la amplitud de fase de la resonancia dipolo, y es equivalente al desplazamiento a longitudes de onda largas y la pérdida de la intensidad de la resonancia [33]. A medida que aumenta el tamaño de partícula (por encima de 100 nm), los efectos de retardo excitan resonancias de modos de orden superior que conducen a varios picos a alta energía y el efecto de esparcimiento llegar a ser importante [34]. Entonces, para las grandes partículas esféricas los modos multipolares deben ser considerados en la teoría de Mie. De acuerdo con esta corrección se predice

resonancia dipolo en la región roja del espectro electromagnético y la resonancia cuadrupolar en la región azul del espectro. A medida que aumenta el tamaño de las partículas, ambas resonancias dipolares y cuadrupolares se desplazan hacia longitudes de onda más largas y el pico octupolo aparece en longitudes de onda más cortas. Por ejemplo, para partículas entre 130 a 240 nm los modos octupolo, cuadrupolo y dipolo se prevé en 430, 465 y 630 nm, respectivamente [35].

También es posible predecir la respuesta óptica de formas alargadas en la aproximación dipolo para nanopartículas metálicas mediante el uso del modelo de Gans [11,24]. Para una relación de aspecto (razón entre el eje mayor y eje menor del esferoide) grande, el modelo predice un gran desdoblamiento de la resonancia del plasmón superficial localizado en dos modos, un modo longitudinal en la longitud de onda más larga y un modo transversal a la longitud de onda más corta (Figura 8). En analogía con el caso de grandes nanopartículas esféricas, es esperado el ensanchamiento del modo longitudinal y desplazamientos hacia el rojo para nanopartículas alargadas a medida que aumenta su tamaño (para la misma relación de aspecto).

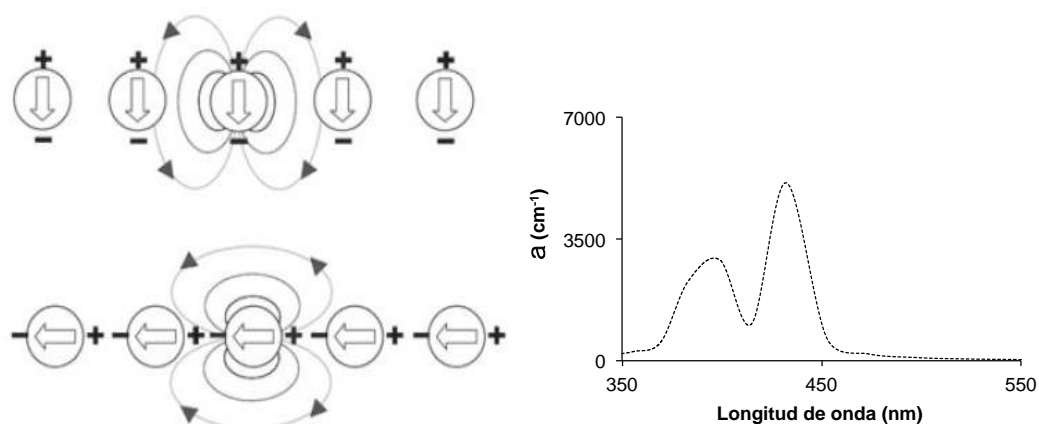


Figura 8. Esquema de campo dipolar cercano para nanopartículas metálicas sometidas a polarizaciones transversales y longitudinales [36].

Las propiedades ópticas de nanoestructuras complejas, tales como los agregados de geometría de partícula arbitraria se pueden calcular mediante la

aproximación dipolar discreta [11]. En particular, cuando dos partículas están muy juntas (espaciado mucho más pequeño que la longitud de onda de luz) las interacciones electromagnéticas alteran las resonancias individuales (interacciones de campo cercano). Los resultados de estas interacciones son modos acoplados inducidos por los efectos de retardo que causan incremento de la banda de absorción y desplazamientos hacia el rojo. Para las partículas separadas por una distancia comparable a la longitud de onda de la luz, dominan las interacciones de campo lejano.

1.2.5. Aplicaciones de las nanopartículas metálicas

Desde el inicio del desarrollo moderno de la nanociencia a la fecha, han sido efectuadas y surgido diversas áreas especializantes. Las aplicaciones de las nanoestructuras metálicas dependen de su tamaño y forma. Por ejemplo, la nanoplasmónica es una ciencia multidisciplinar que ha encontrado aplicaciones en campos muy diversos, como catálisis, fotónica, electrónica, biología, medicina, energía solar y medio ambiente [37]. La sensibilidad de la energía del plasmón localizado en función del acoplamiento del campo electromagnético de una nanopartícula con el de su entorno puede emplearse tanto para la detección e identificación de líquidos y vapores potencialmente tóxicos como para la detección de algunos iones metálicos con alta afinidad. Esta propiedad se ha extendido a la fabricación de biosensores. Tanto la selectividad como la sensibilidad pueden aumentarse mediante el uso de ensamblajes controlados de nanopartículas, el agente de unión puede actuar como sensor cuando se expone en un determinado medio, con la consiguiente variación en la posición del plasmón localizado cuando las nanopartículas se acercan o alejan entre sí.

También, las Nps puede usarse en aplicaciones como la denominada terapia fototérmica basada en la funcionalización de nanocilindros metálicos capaces de absorber en la región de transparencia de los tejidos, en el infrarrojo cercano en torno a 830 nm. Estos anticuerpos hacen que las nanopartículas se retengan selectivamente en determinadas zonas del organismo por ejemplo, para combatir células tumorales.

La generación de intensos campos electromagnéticos en la superficie de las nanopartículas es el fenómeno físico más estudiado el cual ha sido empleado para el desarrollo de guías de onda plasmónicas [37], diodos y conmutadores ópticos [38], así como circuitos ópticos capaces de transmitir información a una velocidad ilimitada y con un desgaste mínimo en sus componentes [39].

La óptica no lineal de plasmones ha dado lugar a la generación de diferentes dispositivos ópticos tales como los llamados superficie de plasmón amplificada por emisión estimulada por radiación (SPASERs por sus siglas en inglés, surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation), equivalentes a láseres ultrapotentes y miniaturizados, basados en el acoplamiento de segundos armónicos plasmónicos [40]. También pueden obtenerse materiales con propiedades ópticas tales que poseen índices de refracción negativos y que, a priori, hacen posible la fabricación de dispositivos como la capa de invisibilidad [41].

En particular, el uso de nanopartículas metálicas como recubrimientos antirreflejantes de silicio cristalino, es de gran importancia para la investigación y desarrollo tecnológico. Como se sabe, las obleas de silicio (la base para las células fotovoltaicas tradicionales) tienen una reflectancia promedio del 30% en la región visible del espectro, lo que significa que 1/3 de la luz incidente no se aprovechará. Una de las maneras de disminuir la reflectancia y por lo tanto, aumentar la eficiencia de la célula solar consiste en la deposición de

nanopartículas de plata nucleadas sobre la superficie de silicio cristalino [13]. Para las partículas grandes, la luz incidente se esparce preferentemente hacia adentro en el semiconductor (Figura 9). Esto significa que la luz no se refleja en este sustrato debido a que las corrientes de polarización inducidas pueden ser atrapadas en el interior del silicio. Por lo tanto, la eficiencia de conversión fotovoltaica de las células basadas en el silicio se podría aumentar por este fenómeno (atrapamiento de luz). La mejora del esparcimiento de luz hacia delante, en la dirección de la luz incidente, depende del tamaño, forma y separación entre nanopartículas metálicas [8,13, 42-46].

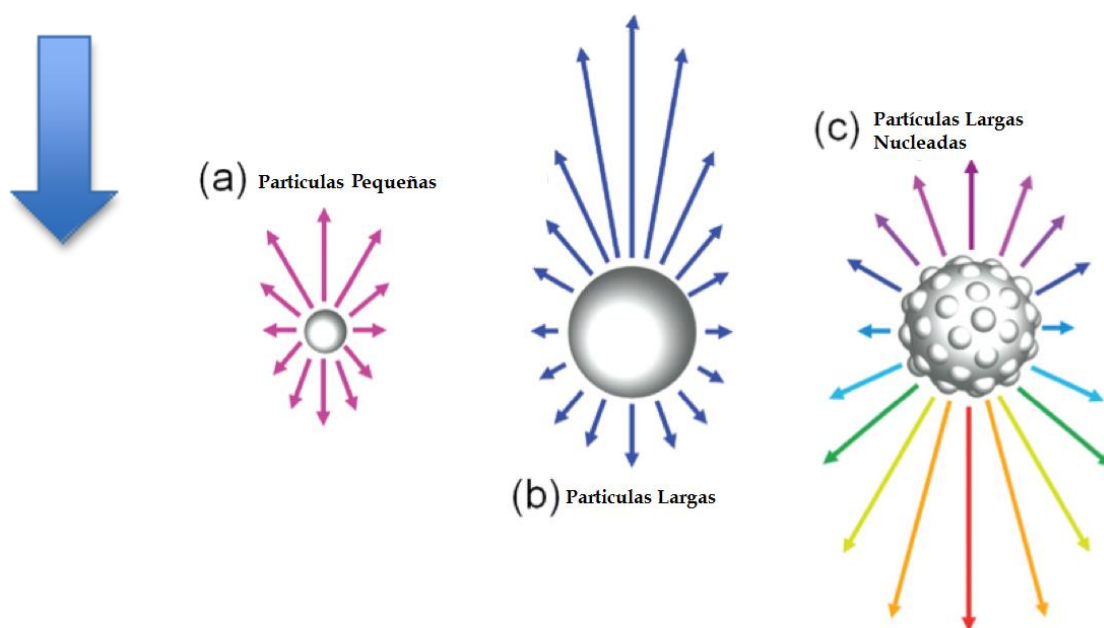


Figura 9. Esparcimiento de luz de a) pequeñas partículas, b) grandes partículas y c) partículas nucleadas. Note como el esparcimiento hacia adelante del lóbulo, (indicadas con flechas de colores), en la dirección del haz incidente (flecha en azul), es mayor en partículas nucleadas [13].

1.2.6. Fenómeno de atrapamiento de luz

Para aplicaciones en energía solar, fototerapias, espectroscopía Raman y fotoelectroquímica, el proceso de atrapamiento de la luz es un elemento muy importante. El proceso consiste en la captura de mayor número de fotones como sea posible a través de una onda electromagnética incidente en el dispositivo con el fin de generar portadores de carga, excitones o ambos [46]. La retención de luz eficiente se consigue normalmente para longitudes de trayectoria óptica mayores que el grosor del dispositivo físico [7]. La gama de frecuencias para captar la luz depende de la aplicación [7, 46]. La retención de la luz en todo el espectro solar es deseable para las tecnologías fotovoltaicas y fototérmica, pero para fototerapia, las longitudes de onda del infrarrojo cercano son muy eficaces. Las nanoestructuras metálicas, los metamateriales fotónicos, los absorbentes de capas múltiples, absorbentes de cermet, puntos cuánticos y otros materiales se han utilizado para retención de la luz en los dispositivos. En particular, se ha informado de que las nanoestructuras metálicas con absorciones de banda ancha han mejorado la eficiencia de los dispositivos de captación de energía [4-13]. Estas nanopartículas depositadas en la superficie de una célula solar pueden contribuir a retención de la luz por esparcimiento o por múltiples reflexiones/ absorciones [1]. Sin embargo, la región de longitud de onda de resonancia de nanopartículas metálicas es típicamente estrecha, lo que limita la eficiencia de conversión de potencia a una región espectral estrecha [5]. Por lo tanto, la preparación de las nanopartículas metálicas que cubren todo el espectro solar es un gran desafío.

Una forma de mejorar la eficiencia de las células solares es permitir que la luz rebote en el interior de la misma, incrementando las posibilidades de que sea absorbida. Una película rugosa nanoestructurada sobre una célula de silicio permitiría que los fotones que entren en el material tiendan a ser reflejados dentro del mismo. El atrapamiento de la luz funciona de forma distinta a estas escalas. En

lugar de una reflexión interna total, la luz queda atrapada en la superficie de nanocapas, que actúan como guías de onda. Este incremento en la cantidad de tiempo que pasa el fotón en el material también mejora las opciones de absorción. Debido a la geometría de las capas, algunas longitudes de onda son atrapadas mejor que otras, y esto da lugar a resonancias en ciertas frecuencias [47].

La técnica propuesta en este trabajo para lograr atrapar luz por películas de NpsAg depositadas en silicio, no implica daño químico sobre su superficie y debido a que causan la disminución de la reflectividad en silicio, los portadores de carga deben incrementarse. Adicionalmente, no disminuye el grosor del semiconductor por daño químico y no provoca fácil ruptura mecánica. Una desventaja de la técnica propuesta está relacionada con el aumento de la energía absorbida en longitudes de onda que no generan portadores y aumento en la temperatura del semiconductor.

1.2.7. Esparcimiento de luz

El esparcimiento es el fenómeno físico el cual consiste en que moléculas o partículas absorben la luz incidente y la reemiten en todas direcciones. Si el esparcimiento absorbe y reemite más un color que otro, es llamado esparcimiento Rayleigh, si absorbe y reemite todos los colores por igual se le conoce como esparcimiento Mie [20, 24]. Para el primer caso, las partículas son mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz incidente y para el segundo caso, las partículas son más grandes o iguales que la longitud de onda incidente.

El fenómeno de esparcimiento ofrece aplicaciones novedosas e innovadoras en el campo de las energías renovables basadas en celdas solares. La capacidad de las nanopartículas plasmónicas para absorber y esparcir la luz de manera más eficiente permite utilizarlas junto a materiales que presentan actividad fotovoltaica,

de manera que éstos recojan la luz y la transformen en energía eléctrica de manera más eficiente. El potencial de los plasmones para optimizar las eficiencias solares por procesos de esparcimiento de luz hacia delante es objeto de intensa investigación en todo el mundo [48].

A longitudes de onda en la proximidad de la resonancia de las nanopartículas metálicas, éstas tienen una constante dieléctrica negativa. Esto permite a la partícula interactuar con luz sobre una gran área de sección transversal de extinción. Las áreas de sección transversal de extinción C_{ext} , absorción C_{abs} y para el esparcimiento C_{scat} están dadas como [24]:

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{scat} \quad (19)$$

En donde:

$$C_{abs} = 2\pi Im \frac{(\alpha)}{\lambda} + C_{scat} \quad (20)$$

$$C_{scat} = (2\pi)^4 \frac{(\alpha^2)}{6\pi\lambda^4} \quad (21)$$

$$\alpha = 3V \frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} \quad (22)$$

En donde:

λ es la longitud de la luz y α es la polarización, V es el volumen de una partícula esférica y ϵ es la constante dieléctrica del metal.

Las ecuación 21 indica que la sección transversal de esparcimiento de luz depende del inverso de la cuarta potencia de la longitud de onda y del cuadrado de la polarizabilidad. Mientras que la sección transversal de la absorción depende del inverso de la longitud de onda. Esto implica que para $C_{scat}/C_{abs} > 1$, se tendrá un importante esparcimiento hacia adelante. El efecto mejora cuando el tamaño de partícula se incrementa [24].

La siguiente imagen (Figura 10) sirve para ejemplificar los efectos ópticos por esparcimiento de luz que provocan los plasmones. Sobre un vidrio se han depositado discos de oro de tamaño nanométrico (80 nm. de diámetro y 60 nm. de altura). Al iluminarlo por detrás, la zona que tiene discos se ve azul claro. Si se ilumina lateralmente la zona de los discos se ve rojiza. Esta diferencia se debe al esparcimiento de la luz por parte de los plasmones de los discos de oro [49].

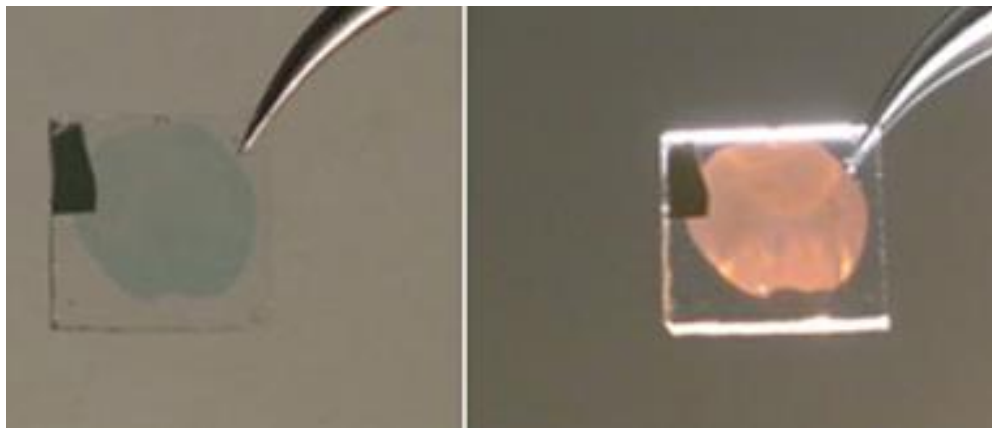


Figura 10. Esparcimiento de luz en nanopartículas de oro [49].

Si se colocan dos discos de oro de unos 60 nm de espesor separados unos pocos nanómetros, en el espacio entre ellos podemos llegar a tener intensidades de luz muy grandes. Los discos se comportan como concentradores de luz, confinándola en un volumen nanométrico. Esto no se puede lograr utilizando dispositivos ópticos convencionales.

1.2.8. Respuesta óptica dipolar por nanopartículas metálicas

La investigación en nanomateriales metálicos ha llamado la atención de investigadores y empresarios, en particular, las nanopartículas de plata y oro presentan propiedades que impactan en la electrónica, magnetismo, catálisis e incluso áreas médicas. La principal característica a considerar para este tipo de nanomateriales aplicados a energía solar, es la absorción óptica de luz que presenta, la cual se asocia a un conjunto de oscilaciones en el mecanismo de conducción electrónica en dichas partículas.

Los estudios realizados sobre la preparación y las propiedades físicas de las nanopartículas metálicas se enfocan en elucidar las características ópticas y electrónicas. Disminuir el tamaño de una partícula nanométrica metálica implica una reducción en el espacio donde se mueven los electrones libres [50]. Cuando su tamaño se ubica dentro de las escalas de nanómetros, sus características ópticas y electrónicas se modifican. Dos factores que determinan estos cambios son:

- El incremento de la razón entre el área superficial y el volumen.
- El predominio de los efectos cuánticos, debido al tamaño de las partículas.

Cuando las partículas metálicas son esféricas y muy pequeñas en comparación con la longitud de onda de la radiación incidente, sólo es posible producir resonancia dipolar. Por ejemplo, nanopartículas de plata de 10 nm de radio en sílice ($n=1.5$) causan un máximo de absorción en 400 nm (Figura 11).

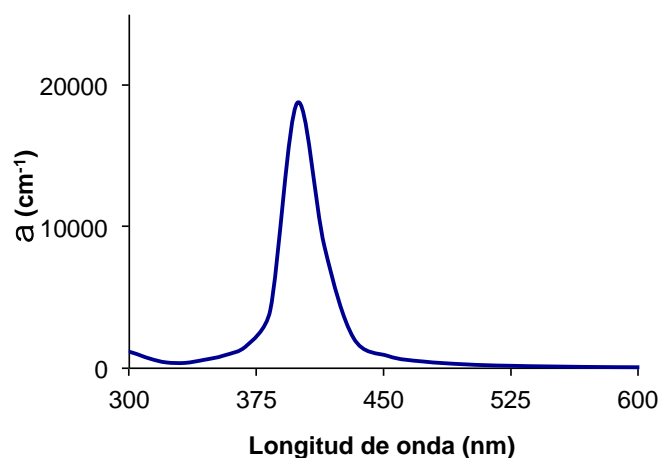


Figura 11. Resonancia dipolar del plasmón de superficie de plata de 20 nm de diámetro inmersas en SiO₂. Las absorciones a menos de 350 nm son consideradas transiciones interbandas. El espectro fue calculado usando teoría de Mie [1].

De la Figura 11 se observa un máximo de absorción de bandas tipo Lorentz alrededor de 400 nm, el cual es característico de modos dipolares colectivos de los electrones de conducción de NpsAg. La posición del máximo de absorción observado es compatible con respecto a los máximos predichos u observados experimentalmente, para partículas metálicas de plata esféricas de tamaños entre 2 y 21 nm incorporadas en sílice (índice de refracción $n = 1.5$). La respuesta óptica observada en el espectro de absorción para estas partículas metálicas, no es posible observarla para agregados metálicos cuyas dimensiones están comprendidas en la escala micro o macroscópica (material en bulto). En la Figura 11, también se observa una contribución intensa de absorción de luz a altas energías ($\lambda < \lambda_{\max}$), las cuales son debidas a transiciones interbandas 4d a 5sp que se presentan en las partículas metálicas de plata [11].

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de algunos metales como: oro, plata y los semiconductores, se producen por la interacción entre el plasmón de la superficie de la nanopartícula y la onda electromagnética incidente (luz

natural, láser), produciéndose un efecto cuántico como consecuencia del cambio de la estructura electrónica inducida por el tamaño y la forma de la nanopartícula.

El color que adquiere una nanopartícula sobre la que incide un rayo de luz (en la que están presentes todas las longitudes de onda en el espectro visible 400-700 nm, con una intensidad parecida) dependerá de si la nanopartícula absorbe alguna longitud de onda, pero cambiará el color de la nanopartícula que percibe el ojo desnudo y el color de la luz transmitida dependiendo de su morfología. La longitud de onda absorbida es aquella, cuya energía hace que el plasmón de la superficie de la Np vibre con la misma longitud de onda que la onda absorbida.

El color rojo de las vidrieras de las catedrales se produce, cuando las Nps de oro que contienen son del tamaño y las formas adecuadas (10-20 nm), para absorber los fotones correspondientes a las longitudes de onda de la luz recibida, que se corresponden con los colores azul y verde (ver la figura 6).

También, es posible predecir la forma elipsoidal y razón de aspecto (Ra) de Nps metálicas, a partir del espectro de absorción óptico. En particular, la teoría de Gans es aplicable para calcular el grado de elongación de las NpsAg a partir del coeficiente de absorción óptico α en la aproximación dipolar. Asumiendo que C_{ext} se debe solo a la absorción de pequeñas partículas metálicas, el coeficiente α puede ser calculado para diferentes entornos dieléctricos [11,24]. Por ejemplo, en la Figura 12 se muestran los coeficientes de absorción calculados para NpsAg con diferentes razones de aspecto. Puede observarse el desdoblamiento del plasmón de superficie y desplazamiento del modo longitudinal hacia el rojo, a medida que la partícula se alarga.

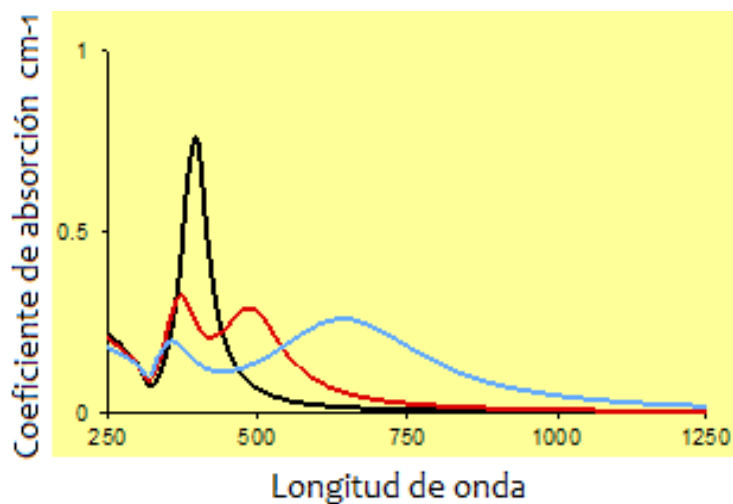


Figura 12. Espectros ópticos calculados de nanopartículas de plata de diferentes razones de aspecto $Ra= 1$ (negro), $Ra= 2$ (rojo) y $Ra = 4$ (azul), respectivamente. A mayor elongación mayor desplazamiento hacia el rojo del modo longitudinal.

1.2.9. Métodos de síntesis de nanopartículas

Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías, las aproximaciones «de arriba hacia abajo» y las «de abajo hacia arriba». La primera consiste en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volátiles. La segunda aproximación, «de abajo hacia arriba», consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Este último es más popular en la síntesis de nanopartículas.

Los métodos que utilizan la aproximación de “arriba hacia abajo” más representativos son:

a) La evaporación térmica, que consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. Se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que se condensa el vapor sobre una lámina fría requiriendo en todo momento un control preciso de las condiciones de crecimiento para no producir una modificación de la morfología de la capa depositada [51].

b) El depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés) que consiste en la descomposición de uno o varios compuestos volátiles, en el interior de una cámara de vacío (reactor), en o cerca de la superficie de un sólido para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada o de nanopartículas [51].

c) La preparación de clusters gaseosos, que utiliza un láser pulsado de alta potencia para producir vapores atómicos metálicos que son acarreados en un gas inerte, después son depositados en un óxido monocristalino u otro sustrato, bajo condiciones de ultra-alto vacío [51].

d) La implantación de iones, que consiste en que los iones de un material pueden ser implantados en un sólido, cambiando por tanto las propiedades físicas y químicas de este último, ya que el ion implantado puede ser de un elemento distinto al que lo compone, también se pueden causar cambios estructurales en el sólido implantado, puesto que la estructura cristalina de material puede ser dañada. El equipamiento necesario para la implantación de iones suele consistir en una fuente de iones que produce los iones del elemento deseado, un acelerador donde dichos iones son electrostáticamente acelerados hasta alcanzar una alta energía, y una cámara donde los iones impactan contra el objetivo. Cada ion suele ser un átomo aislado, y de esta manera la cantidad de material que se implanta es en realidad la integral respecto del tiempo de la corriente de ion. Esta cantidad es conocida como dosis. Las corrientes suministradas suelen ser muy pequeñas (microamperios), y por esto la dosis que puede ser implantada en un

tiempo razonable es también pequeña. Por todo esto, el proceso de implantar iones, se aplica en los casos en que el cambio químico que se requiere, es pequeño [51].

Existen diversos métodos que utilizan la aproximación de “abajo hacia arriba” para la síntesis de nanopartículas, los más empleados utilizan procedimientos químicos. Por lo general, inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos. El método químico es el más conveniente para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas. Los métodos más representativos de esta aproximación son:

a) El método coloidal en donde los coloides son partículas individuales, que son más grandes que las dimensiones atómicas, pero lo suficientemente pequeño como para exhibir movimiento browniano. Si las partículas son lo suficientemente grandes, su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y se dará el fenómeno de sedimentación, si son lo suficientemente pequeños para ser coloides, entonces su movimiento será browniano [51].

Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (un líquido en este caso). Este último puede actuar como reductor, estabilizante o ambos. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante así como la naturaleza del medio dispersante. Por este método se pueden formar dispersiones estables por periodos de tiempo muy largos.

b) Reducción fotoquímica y radioquímica, en donde la síntesis de nanopartículas metálicas modificando el sistema químico por medio de altas energías se asocia con la generación de reductores fuertes altamente activos como electrones, radicales y especies excitadas [51].

La reducción fotoquímica (fotólisis) y la radicación-química (radiólisis) difieren en el nivel de energía utilizado. La síntesis fotoquímica está caracterizada por energías por debajo de 60 eV, mientras que la radiólisis utiliza energías de 103-104 eV. Los métodos de reducción fotoquímica y radioquímica tienen la ventajas sobre el método de reducción química. Debido a la ausencia de impurezas formadas cuando se usan reductores químicos, estos métodos producen nanopartículas de alta pureza.

La reducción fotoquímica y radioquímica permiten producir nanopartículas en condiciones de estado sólido y a bajas temperaturas. También, en solución se emplea para sinterizar partículas de metales nobles. Estas partículas se obtienen a partir de las correspondientes sales en agua, alcohol o solventes orgánicos [51].

c) Irradiación con microonda, produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logre un control preciso en la morfología. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido. Los solventes polares se calientan y sus componentes moleculares se ven obligados a girar con el campo y pierden energía en colisiones. Las muestras conductoras y semiconductoras se calientan cuando los iones y los electrones contenidos en ellas forman una corriente eléctrica y la energía se pierde debido a la resistencia eléctrica del material [52]. Por otra parte, el calentamiento por microondas de las muestras líquidas permite la disminución de las fluctuaciones de temperatura en el

medio de reacción, proporcionando, así, un entorno más homogéneo para la nucleación y el crecimiento de las partículas metálicas [51].

d) Utilización de dendrímeros como nanorreactores que permiten la síntesis de partículas de forma y tamaño definidos. Esto se logra alterando la naturaleza de los dendrímeros. Los dendrímeros son moléculas altamente ramificadas, las que incluyen un núcleo central, unidades intermediarias repetitivas y grupos funcionales terminales [53]. Los dendrímeros representan nuevos tipos de macromoléculas que combinan el alto peso molecular y baja viscosidad de sus soluciones con su forma molecular tridimensional y la presencia de una estructura espacial. El tamaño de los dendrímeros varía de 2 a 15 nm y representan nanorreactores naturales. Los dendrímeros con un número pequeño de unidades intermediarias existen en forma “abierta” mientras que los que involucran muchas unidades forman estructuras esféricas tridimensionales. Los grupos terminales de los dendrímeros pueden ser modificados con grupos hidróxidos, carboxilos, hidroxycarboxilos, entre otros.

e) Síntesis solvotermal, en donde se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrottermal”; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidrazina, etc., y tenemos entonces la síntesis solvotermal. En este tipo de técnicas normalmente los tiempos de reacción son largos [53].

f) Método sol-gel, es un proceso químico en fase húmeda ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales. Este método se utiliza principalmente para la fabricación de nanomateriales (normalmente un óxido metálico). Se parte de una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada ya sea

de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel. En general, los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (reaccionan muy fácilmente ante la presencia de ésta), es por ello que la hidrólisis para la formación del gel es llevada a cabo usando alcoholes como un solvente común para los diferentes líquidos inmiscibles. Un gel polimérico es una red macromolecular infinita, la cual puede absorber disolvente pero es insoluble en él. Un gel puede ser creado cuando la concentración de la especie dispersa aumenta. El solvente es atrapado en la red de partículas y así la red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido colapse en una masa compacta. La deshidratación parcial de un gel produce un residuo sólido elástico que se conoce como xerogel. Finalmente, este material es completamente deshidratado y eventualmente tratado térmicamente en flujo de gas para obtener el material nanoestructurado final [54].

g) La síntesis fotoquímica in situ es un método común para crecer homogéneamente Nps metálicas en matrices poliméricas. Las propiedades de las nanopartículas de metal dispersos en un polímero como medio dieléctrico también han atraído mucho la atención [55-63]. Sus propiedades son atractivas para ser utilizadas como sensores, limitadores ópticos, filtros, recubrimientos antibacterianos, tintas conductoras y dispositivos de almacenamiento de datos [56, 59]. Sin embargo, pocas investigaciones están relacionadas con la preparación y estudio de las propiedades de las nanopartículas de metal en resinas epoxi [56, 58-61]. En particular, los iones de plata disueltos en resinas epoxi se pueden reducir fácilmente por la generación fotoquímica de radicales procedentes de moléculas orgánicas dispersadas en el polímero [60], a través de complejos metal-polímero o por grupos presentes en la estructura química de la matriz polimérica [56]. En concreto, Araldite 506 (diglicidil éter de bisfenol A) es altamente foto y termo-sensible y su mecanismo de degradación oxidativa implican radicales [64].

Entonces, pueden ser productos intermediarios para la reducción de iones metálicos dispersadas en el polímero.

En general, la síntesis de nanopartículas requiere un alto grado de control, ya que pequeñas dispersiones en la forma o el tamaño pueden dar ensanchamientos significativos de las bandas experimentales [65]. A pesar de que existen métodos muy precisos de control de tamaño y forma de partícula como el litográfico, el gran desarrollo de la química coloidal en los últimos años ha catapultado las capacidades sintéticas de los químicos para llevar a cabo la preparación de nanopartículas metálicas [66].

Pueden considerarse los métodos de síntesis basados en el crecimiento de nanopartículas a partir de semillas metálicas preparadas previamente, lo cual permite separar los procesos de nucleación y crecimiento, reduciendo la dispersión de tamaños y permitiendo racionalizar la geometría final [67]. Estos procesos se basan en la reducción controlada de un medio acuoso que sirve como un precursor metálico sobre las semillas, en presencia de un surfactante que actúa como agente estabilizante y/o director de la morfología del nanocrystal [68]. Tanto la morfología final como la velocidad de crecimiento pueden ser controladas a través del uso de catalizadores y agentes dopantes [69].

En la presente tesis, se emplea un método simple de síntesis coloidal para producir nanopartículas metálicas que producen una banda ancha (en la región de 300-900 nm) en resina epóxica y posterior depósito en silicio. Las películas que componen el metal-dieléctrico tienen varios beneficios sobre los nanomateriales informados en la literatura. a) La resina es transparente y no presenta absorción b) La deposición del material compuesto sobre sustratos de silicio es simple y no requiere de alta temperatura de templado. c) El proceso para revestimientos es de bajo costo. d) Las películas tienen una buena adherencia y se tiene buena homogeneidad.

1.2.10. Propiedades antireflectivas en nanometales

Las propiedades antireflectivas en nanometales hacen referencia a la baja reflectancia en función de la longitud de onda, las cuales pueden exhibir las nanopartículas metálicas cuando son depositadas en forma de película en un substrato, como el silicio. En la escala nanométrica, las propiedades ópticas de los metales cambian radicalmente y pueden exhibir diferentes colores selectivamente e inclusive pueden ser fuertemente absorbentes de luz en una región amplia del espectro electromagnético. Bajo esta última circunstancia, el nanomaterial exhibe un color negro. Si bien el tamaño de la partícula es nanométrico, pueden emplearse las ecuaciones básicas del electromagnetismo clásico, tales como las ecuaciones de Fresnel. De hecho, las ecuaciones de Mie para estimar las propiedades de absorción óptica y las secciones transversales de esparcimiento, también provienen de un tratamiento clásico. La razón de ésta aproximación, es que para el tamaño de partícula que se emplea en este trabajo (> 20 nm), no se exhiben efectos cuánticos. Así que las propiedades antireflectivas de nanopartículas metálicas dispersadas en un substrato pueden explicarse en términos de la polarizabilidad eléctrica en metales usando el modelo de Drude del electrón libre. Similarmente, el fenómeno de esparcimiento y atrapamiento de luz explicado arriba, puede emplearse para explicar las propiedades de baja reflectancia de nanopartículas metálicas depositadas en silicio cristalino. Al respecto, diversos métodos han sido propuestos para elaborar películas plasmónicas como evaporación térmica [70-71], electrodeposición [72], aproximaciones sono y fotoquímicas [73], métodos electroquímicos [74], RF-sputtering [75], dip coating [76], spin coating [77-80], entre otros. En este trabajo, emplearemos el método de sping-coating.

1.2.11. Método de spin-coating o centrifugación

En la actualidad, en la ciencia moderna como en la ingeniería existen diferentes técnicas para depositar películas delgadas (recubrimientos). La elección de la técnica de depósito depende de las características del sustrato como por ejemplo, la geometría y el tamaño. Entre las técnicas más utilizadas están: pulverizado, impregnación en base vapor, Inmersión-extracción (dip-coating), spray-coating y centrifugado (spin-coating).

La técnica de spin-coating (o centrifugado) es la técnica que se emplea en este trabajo y constituye una de las formas más simples y utilizadas para preparar películas delgadas (<10nm de espesor) o recubrimientos sobre sustratos planos. Consiste en depositar unas gotas de la solución en el centro de la superficie del sustrato, que se somete a centrifugado, para repartir homogéneamente el recubrimiento y eliminar el líquido sobrante generando un recubrimiento fino. En este caso los factores determinantes son la concentración de la solución y la velocidad de centrifugado. Esta técnica de fabricación de películas delgadas conduce a la obtención de recubrimientos bastante uniformes, planos, de alta calidad óptica, en la cual solo se agrega la cantidad necesaria de solución para tener el recubrimiento de espesor deseado. El espesor del recubrimiento final depende de las fuerzas centrípetas de la viscosidad de la solución y de la dinámica de evaporación del disolvente utilizado. Normalmente, el espesor del recubrimiento es inversamente proporcional a la velocidad de giro aplicada, es decir a mayor rpm (revoluciones por minuto), el espesor final será menor [79].

Las etapas básicas del proceso de recubrimiento por centrifugación que pueden verse en la Figura 13 son:

- Etapa 1: *Deposito de la solución*. Se deposita una disolución sobre el sustrato limpio inmovilizado, cubriendo toda la superficie. La cantidad de material está en exceso en relación a la cantidad que finalmente formará la película.

- Etapa 2: *Aceleración de la placa*. El sustrato se acelera hasta que se alcanza la velocidad de rotación final deseada. Debido a la fuerza centrípeta generada en el movimiento rotatorio, la disolución se esparce sobre toda la superficie del sustrato, y se expulsa parte de ésta.
- Etapa 3: *Rotación*. El sustrato gira a velocidad constante, y se produce un adelgazamiento gradual del fluido, generalmente uniforme sobre toda la superficie. En función de la tensión superficial y viscosidad del fluido, velocidad de rotación, etc., el espesor final de la película puede ser ligeramente diferente en los bordes del soporte.
- Etapa 4: *Evaporación del disolvente*. Durante esta etapa, el soporte continúa girando a velocidad constante, y es la evaporación del disolvente el fenómeno predominante. Como es evidente, las etapas tercera (control del flujo o caudal) y cuarta (control de la evaporación) son las dos etapas que más impacto tienen en el espesor final de la película, y deben ocurrir de forma simultánea.

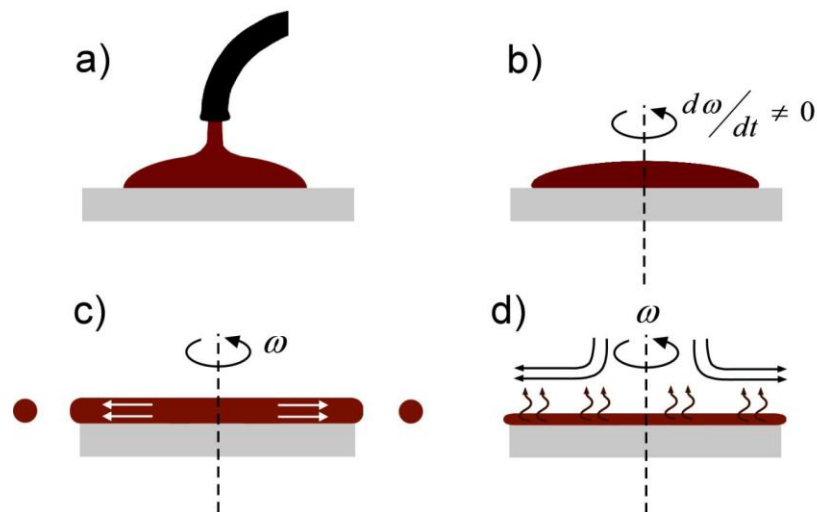


Figura 13. Esquematización de las etapas de la técnica de spin coating (a) deposición (b) aceleración (c) rotación y (d) evaporación [81].

Es habitual, una vez acabado el proceso, calentar el sustrato con la película para eliminar los restos de disolvente que hayan quedado en el seno de ésta.

El espesor de una película inicialmente uniforme durante el spin-off está descrita por:

$$h(t) = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3n}\right)^{1/2}} \quad (23)$$

Donde h_0 es el grosor inicial, t el tiempo, n es la viscosidad, ρ es la densidad, ω es la velocidad angular, ω y ρ se asumen constantes [81].

El spin-coating ha sido usado para aplicaciones de películas delgadas. Un típico proceso implica depositar una pequeña solución de una resina fluida en el centro de un sustrato y hacer girar el sustrato a gran velocidad (alrededor de 3000 rpm). La aceleración centrípeta dará lugar a que la resina se extienda, hasta el borde del sustrato, dejando una película delgada de resina en la superficie. El espesor final de la película y otras características dependerán de la naturaleza de la resina (la viscosidad, tasa de secado, porcentaje de sólido, la tensión superficial, etc.), y los parámetros escogidos para el proceso de giro (spin). Los factores como la velocidad angular, aceleración, y gases de escape contribuyen a las propiedades de películas revestidas definidas. Uno de los factores más importantes del spin coating es la habilidad de repetición. Las variaciones sutiles en los parámetros que definen el proceso de giro pueden dar como resultado variaciones drásticas en la película.

Como se observa en la figura 13, un proceso típico de spin consiste en distribuir el fluido de resina colocado encima de la superficie del sustrato, girar a alta velocidad para adelgazar el fluido, y secar para eliminar solventes de exceso de la película resultante. Dos métodos comunes de distribución son distribución estática dispensa, y distribución dinámica. La distribución estática deposita una pequeña solución del fluido adelante o cerca del centro del sustrato. Esto puede extenderse desde 1 al 10 cc dependiendo de la viscosidad del fluido y el tamaño

del sustrato para revestir. La viscosidad más alta y/o los típicos sustratos extensos, requieren que una mayor solución asegure la cobertura total del sustrato durante el paso de giro a alta velocidad. La distribución dinámica es el proceso de dispensar mientras el sustrato da vuelta en la velocidad baja. Una velocidad de aproximadamente 500 *rpm* es comúnmente usada durante este paso del proceso. Esto viene a extender el fluido sobre el sustrato y puede dar como resultado desperdiciar menos resina del material.

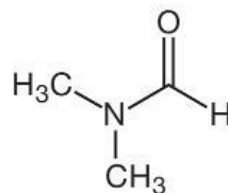
Las velocidades típicas de giro son de 1500-6000 *rpm*, las cuales dependerán de las propiedades del fluido, así como del sustrato. Este paso puede tomar desde 10 segundos hasta varios minutos. La combinación de la velocidad de giro y el tiempo seleccionado definirá el espesor final de la película. A mayor tiempo de giro se generan películas más delgadas [82].

Capítulo 2 – Metodología experimental

2.1 Reactivos y materiales

Los reactivos utilizados en la presente tesis son de la marca Aldrich: N,N-dimetilformamida (DMF), resina epóxica Araldite 506 (diglicidil éter de bisfenol A), AgNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ y obleas de silicio tipo-n (pureza 99.999%).

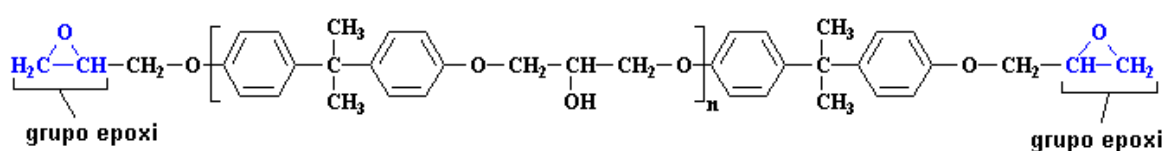
El DMF es un compuesto orgánico de fórmula $(\text{CH}_3)_2\text{-N-CHO}$ (Esquema 1) usado como disolvente en varias reacciones químicas, incluyendo la preparación de coloides metálicos. Su estructura química presenta un enlace carbonilo C=O y dos grupos metílicos. El compuesto es hidrofílico polar con un alto punto de ebullición y debido a estas características es usado en la preparación de fibras acrílicas, adhesivos, productos farmacéuticos y plásticos.



Esquema 1. Estructura molecular de N,N-Dimetilformamida

La oxidación de DMF se ha estudiado con respecto a la producción de hidrógeno a partir de mezclas de agua-DMF e incluso para la reducción de Ni (IV) a Ni (II) en medio alcalino [14]. Estos estudios muestran que DMF puede ser un poderoso agente reductor activo bajo condiciones adecuadas. También se ha demostrado la capacidad de DMF para reducir los iones Ag^+ al metal de valencia cero, incluso a temperatura ambiente y en ausencia de cualquier otro agente externo [14].

Por otra parte, las resinas epoxi son resinas de poliéter que contienen más de un grupo epoxi, ampliamente usadas en la preparación de adhesivos, laminados, recubrimientos y en la industria aeroespacial. Están disponibles en una amplia variedad de formas físicas, desde líquidos de baja viscosidad hasta sólidos de alta temperatura de fusión. En particular, la resina comercial Araldite 506 es un diglicidil éter de bisfenol A.



Esquema 2. Estructura molecular de Araldite 506

La molécula presenta en su estructura dos grupos funcionales fenol, el grupo epoxi que contiene un átomo de oxígeno unido con dos átomos de carbono, que a su vez son unidos por enlaces separados. La presencia del par solitario electrónico en el átomo de oxígeno en el éter permite la solvatación de los iones de plata. Adicionalmente, los grupos hidroxilo pueden dar cierta capacidad de solvatación de iones. De hecho, se ha demostrado que la resina epóxica Araldite 506 es un medio polimérico apropiado para la solvatación de iones de plata y un débil agente reductor a temperatura ambiente [83]. Los productos de oxidación son variados y principalmente involucran compuestos con grupos carbonilo.

2.2 Preparación de las nanopartículas de plata

Las nanopartículas de plata fueron preparadas por reducción química de 2.5 mmol de nitrato de plata con 4 ml de N,N- dimetilformamida (DMF) en presencia de 9 g de Araldite 506. Ésta es una resina epóxica transparente con viscosidad 500-750 cp e índice de refracción $n=1.5$. El porcentaje de humedad promedio fue de 38%.

La suspensión fue vigorosamente agitada a temperatura ambiente en función del tiempo de reacción (Figura 14). Diversos cambios de color de la resina fueron observados durante la reacción. A los pocos minutos de reacción la resina adquirió un color amarillo, que cambió a café, violeta y finalmente negro en pocas horas. Estos colores son indicativos de formación de nanopartículas de plata. Los detalles de esta evolución fueron seguidos por espectroscopía UV-vis hasta 24 horas (*h*) de reacción. Cabe resaltar que la síntesis es bastante simple y solo requiere de la sal precursora de metal (AgNO_3), el agente reductor y disolvente (DMF), y el medio dieléctrico polimérico (Araldite 506).

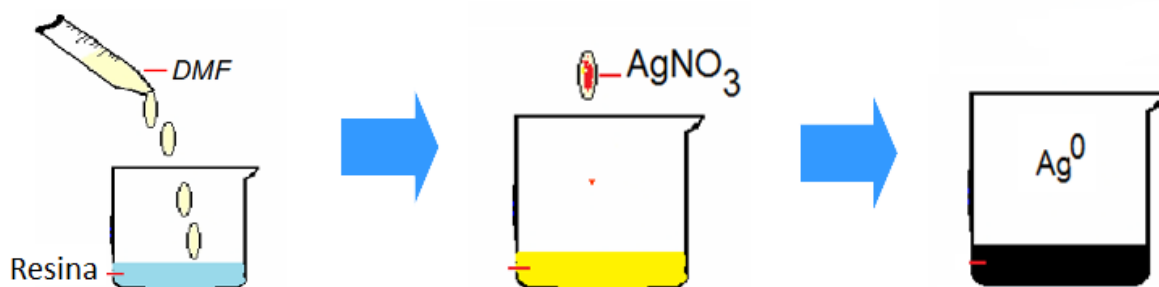


Figura 14. Representación esquemática de la síntesis de nanopartículas de plata en resina epóxica.

2.3 Preparación de las películas de plata sobre Si

Las obleas de silicio *tipo-n* (Aldrich) fueron cortadas en piezas de 2 x 2 cm y lavadas con agua destilada y etanol. Después, las películas antireflectivas de nanopartículas de plata fueron depositadas sobre la cara rugosa del silicio cristalino *tipo-n*, por el método de spin coating a 8500 *rev/min* (Figura 15), para diferentes tiempos de reacción. También, la suspensión al final de la reacción ($t = 24 h$) fue centrifugada a 10000 *rev/min* por 10 *min* y el sobrenadante y sedimento depositados sobre obleas de silicio cristalino, para estudios de reflectancia a temperatura ambiente y a 100 °C.

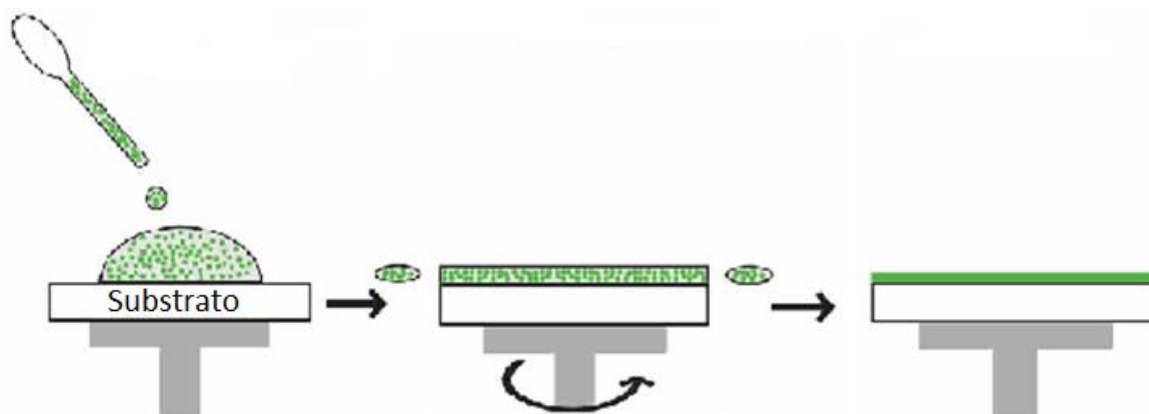


Figura 15. Método de spin-coating para preparación de películas de plata depositadas sobre sustratos de silicio.

2.4 Preparación de las películas de plata sobre SiO₂

Substratos de óxido de silicio comercial fueron cortadas en piezas de 2 x 2 cm y lavadas con agua destilada y etanol. Posteriormente, se depositó una gota de nanopartículas de plata dispersas en 10 ml de etanol sobre la superficie del vidrio, y se prepararon películas por el método de spin coating a 8500 *rev/min*, para medidas de espectroscopía óptica y microscopía de fuerza atómica a diferentes tiempos de reacción y tiempos de calentamiento a 100 °C.

2.5 Caracterización óptica y morfológica

Los cambios colorimétricos de la resina en presencia de nanopartículas de plata fueron registrados en función del tiempo de reacción en celdas de cuarzo de 1 *mm*, tomando como referencia aire y usando un espectrofotómetro Cary 300. Un equipo de microscopía de fuerza atómica Nanosurf Easyscan2 fue utilizado en modo tapping para investigar la topografía y el análisis estadístico de granos. Las áreas típicas para el análisis fueron 10x10 μm . La rugosidad cuadrática media (R_q) fue calculada. Las imágenes obtenidas de topografía y contraste de fase fueron analizadas en el software Gwyddion (Department of Nanometrology, Czech Metrology Institute). Las propiedades ópticas de reflectancia fueron estimadas con un espectrofotómetro UV-Vis-Nir UV-3600 Shimadzu en el intervalo de 200-900 *nm* con una esfera de integración modelo ISR 3100. La microscopía de transmisión electrónica e imágenes de alta resolución de nanopartículas de plata fueron registradas con un microscopio de emisión de campo Jeol 2100F operando a 200 *KV*. La suspensión viscosa fue previamente diluida en etanol y dispersada sobre rejillas de cobre para microscopía.

2.5.1. Espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa

La técnica de caracterización mediante espectroscopía ultravioleta-visible y por reflectancia difusa (UV-Vis y UV-DRS) proporciona información sobre el entorno de las especies metálicas presentes en el material, siempre que éstas presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV y/o visible de la radiación electromagnética. Permite estudiar las contribuciones de los componentes orgánicos e inorgánicos de las muestras, así como el entorno de algunos átomos metálicos. Las capacidades de análisis regularmente dependen del estado físico del material, por ejemplo, para las medidas típicas para muestras sólidas se utiliza reflectancia especular y para las medidas en muestras líquidas se utiliza comúnmente la transmitancia y absorbancia [84].

2.5.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

El microscopio electrónico utiliza un haz de electrones acelerados que, al impactar con la muestra, genera una serie de señales directamente relacionadas con la estructura atómica del objeto investigado. Estas señales se seleccionan por separado para generar distintos tipos de imágenes y obtener datos analíticos. En este equipo los electrones transmitidos con y sin dispersión se utilizan para crear imágenes de transmisión convencionales, de campo oscuro y alta resolución, revelando la estructura interna de las muestras, tamaño y distribución de partículas, su red cristalina, interfases y defectos puntuales de la red atómica, etc. Los rayos X generados son utilizados para estudiar la composición química de la muestra, pudiendo analizar aisladamente zonas de muy pocas micras e incluso nanométricas. Finalmente, mediante la difracción de electrones (electrones dispersados elásticamente) puede hacerse un detallado estudio cristalográfico del material investigado.

Los microscopios de transmisión electrónica tienen una capacidad de resolución de hasta 0.23 nanómetros entre puntos y 0.14 nanómetros entre líneas, lo que permite aplicarlo en múltiples campos de investigación: biología vegetal, nuevos materiales, medicina, farmacología, arqueología, control de calidad, investigación forense, catálisis, combustibles fósiles, energía solar, biodegradación de materiales, etc. Se pueden caracterizar materiales avanzados en el campo de la nanociencia y la nanotecnología (nanofibras, nanotubos, partículas core-shell, capas delgadas, materiales nanoestructurados, etc). En el terreno médico y biológico se estudian y analizan tejidos animales y vegetales de todo tipo (procedentes de enfermedades degenerativas, con tratamientos regenerativos, biomodificación de especies, inmunolocalización, etc) [85].

2.5.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Es una técnica de medida superficial que se basa en la interacción de una punta con la superficie de la muestra. Esta técnica permite el análisis superficial de muestras con resolución nanométrica. Como principal ventaja tiene la posibilidad de hacer medidas sin ningún tratamiento previo de la muestra a medir, y sin la necesidad de emplear vacío. La microscopía de fuerza atómica basa su funcionamiento en el efecto túnel (un efecto cuántico) que ocurre en distancias menores a la milmillonésima parte de un metro (1 nm, un nanómetro). El control de este tipo de fenómeno es lo que nos permite estudiar la topografía de superficies.

Modos de trabajo:

- Topografía en modo contacto, en aire y en líquido (medidas de rugosidad superficial, altura de capas, escalones, terrazas o la forma o distribución de objetos en la superficie)
- Topografía en modo tapping, en aire y en líquido, con la correspondiente imagen de fase (medidas del contraste composicional de diferentes materiales).
- Medidas mecánicas, tanto en contacto como en tapping, y en aire o en líquidos (obtención de curvas deflexión-desplazamiento).
- Medidas de potencial de superficie que permite detectar la presencia de cargas en la superficie de la muestra.
- Medidas de fuerzas magnéticas (MFM) que permiten observar dominios magnéticos que no son visibles en el modo topográfico.
- Medidas de fuerzas eléctricas (EFM) sobre la superficie de la muestra.
- Medidas de nanoindentación y nanoscratching para obtener información sobre la dureza de una muestra o la adhesión y durabilidad de una película [86].

Capítulo 3 – Resultados y discusiones

El compuesto DMF actúa como un poderoso agente reductor y como un disolvente de la sal de plata [14]. Se oxida a ácido carbámico (HCONMe₂) y este se descompone a dimetilamina (Me₂NH) durante la reacción con nitrato de plata [14]. Por otra parte, la resina epóxica exhibe grupos hidróxilo y junto con la presencia del par solitario electrónico en el átomo de oxígeno en el éter permite la solvatación de los iones de plata proveniente de la sal AgNO₃. Bajo este mecanismo, los iones plata se reducen a nanopartículas metálicas por oxidación de la resina en función de la temperatura hasta 180 °C [83]. En este trabajo, debido a que la muestra se prepara a temperatura ambiente, la acción de la resina epóxica como agente reductor es mucho menor que la acción del compuesto DMF y por lo tanto, la resina actúa principalmente como disolvente de la sal metálica y débil agente reductor [83]. En tanto que el compuesto DMF actúa principalmente como agente reductor y también como disolvente de la sal precursora de nanopartículas. Las reacciones redox de DMF con iones plata en presencia de agua son [14]:



Un mecanismo similar, podría ser efectuado en nuestra síntesis en condiciones de alta humedad (38%). Diversos cambios colorimétricos en la suspensión fueron observados durante 24 h de tiempo de reacción. Desde las primeras horas de la reacción, la suspensión adquiere diversos colores, por ejemplo, un color amarillo, café (Figura 16), violeta y finalmente negro (Figura 17). Este último color prevalece hasta las 24 horas de reacción. Los coloides de algunos metales presentan colores muy característicos los cuales dependen fuertemente de la morfología de cada nanopartícula, esta respuesta óptica se

encuentra relacionada con la resonancia plasmónica que corresponde con los modos de oscilación coherente de los electrones de conducción acoplados a campos electromagnéticos incidentes [24]. En particular, el espectro óptico para $t = 24$ h (Figura 18) es característico de plasmones de superficie localizados de nanopartículas de plata. Las muestras son muy estables, ya que pueden conservarse a temperatura ambiente sin cambios apreciables en las características de anchura del espectro de absorción hasta por un año (Figura 19).

La posición del máximo de absorción (465 nm) sugiere partículas de gran tamaño ($>30\text{ nm}$) donde los efectos multipolares en el espectro de absorción son importantes. Adicionalmente, el plasmón de superficie es muy ancho cubriendo gran parte del espectro UV-Vis. Esta característica es compatible con una distribución ancha de tamaño de partículas. También pueden observarse en la Figura 19, intensas absorciones a longitudes de onda menores a 370 nm , correspondientes a transiciones interbandas [11]. El origen de las características ópticas observadas, se deben a nanopartículas de plata de diferentes formas y tamaños.

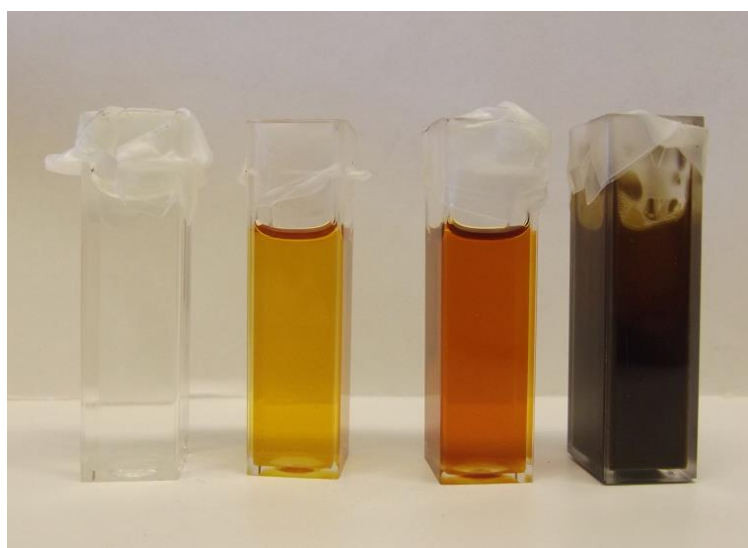


Figura 16. Resina epóxica (izquierda) y nanopartículas de plata en resina para diferentes tiempos de reacción: $t = 0.25$, 0.5 y 0.7 h, respectivamente.

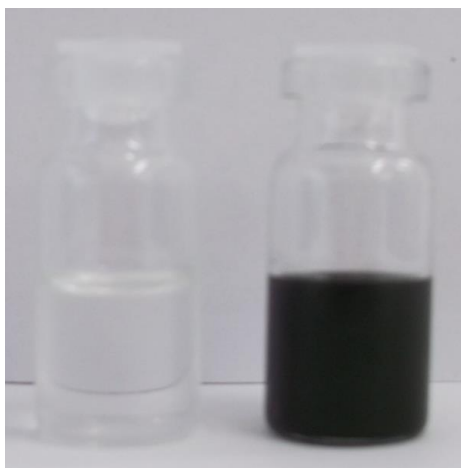


Figura 17. Resina epóxica (izquierda) y nanopartículas de plata en resina (derecha) para $t = 24$ h de tiempo de reacción.

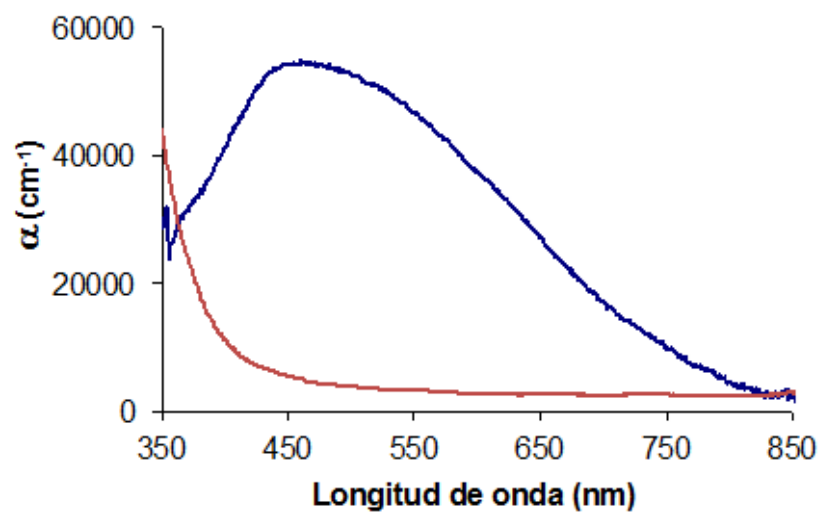


Figura 18. Espectro de absorción óptica de resina pura (línea roja) y para nanopartículas de plata en resina para $t = 24$ h de tiempo de reacción (línea azul).

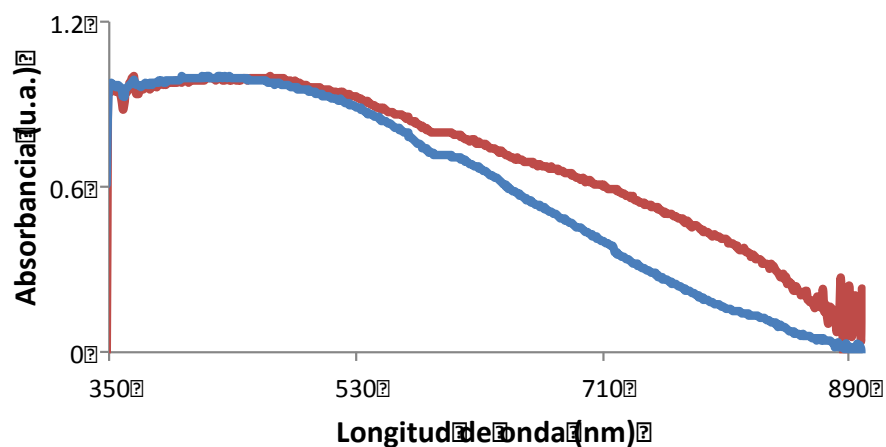


Figura 19. Espectros de absorción de NpsAg para 0 días de añejamiento (línea azul) y 365 días (línea roja), respectivamente.

3.1 Propiedades de nanopartículas metálicas de plata

En la Figura 20 se muestra los espectros UV-vis al transcurrir el tiempo de reacción para la formación de las nanopartículas de plata, como se puede ver la resina pura no absorbe en la región visible del espectro. Sin embargo, después de 15 *min* de mezcla, la resina con nitrato de plata y el compuesto DMF, exhibe un color amarillo, y se obtiene una absorción selectiva de luz tipo Lorentz localizada en 430 *nm*, que es característica de plasmones de superficie de nanopartículas de plata esféricas o cuasi-esféricas [11]. A medida que transcurre la reacción ($t < 1h$) la suspensión cambia a color café, la banda óptica se ensancha y el pico máximo se desplaza a 456 *nm*.

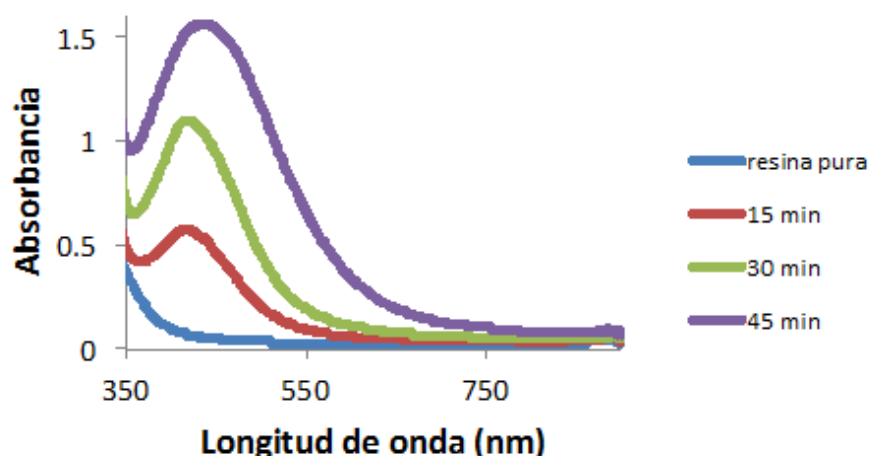


Figura 20. Espectros de absorción ópticos de nanopartículas de plata para $t < 1h$ de tiempo de reacción. Nótese que la resina no absorbe luz en la región visible del espectro.

Para confirmar la forma y estimar el tamaño promedio de las nanopartículas se efectuaron medidas de microscopía de fuerza atómica para $t = 15 \text{ min}$. De acuerdo a la Figura 21 la mayoría de las partículas metálicas de plata son cuasi-esféricas y el tamaño más representativo es 75 nm (Figura 22). En este caso, las resonancias multipolares para estas partículas grandes comienzan a ser importantes. El efecto se manifiesta por el ensanchamiento y desplazamiento del plasmón de superficie al rojo del espectro.

Con la finalidad de confirmar que la respuesta óptica de las nanopartículas de plata producidas en resina no se deben principalmente a modos dipolo, se calculó el coeficiente de absorción utilizando la aproximación dipolar en la teoría de Mie [11]. Como puede apreciarse en la Figura 23, el espectro calculado y experimental no son compatibles ni en la posición del máximo ni en la anchura, por lo que se puede afirmar que los modos dipolares contribuyen poco a la forma del espectro y por el contrario, los modos cuadrupolares comienzan a ser importantes para estas partículas generando la respuesta óptica típica para tales modos.

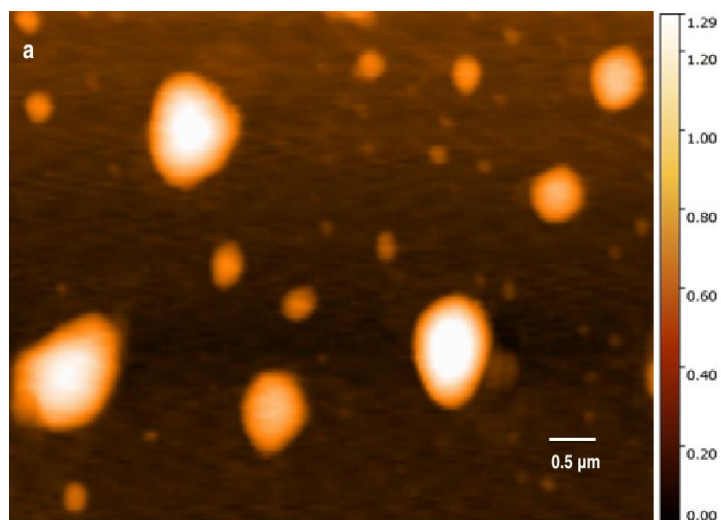


Figura 21. Imagen de microscopía de fuerza atómica de nanopartículas de plata en resina para $t = 15$ min de tiempo de reacción.

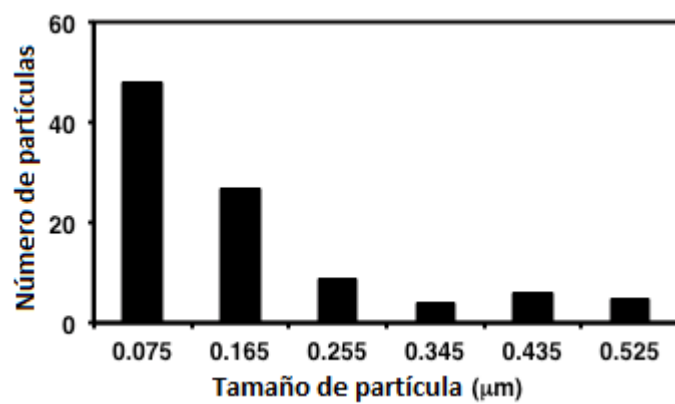


Figura 22. Distribución del tamaño de partícula para la muestra con $t = 15$ min de tiempo de reacción. Las partículas fueron consideradas esféricas.

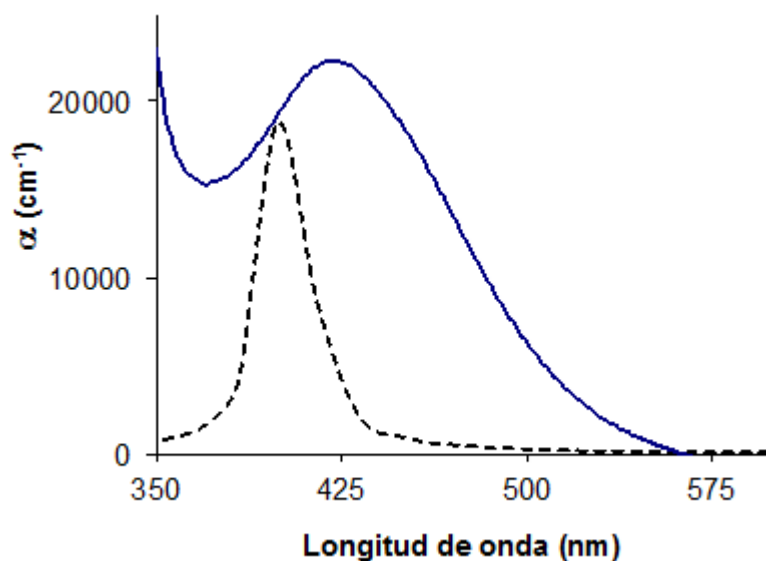


Figura 23. Coeficiente de absorción calculado (línea discontinua) y experimental (línea continua) para NpsAg dispersas en un medio dieléctrico de índice de refracción $n = 1.5$

Para un tiempo de reacción mayor a 1 h se observan espectros de absorción óptica de nanopartículas de plata con bandas separadas, una hacia el rojo y la otra hacia el azul del espectro electromagnético (Figura 24). Por ejemplo, para $t = 2.25$ h de tiempo de reacción puede observarse la banda desplazada al azul localizada en 413 nm y la banda desplazada al rojo localizada en 722 nm . Inclusive se observaron desdoblamiento del modo longitudinal del plasmón de superficie hasta la región del infrarrojo para $t > 6h$ de reacción (Figura 24). Este inusual desdoblamiento del espectro de absorción podría indicar alta deformación de las nanopartículas de plata y/o formación de agregados de plata grandes [11, 12]. De hecho, en la suspensión fue observado un sedimento de color negro, indicativo de formación de agregados de plata de gran tamaño.

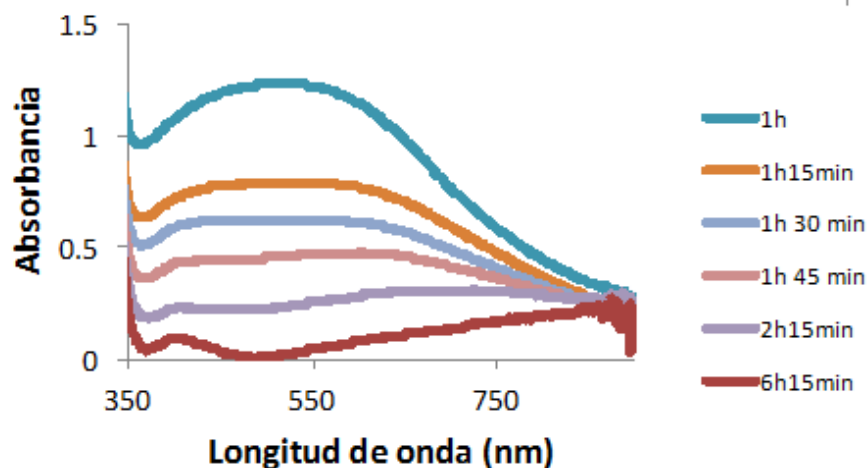


Figura 24. Espectros de absorción óptica de nanopartículas de plata para $1 \leq t < 7$ h de tiempo de reacción.

Con la finalidad de confirmar la forma de las nanopartículas metálicas cuyos espectros de absorción tienen bandas separadas, la Figura 25 muestra la microscopía de fuerza atómica para $t = 2.25$ h de tiempo de reacción. De acuerdo a esta figura, la mayoría de las partículas metálicas de plata están ligeramente elongadas y hay algunos agregados de estas partículas, que incrementan la razón de aspecto. Es muy posible que varias de las nanopartículas se hayan formado por coalescencia. Por otra parte, para conocer el grado de elongación observado en las microfotografías, se estimó la distribución de la razón de aspecto de las nanopartículas de plata se muestra en la Figura 26.

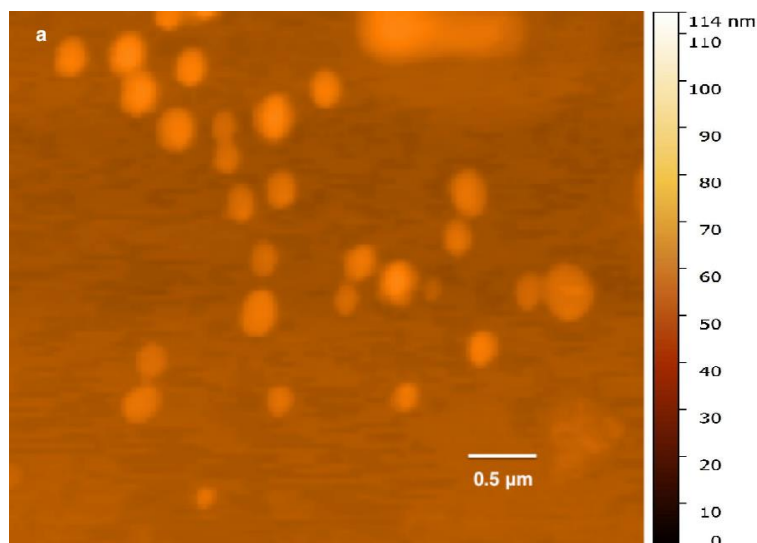


Figura 2512. Imagen de microscopía de fuerza atómica de nanopartículas de plata en resina para $t=2.25$ h de tiempo de reacción.

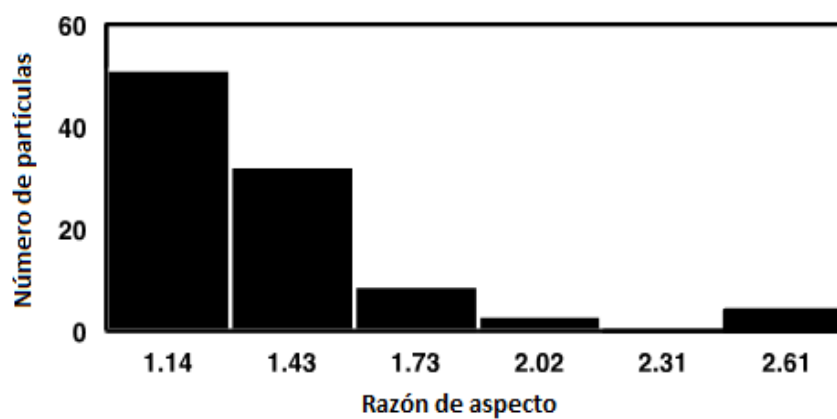


Figura 26. Distribución de la razón de aspecto para la muestra con $t = 2.25$ h de tiempo de reacción.

La razón de aspecto más representativa fue estimada en 1.14. Entonces, se utilizó el modelo de Gans en la aproximación dipolar para predecir el desdoblamiento de la banda de absorción observado en la Figura 27 para $t = 2.25$ h. Como puede observarse el mal ajuste entre los datos calculados y experimentales, es indicativo de modos de alto orden en partículas elongadas de gran tamaño (superior a 30 nm) o agregados de ellas. En consecuencia, la división inusual del espectro, el ensanchamiento y la pérdida de la intensidad de la resonancia son consecuencia de notables efectos de retardo de estas partículas

poco alargadas pero muy juntas y de gran tamaño. El efecto de retardo excita los modos de orden superior (octupolar y cuadrupolares) claramente observados a 415 y 450 *nm* (Figura 28), para $t = 1.75$ h. La excitación dipolo se observa a 620 *nm*. El sedimento incipiente es indicativo de la formación de partículas aglutinadas. No obstante, es importante comentar que se requiere una investigación mas detallada de la distribución estadística de este tipo de partículas elongadas para este tiempo de reacción, que causan un desdoblamiento inusual en el plasmón de superficie.

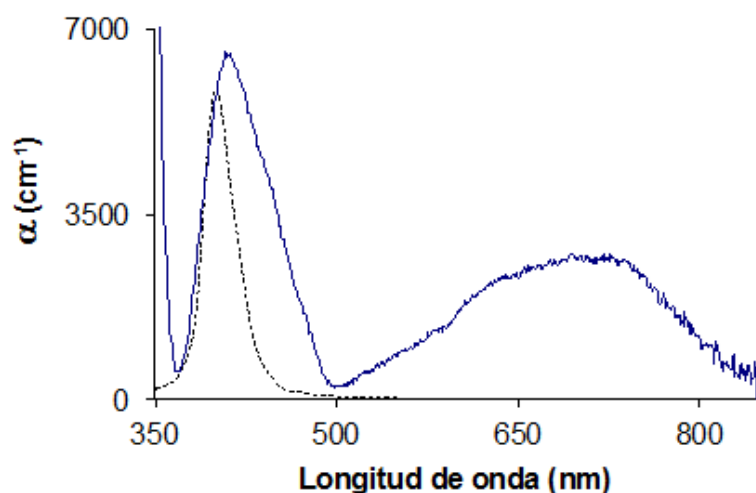


Figura 27. Desdoblamiento del plasmón de superficie de nanopartículas de plata en resina para un tiempo de reacción de $t = 2.25$ h (línea continua). Espectro de absorción calculado en la aproximación dipolar usando el modelo de Gans (línea discontinua).

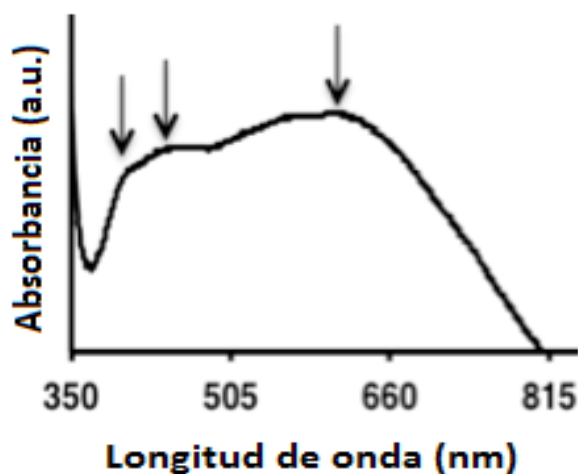


Figura 28. Modos de orden alto y dipolo de NpsAg, identificados con flechas de izquierda a derecha, localizados en 415, 450 y 620 *nm*, respectivamente.

Finalmente, para 24 *h* de reacción el espectro de absorción óptico es ancho e intenso (Figura 29) y la microscopía de fuerza atómica revela granos grandes (Figura 30). Particularmente interesante es la observación de granos cóncavos, que podrían contribuir a fuertes desplazamientos del máximo de absorción óptico. Los plasmones intensos de banda ancha originados por estas partículas podrían ser ideales para aplicaciones en energía solar.

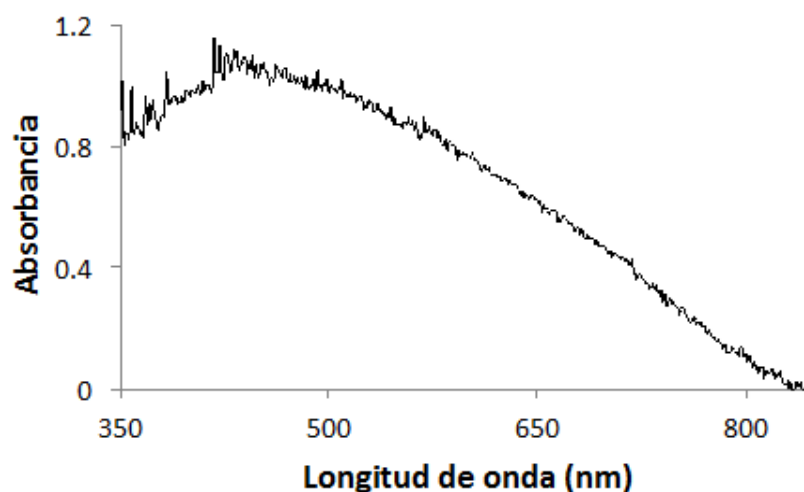


Figura 2913. Espectro de absorción de nanopartículas de plata para el tiempo de reacción $t = 24$ h.

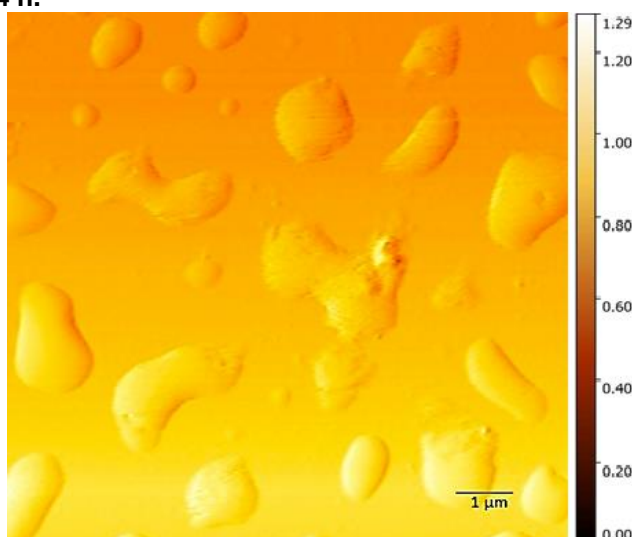


Figura 30. Imagen de microscopía de fuerza atómica de los granos para $t = 24$ h de tiempo de reacción.

Por otra parte, en la Figura 31 se muestra una imagen de microscopía de transmisión electrónica y otra imagen de alta resolución para la muestra correspondiente a $t = 24 h$ de tiempo de reacción. Se aprecian nanopartículas de plata de diferentes formas y agregados (Figura 31), así como un patrón uniforme de átomos y corresponden a los planos cristalográficos (1,1,1) de plata. Además se observa una cubierta de resina sobre la nanopartícula de plata (Figura 32). Este tipo de cubiertas de resina sobre el sistema en estudio, también se han observado por TEM y HRTEM bajo diferentes condiciones de síntesis utilizando resina como medio dieléctrico y agente reductor [87]. En consecuencia, los granos de plata están constituidos por nanopartículas del metal envueltas en resina epóxica.

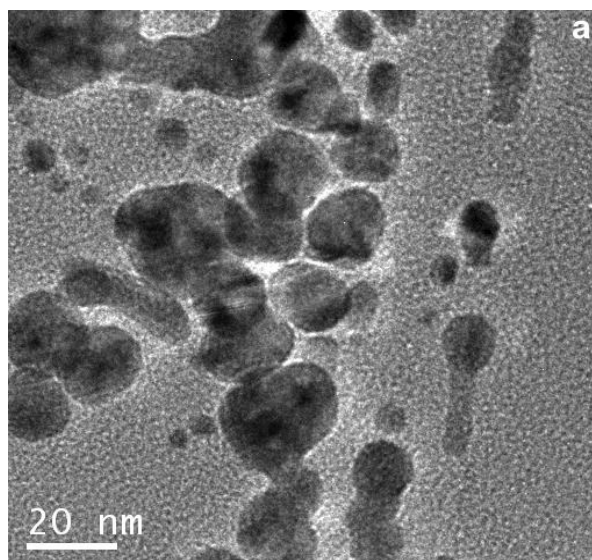


Figura 31. Microscopía de transmisión electrónica de nanopartículas de plata de la suspensión de color negro.

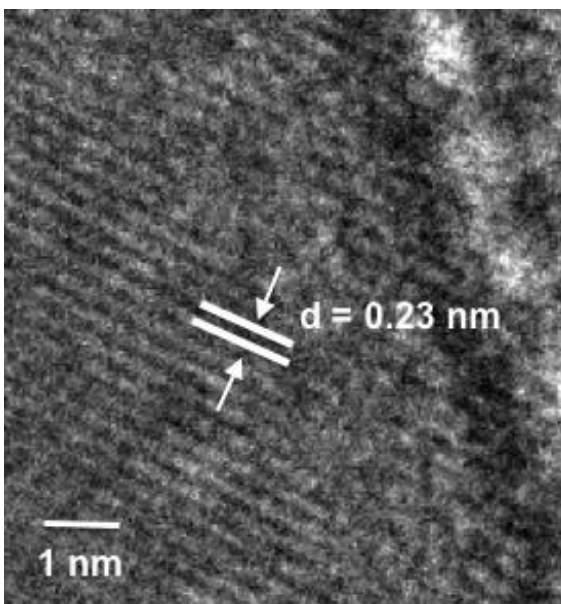


Figura 32. Microscopía electrónica de alta resolución de una nanopartícula de plata. La distancia interplanar indicada en la imagen corresponde al plano cristalino (1 1 1) de plata.

Con el objetivo de separar las diferentes formas de partículas de plata y observar sus propiedades ópticas, la suspensión negra se centrifugó a 10000 *rpm* por 10 *min*. El sobrenadante exhibió un color café y el sedimento color negro. Este último fue depositado en un substrato de vidrio de sílice. Entonces, se obtuvieron los espectros de absorción ópticos y se realizó microscopía de fuerza atómica. (Figuras 33-35).

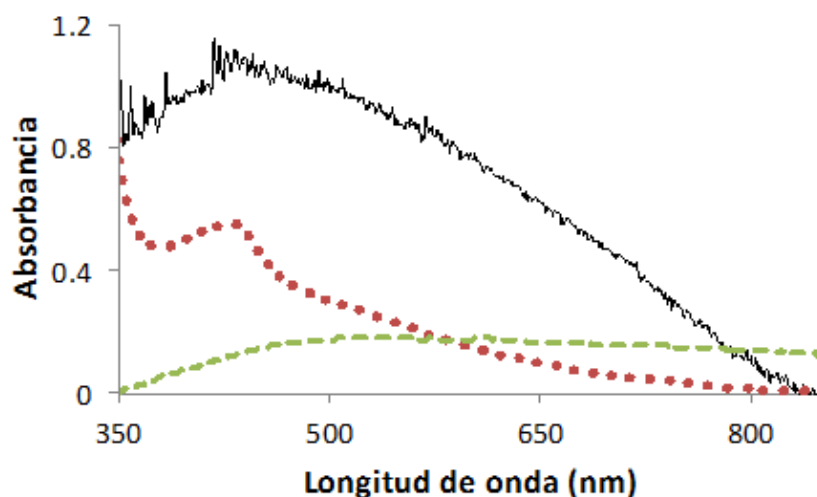


Figura 3314. Espectros de absorción ópticos de sedimento (---) y sobrenadante (•••). Se ha registrado el espectro de la suspensión negra se agrega para comparación (—).

De acuerdo con los espectros de absorción óptico de la Figura 33, el sobrenadante exhibe un pico principal en 430 nm y un hombro en 540 nm correspondientes a modos cuadrupolo y dipolo, respectivamente. La topografía superficial por AFM indica que estas características ópticas son debidas principalmente a partículas alargadas de longitud 41 nm (Figura 34). Mientras que el sedimento exhibe un hombro en 535 nm y el espectro se extiende a la región del rojo del espectro. Éstas propiedades son debidas a partículas que se han fusionado resultando en agregados de tamaño medio 491 nm (Figura 35). Para estas partículas es posible un traslape de los modos de orden alto. Espectros ópticos con estas características han sido reportados para una distribución amplia de nanopartículas [42]. Por consiguiente, la suspensión negra está constituida de dos tipos de poblaciones de partículas principalmente, partículas esferoides y agregados de ellos de gran tamaño. La respuesta óptica observada en la figura 29 es debido a los efectos de acoplamiento de resonancias dipolo y multipolares procedentes de nanopartículas de plata de varias formas.

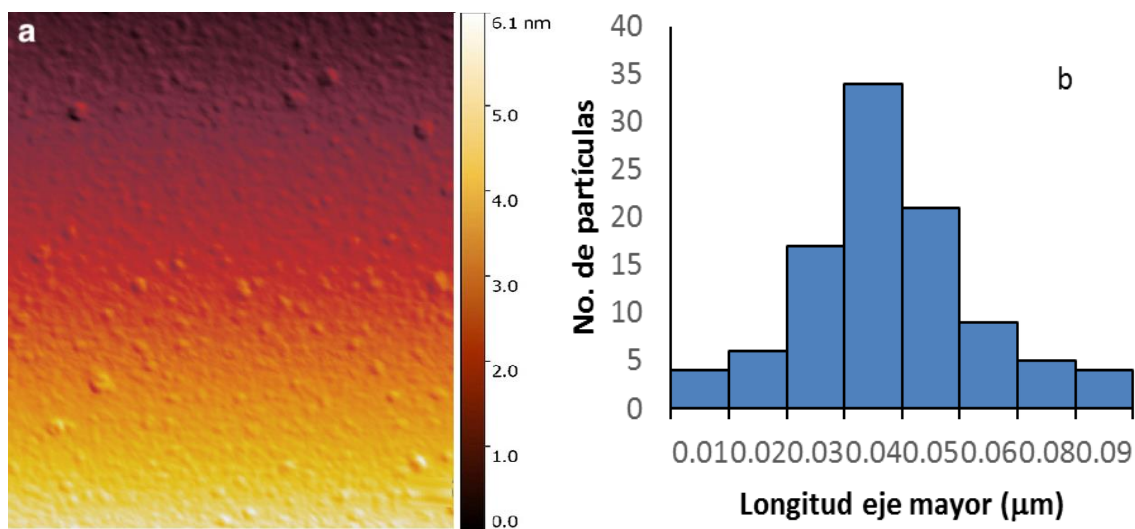


Figura 34. a) Topografía AFM y b) distribución de la longitud del eje mayor de nanoesferoides de plata provenientes del sobrenadante.

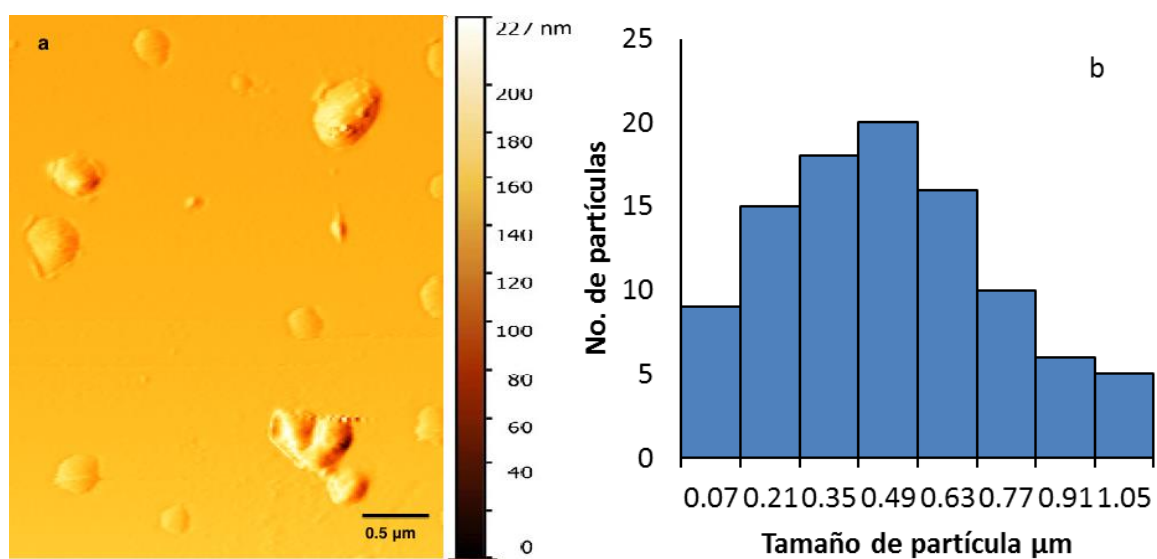


Figura 35. a) Topografía AFM y b) distribución del tamaño de agregados de plata provenientes del sedimento.

3.2 Proceso de agregación de NpsAg

Para explicar el proceso de formación de las nanopartículas de plata negra dispersadas en resina, se debe hacer referencia a dos mecanismos de agregación bien definidos, difusión y contacto interpartículas, dependiendo de la carga eléctrica residual en la superficie de las NpsAg en presencia de adsorbatos [88]:

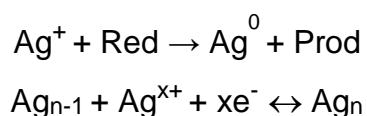
a) Cuando la concentración del adsorbato (en nuestro caso, resina y DMF) es elevada, la densidad de carga en las NpsAg se reduce considerablemente, dando lugar a un proceso de agregación controlado por la difusión por lo que resultan agregados con morfologías más globulares.

b) Cuando la concentración del adsorbato es baja, la agregación del coloide está controlada por la adhesión entre partículas debido a que la carga residual es alta, dando lugar a agregados con morfologías más lineales. Los mecanismos de agregación de los coloides determinan la forma y el tamaño de los agregados.

En nuestro caso, es posible que predomine el primer mecanismo ya que hay pocas geometrías lineales y más de tipo globular (ver Figuras 30 y 31), que dan origen al sedimento. Un modelo que describe el proceso de formación, nucleación y crecimiento de nanopartículas se describe a continuación [88].

Una primera etapa comienza con la reducción de iones plata favoreciendo la aparición de cúmulos que actúan como creadores del grano cristalino durante el proceso de cristalización. La naturaleza del agente reductor determina la forma, el tamaño, y las propiedades eléctricas de las partículas resultantes.

La reacción de reducción de iones metálicos de plata y formación de cúmulos se muestra en el siguiente esquema:



Esquema 3. Mecanismo de generación de átomos de plata y cúmulos metálicos. Los productos provienen principalmente de la oxidación de DMF.

Una vez formados las primeras agrupaciones de átomos de metal se realiza una segunda etapa, que consiste en un proceso de rápido crecimiento del tamaño de NPs y aglomeración. Es necesario que se presente un número determinado de átomos cuya cifra aumenta en función del tiempo de reacción. A la semilla se van añadiendo nuevos átomos y así se produce el crecimiento progresivo.

Finalmente, en una tercera etapa, la de cristalización, al disminuir la velocidad de reacción, la síntesis avanza paulatinamente, lo cual provoca que el grano aumente de tamaño. Esta etapa viene caracterizada por la velocidad de crecimiento que representa el aumento de tamaño del cristal por unidad de tiempo. Si las Nps de plata son poco densas, estarán dispersas que la fase líquida. Mientras que si la densidad de las NpsAg es mayor que la de la fase líquida, se formará un sedimento y habrá por tanto mayor número de estas partículas en el fondo.

3.3 Estabilidad térmica de las nanopartículas metálicas

Una propiedad importante para aplicaciones tecnológicas de las nanopartículas es su estabilidad térmica, es decir que no presente cambios apreciables en su morfología o propiedades ópticas en función del tiempo de calentamiento a temperatura de operación constante. Con la finalidad de investigar la estabilidad de las nanopartículas metálicas de plata en resina, se depositaron el sobrenadante y el sedimento en vidrio para tratamiento térmico a 100 °C por varios días y se obtuvieron los espectros UV-vis. Cualquier cambio apreciable en el

espectro sugiere un cambio apreciable en su morfología. Las figuras 36 y 37 muestran los resultados de estos experimentos.

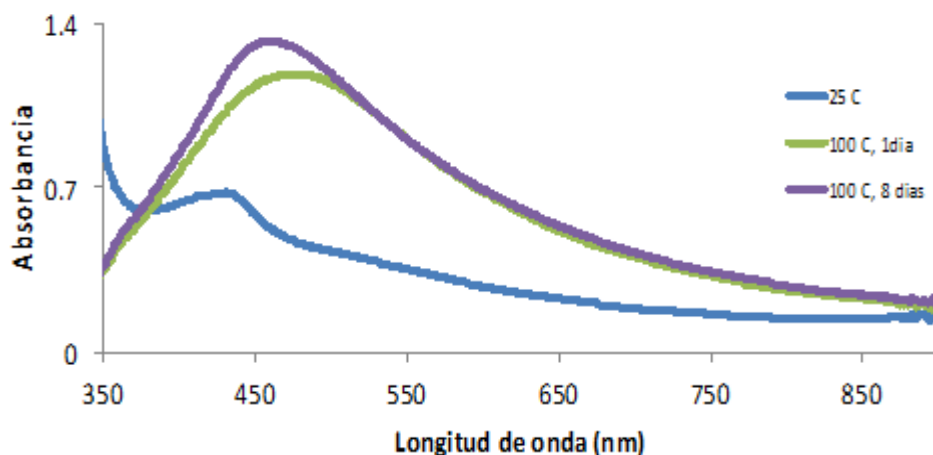


Figura 36. Espectros de absorción óptica de nanopartículas de plata en el sobrenadante depositadas en vidrio y calentadas a 100 °C durante varios días.

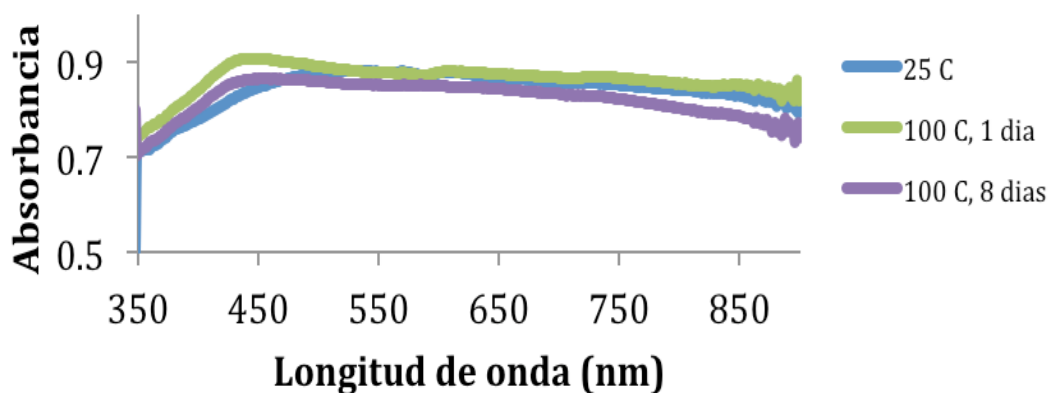


Figura 37. Espectros de absorción óptica de nanopartículas de plata en el sedimento depositadas en vidrio y calentadas a 100 °C durante varios días.

De acuerdo a los resultados observados, para el caso de nanopartículas de plata provenientes del sobrenadante sufren cambios notables en el espectro de absorción, apenas a un día de tratamiento térmico a 100 °C. No obstante, para largos tiempos de calentamiento (8 días), el espectro es muy parecido al espectro proveniente de nanopartículas tratadas a 100 °C por un día. Esto implica que la morfología de las nanopartículas de plata en este caso, no son estables para cortos periodos de calentamiento y por ende, su aplicación tecnológica estaría limitada

para este tipo de partículas. Sin embargo, hay alta estabilidad térmica para largos periodos de tratamiento térmico, aunque la morfología inicial seguramente ha cambiado.

Para el caso de las Nps metálicas provenientes del sedimento se observa muy alta estabilidad térmica. Puede notarse que los espectros de absorción ópticos no cambian de manera apreciable para diferentes tiempos de calentamiento a 100 °C. Esto implica que la morfología de las NpsAg permanece prácticamente inalterada y sus propiedades ópticas son ideales para aplicaciones tecnológicas, por ejemplo para favorecer el esparcimiento de luz en dirección de la luz incidente en silicio cristalino usado en fotoceldas y operando a temperaturas de hasta 100 °C (temperatura muy superior a la requerida).

3.4 Modificación de la reflectancia del silicio cristalino

En la Figura 38 se muestra la reflectancia de NpsAg depositadas sobre silicio cristalino, para la suspensión negra a dos diferentes tiempos de reacción y para NpsAg diluidas en etanol. Es claro que la reflectancia de silicio disminuye significativamente por la presencia de NpsAg, particularmente para tiempos de reacción $t=24 h$, es decir cuando se tienen mezclas de esferoides y agregados de ellos (Figuras 30-31), respectivamente. Para estas nanoestructuras anisotrópicas los modos de oscilación multipolares son importantes. En consecuencia, el esparcimiento de luz hacia delante, en la dirección del haz, es aumentado en una amplia región del espectro electromagnético (de 370 a 900 nm). También, las Nps de gran tamaño tienden a esparcir mejor la luz, que pequeñas nanoestructuras esféricas, además un entorno dieléctrico de alto índice de refracción (para silicio $n=3.8$), ayuda a aumentar el esparcimiento de luz [42]. Para las partículas de la suspensión negra, modos de oscilación de alto orden (cuadрупolos, principalmente) están presentes para permitir atrapar luz eficientemente en el sustrato. La disminución de la reflectividad de silicio a longitudes de onda menores a 375 nm es

atribuible a transiciones interbandas de las NpsAg [42]. Para cortos tiempos de reacción ($t= 0.25$ h), la reflectancia no disminuyó notablemente. La razón de este resultado, es debido a que las partículas esféricas todavía se encuentran separadas (Figura 21) y aunque son de gran tamaño (Figura 22), no esparcen luz hacia adentro del material de manera eficiente. Por otra parte, como puede observarse de la Figura 38, las propiedades antireflectivas debido a Nps dispersas en etanol fueron menos significativas. Para explicar esta deficiencia, en la Figura 39 se observan los espectros de absorción ópticos de las nanopartículas de la suspensión negra y diluidas en etanol. La anchura del espectro se conserva pero no la intensidad. En consecuencia, la intensidad de absorción óptica afecta las propiedades antireflectivas. Para el sistema diluido la reflectividad fue menor debido a menor número de partículas absorbentes (menor intensidad óptica), que para el sistema no diluido (alta intensidad óptica).

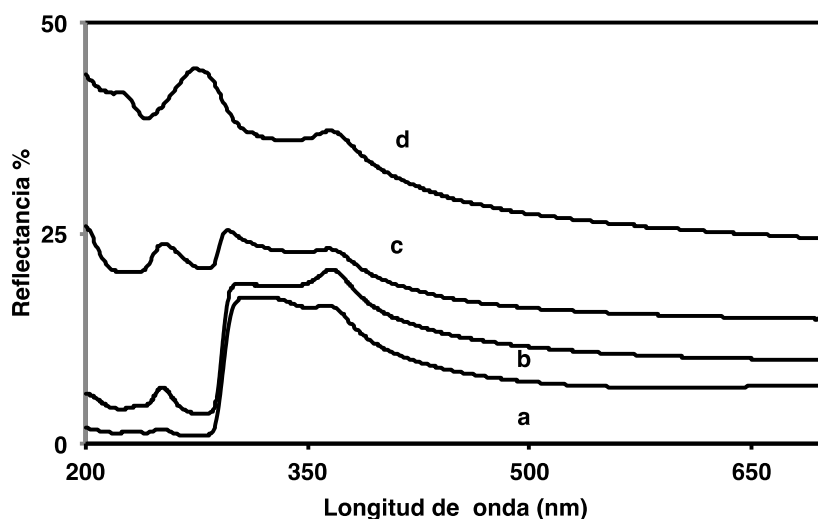


Figura 38. Espectros de reflectancia difusa de nanopartículas de plata depositadas sobre silicio cristalino para dos diferentes tiempos de reacción, $t=24$ h (a) y $t=0.25$ h (b). Reflectancia de la suspensión negra diluida en etanol y depositada sobre silicio (c) y silicio sin recubrir (d).

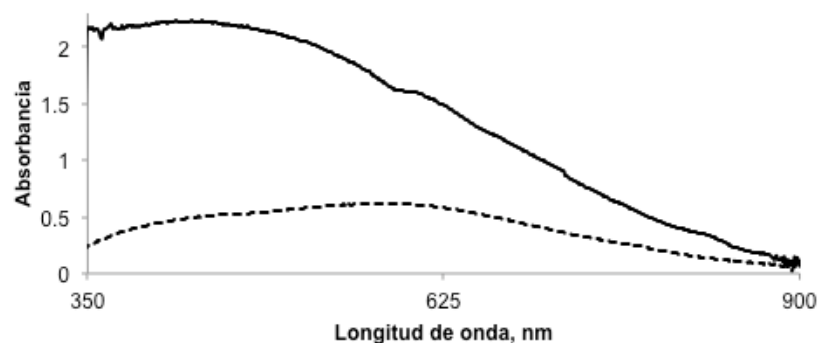


Figura 39. Espectros de absorción ópticos de NpsAg diluidas en etanol (•••) y de la suspensión negra no diluida (—).

De acuerdo a los resultados de reflectancia y morfología de NpsAg, se infiere que las propiedades antireflectivas en la región visible son mejoradas debido a la gran cantidad de partículas metálicas de plata de gran tamaño y muy juntas (es decir, partículas agregadas o con distancias de separación muy pequeña). Para la región UV, la disminución de la reflectancia es afectada principalmente por transiciones interbandas de nanopartículas de plata.

Por otra parte, con la finalidad de entender la contribución de cada población de partículas sobre la reflectancia, se depositó el sedimento, el sobrenadante y la suspensión negra separadamente en substratos de silicio. Los resultados se muestran en la Figura 40. Para el sedimento depositado en el silicio, se puede observar una reflectancia muy baja en toda la región UV-Vis y hay un mínimo situado a 440 nm , es decir, la zona donde existe una alta radiación solar. Este mínimo es principalmente relacionado con la resonancia cuadrupolar procedente de partículas alargadas aglutinadas.

Para el sobrenadante, la reflectancia es mayor que en el caso anterior para el intervalo $280 < \lambda < 735 \text{ nm}$. Entonces, para las partículas alargadas individuales provenientes del sobrenadante (Figura 34), se aumenta la reflectancia debido al efecto de esparcimiento en dirección contraria al haz incidente, tal como se ha informado [89]. Sin embargo, para longitudes de onda de 200 a 280 nm , la

reflectancia es más pequeña. Para el caso de la suspensión negra la reflectancia es intermedia entre el caso del sedimento y sobrenadante, tal como se esperaría.

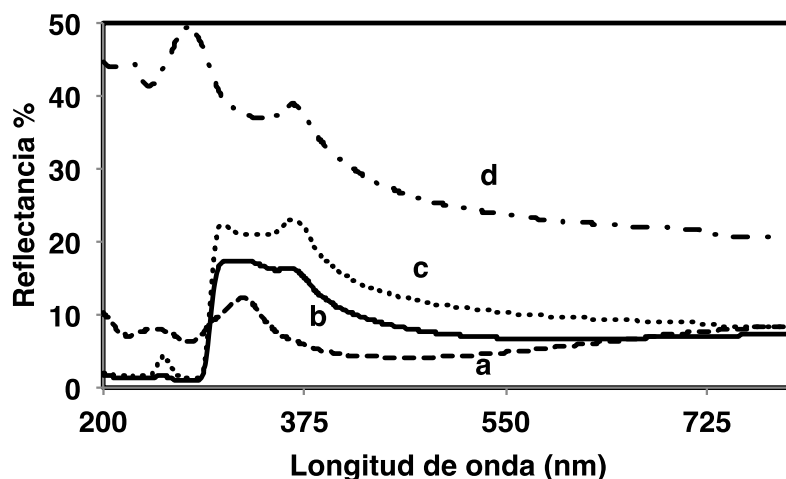


Figura 40. Espectros de reflectancia difusa de nanopartículas de plata depositadas sobre silicio cristalino para el sedimento (a), suspensión de color negro (b), el sobrenadante (c) y silicio sin recubrir (d).

Por otra parte, en las Figuras 41 y 42 se muestran imágenes de AFM del sobrenadante y el sedimento depositado en el silicio. Los recubrimientos exhiben rugosidad en la superficie debido a las nanopartículas de plata. La rugosidad cuadrática media cuadrática (R_q) fue 2.1 nm para la capa sobrenadante y para el sedimento fue de 10 nm . Esta propiedad causa que la longitud del camino óptico sea mas grande en la película de sedimentos que en el sobrenadante, indicando mayor retención de la luz en el primer caso.

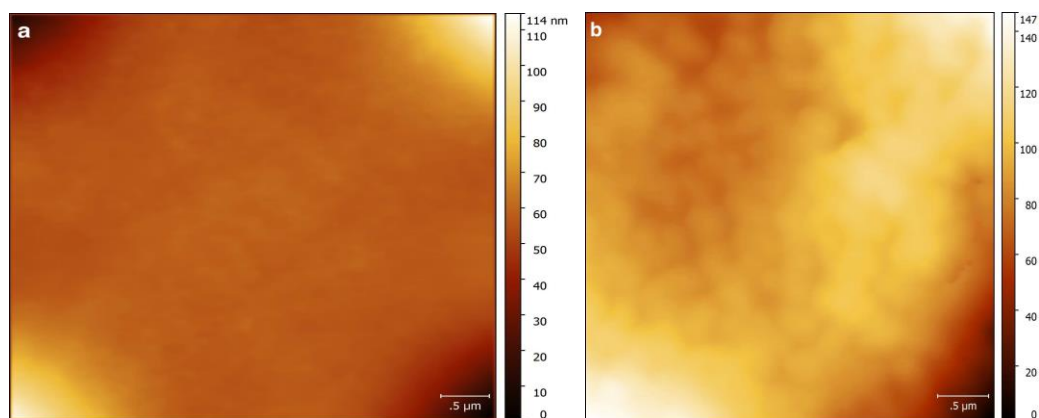


Figura 41. Topografía AFM (a) y contraste de fase (b) del sobrenadante.

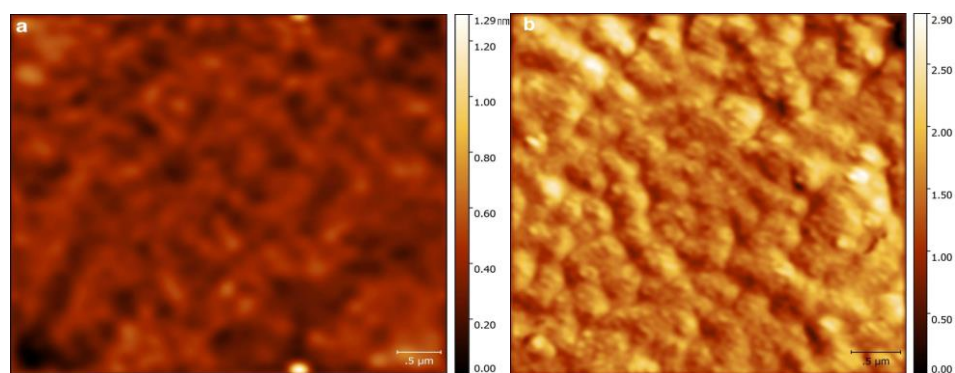


Figura 42. Topografía AFM (a) y contraste de fase (b) del sedimento.

En resumen, la disminución de la reflectividad de silicio cristalino se debe a múltiples factores. Las formas elongadas coalescentes disminuyen la reducción de la reflectancia de silicio cristalino en la región del espectro $\lambda > 280 \text{ nm}$, mejor que las partículas alargadas individuales (no agregadas). Inversamente, las partículas elongadas son las especies que disminuyen la reflectancia de silicio cristalino en la región UV (200-280 nm), mejor que los agregados. Un entorno dieléctrico de alto índice de refracción (para el silicio $n=3.5-4$), ayuda todavía más a aumentar el esparcimiento de luz hacia adelante [42]. Por otra parte, la rugosidad de la superficie ayuda a aumentar la trayectoria óptica y por lo tanto se puede atrapar mayor cantidad de luz. La cantidad de partículas absorbentes depositadas sobre silicio es otro factor importante para disminuir la reflectividad.

Por otra parte, con la finalidad de observar el efecto de la temperatura sobre la reflectancia de silicio debido a la película de sedimento, se calentó la muestra a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ en función del tiempo. De acuerdo a la Figura 43 se aprecia que la reflectancia es prácticamente constante entre 0.5 y 2 h de calentamiento. El resultado es compatible con la alta estabilidad térmica observada para las nanopartículas de plata provenientes del sedimento y depositadas en vidrio de sílice y calentadas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 37).

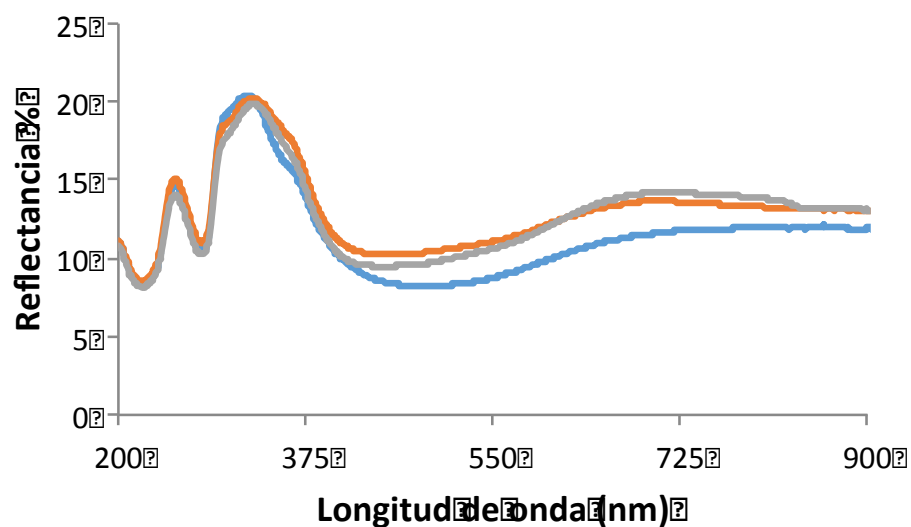


Figura 43. Reflectancia de silicio con nanopartículas de plata obtenida después de calentar la oblea a 100 °C por 0.5 h (línea naranja) y 2 h (línea gris), respectivamente. Reflectancia a temperatura ambiente (línea azul), para fines de comparación.

De acuerdo con los resultados mencionados anteriormente, la película basada en nanoplatina/resina tiene varias ventajas sobre las tradicionales capas antirreflejantes. a) Se puede obtener un recubrimiento negro y estable en el silicio con fuerte absorción que cubre casi todo el espectro solar. b) La deposición de nanopartículas de plata no se degradará la superficie de silicio. c) La rugosidad de la superficie es menor que el espesor del sustrato de silicio, por lo tanto, sólo se requiere una película muy fina, d) El depósito del compuesto sobre sustratos de silicio no requiere alta temperatura, e) El proceso es simple y barato.

Capítulo 4 – Conclusiones

4.1 Conclusiones

En el campo de las investigaciones científicas, es una realidad que la nanociencia provoca una revolución tecnológica, ya que ésta inciden en una diversidad muy grande de temas de estudio, siendo el desarrollo de nuevos materiales una dirección que abre posibilidades ilimitadas. El mercado de los sistemas fotovoltaicos seguirá creciendo tan rápido como 30-40% anual, razón por la cual debe ser prioritario el estudio de propiedades ópticas de nanopartículas metálicas que puedan incrementar el porcentaje de eficiencia de celdas solares fabricadas con base de silicio.

En este trabajo, se demostró que nanopartículas de plata depositadas sobre silicio cristalino tienen un efecto notable en la disminución de la reflectancia del semiconductor en la región UV-Vis del espectro. Los resultados se explican debido a esparcimiento hacia delante proveniente de nanopartículas de plata esferoides y agregados de gran tamaño, las cuales incrementan la eficiencia para atrapar luz en el sustrato. Para el caso de películas de nanopartículas de plata agregadas y depositadas en silicio, la disminución de la reflectancia es menor que en el caso de partículas alargadas individuales. Las transiciones interbandas provenientes de las nanopartículas de plata también contribuyen a disminuir la reflectancia de silicio para todos los casos, particularmente a longitudes de onda menores a 370 *nm*. Por otra parte, la rugosidad de la superficie de las películas de nanopartículas de plata sobre silicio aumenta la trayectoria óptica de la luz incidente, por lo que el fenómeno ayuda todavía más a atrapar luz. Adicionalmente, la técnica de depósito de las películas de nanopartículas de plata sobre silicio es simple, barata y se pueden cubrir grandes áreas del sustrato.

4.2 Perspectivas

Las diferentes aplicaciones y trabajos que dan continuidad a la labor presentada en el presente escrito son diversas, ya que incluyen desde la incorporación de dispositivos automatizados a través de sistemas inteligentes, hasta formas distintas de realizar una síntesis con estructuras mesoporosas, así como aplicaciones de separación de carga en nanoestructuras plasmónicas [90-101].

Otras maneras que se espera se exploran en un futuro cercano para disminuir la reflectividad es la incorporación de diferentes tecnologías que abonen de diferente manera el proceso de atrapar luz, la cual una de ellas incluye someter a los sustratos que contienen la resina de nanopartículas metálicas a tratamientos térmicos, para con ello, observar el comportamiento a diferentes temperaturas y tiempos de reacción.

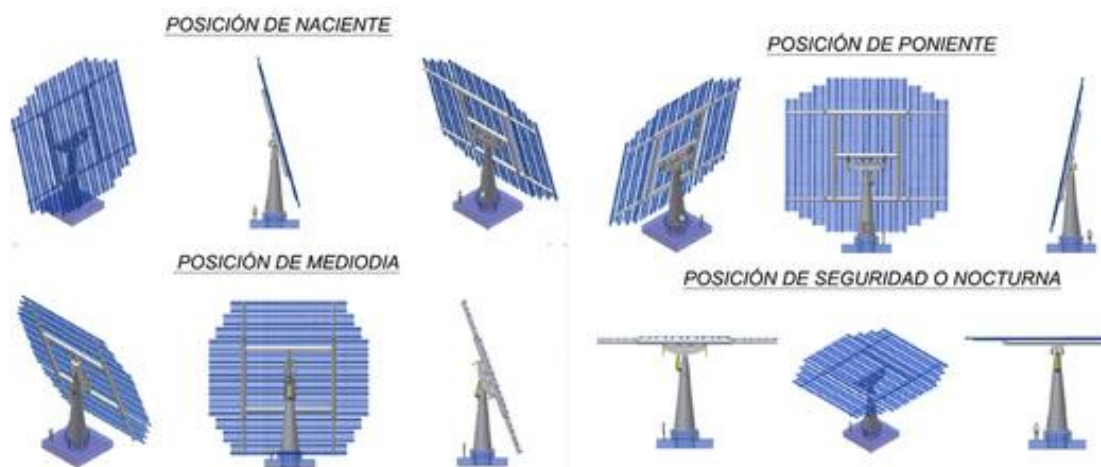


Figura 44. Posiciones que puede tomar un seguidor solar.

Con respecto al sistema automático antes mencionado, se prevé la incorporación de sistemas que puedan estar direccionados para recibir directamente la luz solar, teniendo un ángulo perpendicular a la radiación recibida para maximizar la captación de energía. Esto puede lograrse a través de un

arreglo de fotoresistencias que estén comparando la luz. Es recomendable utilizar cuatro fotoresistencias, para poder situarlas de forma encontrada, de esta forma tener la posición longitudinal como azimutal.

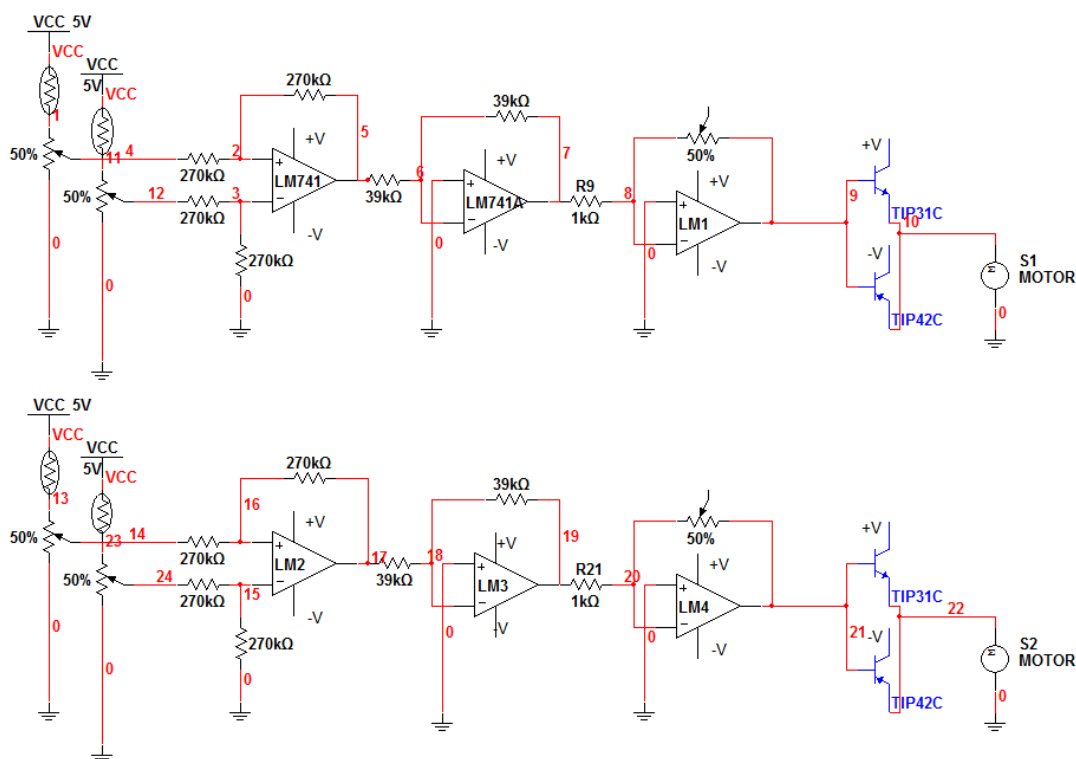


Figura 45. Diagrama eléctrico de un seguidor solar.

Por otra parte, a través del proceso Sol-Gel es posible también poder disminuir la reflectividad, modificando la estructura del recubrimiento utilizando multicapas de óxido de silicio y óxido de titanio para controlar el índice de refracción en sus superficie, condición bajo la cual la luz también podrá ser atrapada y no reflejada para conseguir el objetivo de aprovechar más la energía solar. Con este proceso pueden producirse a bajas temperaturas, óxidos inorgánicos homogéneos con propiedades deseables de resistencia, transparencia óptica, durabilidad química, porosidad diseñada, y resistencia térmica, en contraste con las elevadas temperaturas requeridas en la producción de vidrios inorgánicos convencionales.

Muchas aplicaciones de estos materiales incluyen, películas protectoras y porosas, capas ópticas, capas dieléctricas y electrónicas, superconductores, semiconductores, refuerzo de fibras, biomateriales y catalizadores. Por este método, pueden obtenerse nuevos materiales que por otros métodos son difíciles de obtener, como los óxidos mixtos ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, etc.); además de poder introducir impurezas con iones de cualquier elemento de la tabla periódica. Un sol es una dispersión de partículas coloidales en un medio diferente al de las partículas (sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas).

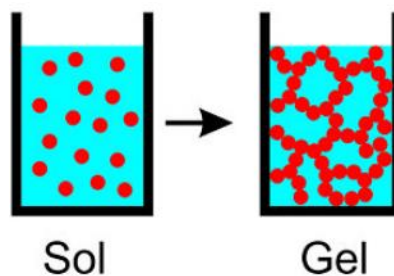


Figura 46.15 Técnica Sol-Gel.

Finalmente se espera poder encontrar mejores resultados en cuanto a la disminución de la reflectividad y estimar la eficiencia de las celdas solares, al poder recubrir no sólo a las obleas de silicio con las nanopartículas metálicas, también al material vítreo con el que regularmente encapsulan a las celdas solares comerciales (vidrio de sílice), puede modificarse su reflectividad con óxidos metálicos. De esta forma se incrementaría el porcentaje de luz atrapada, al evitar que se refleje la luz incidente en la superficie de la celda.



Figura 47. Celda solar encapsulada.

Bibliografía

1. Guo C F, Sun T, Cao F, Liu Q and Ren Z, 2014. Metallic nanostructures for light trapping in energy-harvesting devices *Light: Sci. Appl.* 3, 1–12.
2. Morales-Acevedo A , 1991. Theoretical study of thin and thick emitter silicon solar cells, *J. Appl. Physics* 70 (6), 3345.
3. Oelhafen P, Schüler A, 2005. Nanostructured materials for solar energy conversion *Sol. Energy* 79, 110–21
4. Yu R, Lin Q, Leung SF, Fan Z , 2012. Nanomaterials and nanostructures for efficient light absorption and photovoltaics. *Nano Energy* 1, 57–72
5. Li X, Choy WCH, Lu H, Sha WEI, Ho AHP, 2013. Efficiency enhancement of organic solar cells by using shape-dependent broadband plasmonic absorption in metallic nanoparticles. *Advanced Functional Materials* 23, 2728-2735
6. Wang Y, Liu YP, Liang HL, Mei ZX, Du XL, 2013. Broadband antireflection on the silicon surface realized by Ag nanoparticle-patterned black silicon. *Nano Energy* 15, 2345-2350
7. Zhang Y, Ouyang Z, Stokes N, Jia B, Shi Z, Gu M, 2012. Low cost and high performance Al nanoparticles for broadband light trapping in Si wafer solar cells. *Appl Phys Lett* 100, 151101
8. Wang W, Wu S, Reinhardt K, Lu Y, Chen S, 2010. Broadband light absorption enhancement in thin-film silicon solar cells. *Nanolett* 10, 2012–2018
9. Paris A, Vaccari A, Lesina AC, Serra E, Calliari L, 2012. Plasmonic scattering by metal nanoparticles for solar cells. *Plasmonics* 7, 525–534
10. Pillai S, Catchpole KR, Trupke T, Green MA, 2007. Surface plasmon enhanced silicon solar cells. *J Appl Phys* 101, 093105

11. Ghosh SK, Pal T, 2007. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications. *Chem Rev* 107, 4797–4862
12. Dmitruk IM, Malynych SZ, Grabovskyi ES, Kravets VK, Pinchuk AO, 2014. Light scattering by silver nanoparticles in colloid solutions for improved photovoltaic devices. *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties 3*, 02NEA051–02NEA053
13. Chen X, Jia B, Saha JK, Cai B, Stokes N, Qiao Q, Wang Y, Shi Z, Gu M , 2012. Broadband enhancement in thin-film amorphous silicon solar cells enabled by nucleated silver nanoparticles. *Nano Letters* 12, 2187–2192
14. Pastoriza-Santos I, Liz-Marzán LM, 1999. Formation and stabilization of silver nanoparticles through reduction by N,N-dimethylformamide. *Langmuir* 15, 948–951
15. Popa M, Pradell T, Crespo D, Calderón-Moreno, JM, 2007. Stable silver colloidal dispersions using short chain polyethylene glycol. *Colloids Surf A* 303,184–190
16. Barrera M, J Plá, C Bocchi, A Migliori, 2008. Antireflecting-passivating dielectric films on crystalline silicon solar cells for space applications-, *Solar Energy Materials Solar Cells* 92, 1115 .
17. Saha H, Datta SK, Mukhopadhyay K, Banerjee S, Mukherjee MK, 1992. *IEEE Trans. Electron Devices*. 39, 1100-1107.
18. Brinker CJ, Harrington M S, 1981. Sol-gel derived antireflective coatings for silicon. *Solar Energy Materials*, 5(2), 159-172.
19. San Vicente G, Morales A, Gutierrez MT, 2001. Preparation and characterization of sol-gel TiO₂ antireflective coatings for silicon. *Thin Solid Films* 391, 133–137
20. Hecht E, Zajac A, 1977. *Optica*. Ed. Fondo de cultura Interamericano.
21. Collin R, 1990. *Field Theory of Guided Waves*, Wiley, New York.
22. Rentería-Tapia V, Velásquez-Ordoñez C, Martínez MO, Barrera-Calva E, González-García F, 2014. Silver nanoparticles dispersed on silica glass for

- applications as photothermal selective material. *Energy Procedia*, 57, 2241-2248.
23. High Technology Optics and Optical Coating. Obtenida de: <http://spectrumthinfilms.com/stf/coatings/metallic-coatings-reflective/>
 24. Craig FB, Huffman DR, 2004. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Ed. Wiley-VCH.
 25. Atwater, H. A. 2007. The promise of plasmonics. *Scientific American*, 296(4), 56-62.
 26. Cruz D.A., Rodríguez M.C., López J. M., Herrera V.M., Orive A. G., Creus A. H., 2012. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3, 67-78.
 27. Kreibig U, Vollmer M, 1996. *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag, Berlin.
 28. Raether H, 1988. *Surface Plasmon*, Springer-Verlag, Berlin.
 29. Myroshnychenko V, Rodríguez-Fernández J, Pastoriza-Santos I, Funston AM, Novo C, Mulvaney P, Liz-Marzán LM, García de Abajo FJ, 2008. *Chem. Soc. Rev.* 37, 1792-2805.
 30. Xia X, Xiong Y, Lim B, Skarabalak Angew SE, 2009. *Chem. Int*, 48,60-103.
 31. Perenboom J A AJ, Wyder P, Meier P, 1981. *Phys. Rep.*, 78, 173-292.
 32. Mulvaney P, 1996, *Langmuir* 12,788-800.
 33. Álvarez-Puebla R, Liz- Marzán LM, García de Abajo FJ, 2010. *J. Phys. Chem, Lett* 1, 2428-2434.
 34. Krahn R, Morello G, Figuerola A, Chandramohan G, Dekaa S, Manna L, 2011. Physical properties of elongated inorganic nanoparticles. *Phys Rep* 501, 75–221
 35. Dmitruk IM, Malynych SZ, Grabovskyi ES, Kravets VK, Pinchuk AO, 2014. Light scattering by silver nanoparticles in colloid solutions for improved photovoltaic devices. *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties 3*, 02NEA051–02NEA053
 36. Camacho AS, 2012. Acoplamiento de plasmones localizados en nanosistemas. *Rev. Acad. Colombi. Cienc.*, 36, 15-24

37. Maier, S. A., Brongersma, M. L., Kik, P. G., Meltzer, S., Requicha, A. A., & Atwater, H. A. 2001. Plasmonics—a route to nanoscale optical devices. *Advanced Materials*, 13, 1501-1505
38. S. I. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, E. Devaux, J.-Y. Laluet, T. W. Ebbesen, 2006. *Nature*, 440, 508-511.
39. E. Ozbay, 2006. *Science*, 311, 189-193.
40. Bergman, D. J., & Stockman, M. I., 2003. Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation: quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems. *Phys. Rev. Lett.*, 90(2), 027402.
41. T. Ergin, N Stenger, P. Brenner, J. B. Pendry, M. Wegener, 2010. *Science* 328, 337-339.
42. Thouti E, Chander N, Dutta V, Komarala VK. 2013. Optical properties of Ag nanoparticle layers deposited on silicon substrates. *J Opt* 15:035005
43. Fonash SJ, 2015. Introduction to light trapping in solar cell and photo-detector devices. Academic press, London
44. Blazev AS, 2012. Photovoltaics for Commercial and Utilities Power Generation. Fairmont, London
45. Yu R, Lin Q, Leung SF, Fan Z, 2012. Nanomaterials and nanostructures for efficient light absorption and photovoltaics. *Nano Energy* 1:57–72
46. Fonash SJ, 2015. Introduction to light trapping in solar cell and photo-detector devices. Academic press, London
47. Zongfu Yu, Aaswath Raman, Shanhui Fan. Fundamental Limit of Nanophotonic Light-trapping in Solar Cells arXiv:1004.2902 [physics.optics]
48. M. Pelton, J. Aizpurua and G. W. Bryant. Metal-nanoparticle plasmonics, 2008. *Laser Photon. Rev.* 2, 136-159
49. Mónica Luna, 2011. Controlando la luz a escala nanométrica recuperado de <http://www.elmundo.es/elmundo/2011/10/29/nanotecnologia/1319911866.html>

50. Lue, J. T. (2001). A review of characterization and physical property studies of metallic nanoparticles. *Journal of physics and chemistry of solids*, 62(9), 1599-1612.].
51. Schmid, G. (2004). *Nanoparticles. From theory to application*. Weinheim: Wiley-VCH
52. Zhu, H., Zhang, C., y Yin, Y. (2004). "Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation". *Journal of Crystal Growth*, 270, 722-728.
53. Muzafarov, A. M., y Rebrov, E. A. (2000). *Polymer Science*, 42, 55-77.
54. De-Jong, K. P. (2009). *Synthesis of solid catalysts*. Weinheim: Wiley-VCH
55. Takele H, Greve H, Pochstein C, Zaporajtchenko V, Faupel F (2006) Plasmonic properties of Ag nanoclusters in various polymer matrices. *Nanotechnology* 17:3499-505
56. Balan L, Malval JP, Loughnot J (2010) In situ photochemically assisted synthesis of silver nanoparticles in polymer matrixes. In: Perez DP (ed.) *Silver nanoparticles*, InTech Open, Rijekai Croatia, 79-92
57. Malone K, Weaver S, Taylor D, Cheng H, Sarathy KP, Mills G (2002) Formation kinetics of small gold crystallites in photoresponsive polymer gels. *J Phys Chem B*, 106:7422-31
58. Yagci Y, Sangermano M, Rizza G (2008) Synthesis and characterization of gold-epoxy nanocomposites by visible light photoinduced electron transfer and cationic polymerization processes. *Macromolecules*, 41:7268-70
59. Rong M, Zhanga M, Liua H, Zeng H (1999) Synthesis of silver nanoparticles and their self-organization behavior in epoxy resin. *Polymer*, 40:6169-78
60. Sangermano M, Yagci Y, Rizza G (2007) In situ synthesis of silver-epoxy nanocomposites by photoinduced electron transfer and cationic polymerization processes. *Macromolecules*, 40:8827-29
61. Vescovo L, Sangermano M, Scarazzini R, Kortaberria G, Mondragon I (2010) In-situ-synthesized silver/epoxy nanocomposites: electrical characterization by means of dielectric spectroscopy. *Macromol Chem Phys*

211:1933–39

62. Popa M, Pradell T, Crespo D, Calderón–Moreno, JM (2007) Stable silver colloidal dispersions using short chain polyethylene glycol. *Colloids Surf A*, 303:184–90
63. Luo C, Zhang Y, Zeng X, Zeng Y, Wang Y, (2005) The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 288:444–48
64. Mailhot B, Morlat-Thérias S, Bussiére P-O, Pluart LL, Duchet J, Sautereau H, Gérard J-F, Gardette J-L (2008) Photoageing behaviour of epoxy nanocomposites: comparison between spherical and lamellar nanofillers. *Polym Degrad Stab*, 93:1786–92
65. Rao, C. N. R., Müller, A., y Cheetham, A. K. (2004). *The Chemistry of Nanomaterials* (vols. 1 y 2). Weinheim: Wiley-VCH.
66. Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 60–103.
67. T. K. Sau, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 8648–8649
68. M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 183–1791.
69. Y. G. Sun, Y. N. Xia, *Science* 2002, 298, 2176–2179
70. S. Pillai , K. R. Catchpole , T. Trupke , M. A. Green , *J. Appl. Phys.* 2007, 101 , 093105 .
71. K. Nakayama , K. Tanabe , H. A. Atwater , *Appl. Phys. Lett.* 2008 , 93 , 121904 .
72. M. D. Perez , E. Otal , S. A. Bilmes , G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi , D. Grosso , C. Sanchez , *Langmuir* 2004 , 20 , 6879 .
73. J. C. Yu , X.-C. Wang , L. Wu , W.-K. Ho , L.-Z. Zhang , G.-T. Zhou , *Adv. Funct. Mater.* 2004 , 14 , 1178 .
74. J. Song , U. Lee , H. Lee , M. Suh , Y. Kwon , *Thin Solid Films* 2009 , 517 , 5705 .

75. L. Armelao , D. Barreca , G. Bottaro , A. Gasparotto , E. Tondello ,M. Ferroni , S. Polizzi , Chem. Mater. 2004 , 16 , 3331 .
76. Y. Zhang , A. H. Yuwono , J. Li , J. Wag , Microporous Mesoporous Mater. 2008 , 110 , 242 .
77. D. Buso , J. Pacifico , A. Martucci , P. Mulvaney , Adv. Funct. Mater. 2007 , 17 , 347.
78. Liu, N., Guo, H., Fu, L., Kaiser, S., Schweizer, H., & Giessen, H. (2008). Three-dimensional photonic metamaterials at optical frequencies. *Nature materials*, 7(1), 31-37.
79. Wan, D., Chen, H. L., Tseng, T. C., Fang, C. Y., Lai, Y. S., & Yeh, F. Y. (2010). Antireflective nanoparticle arrays enhance the efficiency of silicon solar cells. *Advanced Functional Materials*, 20(18), 3064-3075.
80. Vorotilov, K., Petrovsky, V., & Vasiljev, V. (1995). Spin coating process of sol-gel silicate films deposition: effect of spin speed and processing temperature. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 5(3), 173-183]
81. S. L. Hellstrom(2008). Basic Models of Spin Coating..
82. Dr. Juan Rodríguez (2009). Fabricación de películas delgadas por Spin-Coating. Universidad Nacional de Ingenierías. Facultad de Ciencias. Escuela Profesional de Física.
83. DR UV-Vis recuperado el 9 de Abril de 2016 en el sitio web: <http://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/tecnicas-espectroscopicas/ensayos-mediante-uv-vis>
84. Microscopía Electrónica de transmisión. Recuperado el 9 de Abril de 2016 en el sitio web: http://www.scai.uma.es/servicios/area_microscopia/tem/tem.html
85. Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM) Recuperado el 9 de Abril de 2016 en el sitio web: http://www.cnme.es/index.php?option=com_content&view=article&id=14&Itemid=152

86. Víctor Rentería Tapia, Marciano Sánchez Tizapa, Emilio Ramírez Mora, María Luisa Ojeda Martínez, Alfredo Franco, Enrique Barrera Calva. (2016) Solvent-induced Morphological Changes of Polyhedral Silver Nanoparticles in Epoxy Resin. *Plasmonics*, 1-10
87. Dr. Alfredo Pérez Franco, Comunicación personal, Departamento de Ingeniería Industrial, Universidad de Padova, Italia.
88. Sánchez-Córtés S. 2004. *Opt. Pur. Y Apl.* 37, 33-42
89. Molina, Y. A., Tapia, V. R., & Calva, E. B. (2015). Silver Nanoparticles in Epoxy Resin Deposited on Silicon Substrates for Light Trapping. *Plasmonics*, 1-9.
90. T. Lana-Villarreal and R. Gomez, 2005. *Chemical Physics Letters* 414 (4-6), 489-494.
91. N. Sakai, Y. Fujiwara, Y. Takahashi and T. Tatsuma, *ChemPhysChem* 10 (5), 766-769 (2009).
92. G. Valverde-Aguilar, J. Garcia-Macedo, V. Renteria-Tapia and M. Aguilar-Franco, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 103 (3), 659-663 (2011).
93. C. Gomes Silva, R. Juarez, T. Marino, R. Molinari and H. Garcia, *Journal of the American Chemical Society* 133 (3), 595-602 (2010).
94. E. Kowalska, O. O. P. Mahaney, R. Abe and B. Ohtani, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (10), 2344-2355 (2010).
95. Y. Ide, M. Matsuoka and M. Ogawa, *Journal of the American Chemical Society* 132 (47), 16762-16764 (2010).
96. T. Toyoda, S. Tsugawa and Q. Shen, *Journal of Applied Physics* 105 (3), 034314 (2009).
97. E. Kowalska, R. Abe and B. Ohtani, *Chemical Communications* (2), 241-243 (2009).
98. A. Tanaka, A. Ogino, M. Iwaki, K. Hashimoto, A. Ohnuma, F. Amano, B. Ohtani and H. Kominami, *Langmuir* 28 (36), 13105-13111 (2012).

99. X. Shi, K. Ueno, N. Takabayashi and H. Misawa, *The Journal of Physical Chemistry C* (2012).
100. F. Wu, X. Hu, J. Fan, E. Liu, T. Sun, L. Kang, W. Hou, C. Zhu and H. Liu, *Plasmonics*, 1-8 (2012).
101. D. Gong, W. C. J. Ho, Y. Tang, Q. Tay, Y. Lai, J. G. Highfield and Z. Chen, *Journal of Solid State Chemistry* 189 (0), 117-122 (2012).