

**Facultat de Física**

Departamento de Física Aplicada y Electromagnetismo



**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS PLASMÓNICAS:  
NANOPARTÍCULAS DE ORO EN MATRICES DE ÓXIDOS DE ZINC  
Y NÍQUEL**

**TESIS DOCTORAL**

*Programa de Doctorado en Física*

*Autor: Diana María del Carmen Fragua Cabrera*

Directores:

**Ph.D. Juan Martínez Pastor**

**Ph.D. Rafael Abargues López**

18 de abril de 2022

Tú, sin embargo, oh Zaratustra, has querido ver el fondo y el trasfondo de todas las cosas; por ello tienes que subir por encima de ti mismo, arriba, cada vez más alto, hasta que incluso tus estrellas las veas por debajo de ti. Friedrich Nietzsche.

---

## Índice general

---

<b>Símbolos y Abreviaturas</b>	<b>XVI</b>
<b>Prólogo</b>	<b>XX</b>
<b>Resumen</b>	<b>XXIV</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>XXVII</b>
<b>1. Introducción General</b>	<b>1</b>
1.1. Nanoplasmónica . . . . .	1
1.1.1. Propiedades Ópticas: Teoría de Mie . . . . .	7
1.2. Método de la Matriz de Transferencia Aplicado a Películas Delgadas . . . . .	13
1.2.1. Propagación de Una Onda a Través de dos Medios . . . . .	13
1.2.2. Componentes de los Campos <b>E</b> y <b>H</b> , Polarización S y P . . . . .	15
1.2.3. Amplitudes de Reflexión y Transmisión de una Sólo Interfaz . . . . .	16
1.2.4. Multicapas Delgadas . . . . .	17

1.2.5.	Intensidad Transmitida (T) e Intensidad Reflejada (R) . . . . .	19
1.2.6.	Espesor de Capas a Partir de la Matriz de Transferencia . . . . .	19
1.3.	Fotocatálisis . . . . .	21
1.3.1.	Fundamentos de la Fotocatálisis . . . . .	21
1.3.2.	Procesos de Recombinación . . . . .	24
1.3.3.	Parámetros que Influyen en el Proceso Fotocatalítico . . . . .	26
1.4.	Semiconductores Para Fotocatálisis . . . . .	28
	Bibliografía . . . . .	34
<b>2.</b>	<b>Materiales y Técnicas Experimentales</b>	<b>44</b>
2.1.	Nanocomposites a Base de Óxidos Metálicos . . . . .	44
2.1.1.	Sol-Gel y Recubrimiento por Centrifugación (Spin-Coating) . . . . .	47
2.2.	Caracterización Estructural . . . . .	49
2.2.1.	Difracción de Rayos X (XRD) . . . . .	49
2.2.2.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) . . . . .	51
2.2.3.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) . . . . .	53
2.2.4.	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) . . . . .	54
2.3.	Análisis Térmico . . . . .	57
2.3.1.	Análisis Termogravimétrico (TGA) . . . . .	57
2.3.2.	Análisis Térmico Diferencial (DTA) . . . . .	59
2.4.	Caracterización Eléctrica . . . . .	61
2.5.	Caracterización Óptica . . . . .	62
2.5.1.	Espectroscopía UV – Visible . . . . .	62
2.5.2.	Medidas de Reflectancia y Transmitancia Especular . . . . .	66
	Bibliografía . . . . .	68

<b>3. Síntesis y Caracterización Estructural y Óptica de Capas de Au-ZnO</b>	<b>73</b>
3.1. Síntesis de Capas Delgadas de ZnO y Au – ZnO	73
3.1.1. Formación de Nanopartículas de oro (NPs de Au) en Capas de ZnO	73
3.2. Reacciones Químicas	76
3.3. Caracterización Estructural	79
3.3.1. Morfología de las Capas	81
3.4. Análisis Térmico	84
3.5. Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)	87
3.6. Caracterización Óptica	88
3.6.1. Espectros de Absorción de Capas de ZnO y Au-ZnO	88
3.6.2. Transmitancia de Capas ZnO y Au-ZnO	92
3.6.3. Reflectividad de Capas ZnO y Au-ZnO	98
3.7. Índice de Refracción de Capas ZnO y Au-ZnO	102
3.8. Propiedades Eléctricas de Capas ZnO y Al-ZnO	103
3.9. Conclusión del Capítulo	105
Bibliografía	107
<b>4. Nanovarillas de ZnO y Au-ZnO</b>	<b>111</b>
4.1. Fabricación de Nanovarillas de ZnO	112
4.1.1. Preparación de Una Capa semilla de ZnO ó Au-ZnO	112
4.1.2. Formación de Nanovarillas de ZnO Sobre la Capa Semilla	113
4.2. Morfología de Capas Basadas en Nanovarillas	118
4.3. Absorción Capa Nanowires ZnO y Au-ZnO	121
4.4. Fabricación de Patrones Basados en Columnas de ZnO y Au-ZnO	123
4.5. Fotocorriente	125
4.6. Conclusión del Capítulo	127
Bibliografía	129

<b>5. Síntesis y Caracterización Estructural y Óptica de Capas Delgadas de Au-NiO</b>	<b>135</b>
5.1. Formación de Nanopartículas de Au en NiO . . . . .	135
5.2. Caracterización Estructural . . . . .	138
5.3. Morfología y Estructura de las capas Au-NiO . . . . .	140
5.4. Análisis Térmico . . . . .	147
5.5. Propiedades Ópticas . . . . .	150
5.5.1. Optimización de la Síntesis de Au-NiO a 350°C . . . . .	152
5.5.2. Borde de Absorción en Capas de $NiO_x$ y $AuNiO_x$ . . . . .	155
5.5.3. Reflectividad en Capas de $NiO_x$ y $AuNiO_x$ . . . . .	157
5.6. Propiedades Eléctricas de las capas de NiO y Au-NiO . . . . .	159
5.7. Formación de patrones . . . . .	161
5.8. Conclusión del Capítulo . . . . .	163
Bibliografía . . . . .	166
<b>6. Fotocatálisis en Capas de ZnO y Au-ZnO</b>	<b>170</b>
6.1. Fotocatálisis en Capas de ZnO y $Au - ZnO$ . . . . .	170
6.2. Fotodegradación de Naranja de Metilo (MO) en Capas de ZnO y Au-ZnO . . .	171
6.2.1. Reacciones Químicas . . . . .	175
6.2.2. Velocidad de Degradación . . . . .	176
6.2.3. Dependencia de la Fotodegradación con el Espesor de Capa . . . . .	180
6.3. Fotocatálisis en Nanovarillas ZnO y Au-ZnO . . . . .	183
6.4. Conclusión del Capítulo . . . . .	186
Bibliografía . . . . .	188
<b>7. Fotocatálisis en Capas de <math>NiO_x</math> y <math>Au-NiO_x</math></b>	<b>191</b>
7.1. Fotodegradación de Naranja de Metilo (MO) en Capas de $NiO_x$ y $Au-NiO_x$ . .	193
7.1.1. Reacciones Químicas . . . . .	199

7.1.2. Influencia de la Banda de Energía Prohibida del Semiconductor y la Introducción de Nanopartículas de oro (NPs de Au) en la Fotocatálisis .	201
7.2. Conclusión del Capítulo . . . . .	204
Bibliografía . . . . .	207
<b>8. Conclusiones Generales</b>	<b>211</b>
<b>Anexos</b>	<b>219</b>
8.1. Artículos . . . . .	219
8.2. Participaciones en Eventos y Conferencias . . . . .	222

---

## Índice de figuras

---

1.1. Dependencia de la longitud de absorción plasmónica (LSPR) con el tamaño . . .	2
1.2. Dependencia de la LSPR con la geometría . . . . .	4
1.3. Diferentes geometrías de crecimiento que incluyen nanopartículas metálicas . .	6
1.4. Dos capas finitas entre dos capas semi-infinitas. Imagen tomada de [57] . . . .	17
1.5. Espectros de transmitancia, figura 1.5(a) y reflectividad, figura 1.5(b), con sus respectivos ajustes mediante la matriz de transferencia. . . . .	20
1.7. Proceso fotocatalítico en un semiconductor . . . . .	23
1.8. Proceso que ocurre en la interfaz semiconductor electrolito bajo iluminación . .	25
1.9. Diferentes estructuras cristalinas de crecimiento del ZnO, blenda y wurtzita. . .	28
1.10. Estructura tipo NaCl (cúbica) del NiO . . . . .	30
2.1. Formación del sol gel para su utilización en la fabricación de capas delgadas . .	48
2.2. Esquema de difracción de Rayos X, 2.2(a). Difractómetro de polvo modelo D8 Avance A25 marca Bruker . . . . .	50

2.3. Esquema de funcionamiento de un SEM, 2.3(a). Microscopio electrónico de barrido con cañón de emisión de campo (FEG), Hitachi 4800. . . . .	52
2.4. Esquema de funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Transmisión, 2.4(a) y Microscopio JEOL JEM-1010 (100 KV) . . . . .	54
2.5. Esquema de medición para Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS), figura 2.5(a). Pasos implicados en la desexcitación Auger . . . . .	56
2.6. Principales curvas termogravimétricas . . . . .	58
2.7. Esquema de funcionamiento del equipo DTA, 2.7(a). Termograma característico, 2.7(b) . . . . .	60
2.8. Diseño experimental para la medición de la conductividad eléctrica, 2.8(a). Curva característica de voltaje vs corriente para una muestra con comportamiento óhmico, 2.8(b) . . . . .	61
2.9. Esquema y equipo de medición, figura 2.9(a), puede utilizarse en la configuración de compuestos líquidos o para capas delgadas. Equipo de medición, Espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-2501 . . . . .	63
2.10. Espectros de absorbancia 2.10(b) y espectro de transmitancia 2.10(a) para una nanocomposite $Au - ZnO$ . . . . .	65
2.11. Equipo de medida NanoCalc, configuración para la medida de transmitancia. . . . .	67
3.1. Esquema de preparación de las capas de $Au - ZnO$ . . . . .	75
3.2. Evolución de la absorción de capas de $Au - ZnO$ con el tiempo, a una temperatura de recocido de 500°C. . . . .	75
3.3. Espectro de Rayos X de capas de $Au - ZnO$ a diferentes concentraciones de oro. . . . .	80
3.4. Imágenes SEM de la superficie e imagen SEM transversal de capas de $Au - ZnO$ . . . . .	81
3.5. Figura 3.5(a) y 3.5(b), se muestran imágenes TEM de alta resolución (HRTEM) y TEM de las capas de $Au - ZnO$ . . . . .	82
3.6. Efecto de la temperatura sobre los granos de $ZnO$ y $Au - ZnO$ . . . . .	82

3.7.	Termograma TGA-DTA de $Au - ZnO$ para diferentes concentraciones de $Au^{3+}$ .	85
3.8.	Espectros XPS de capas de ZnO y $Au - ZnO$ . . . . .	88
3.9.	Espectros de Absorción de capas de $Au - ZnO$ a diferentes temperaturas . . . . .	89
3.10.	Espectros de Absorción de capas de $Au - ZnO$ a diferentes concentraciones de $Au^{3+}$ . . . . .	91
3.11.	Espectros de transmitancia de capas de ZnO, figura 3.11(a) y $Au - ZnO$ figura 3.11(b); coeficiente de absorción para capa representativa 0.7M de ZnO y $Au - ZnO$ con 14.7 % en peso de Au, figuras 3.11(c) y 3.11(d). . . . .	93
3.12.	Banda de energía en el punto $\Gamma$ de las redes zinc-blenda (cúbica) y wurtzita (hexagonal) [21]. . . . .	96
3.13.	Espectros de transmitancia para distintas concentraciones de precursor de Zinc, 0.3 M hasta 0.7 M y una misma concentración de oro (14.7 % en peso de Au . . . . .	97
3.14.	Reflectividad de capas para distintas concentraciones de precursor de Zinc, desde 0.3 M hasta 0.7 M. Espesor de capa 50 nm. . . . .	98
3.15.	Reflectancia de capas de $Au - ZnO$ para diferentes temperaturas . . . . .	99
3.16.	Reflectancia de capas de $Au - ZnO$ variando la concentración de oro . . . . .	101
3.17.	Conductividad de capas de ZnO dopadas con Aluminio. . . . .	104
4.1.	Celda unitaria de ZnO con estructura de Wurtzita (a) y varios planos de la estructura cristalina Wurtzita del ZnO [27,28]. . . . .	114
4.2.	Formación de Nanovarillas de ZnO en presencia de Nitrato de Zinc y HMTA. Tomado de la referencia [33]. . . . .	115
4.3.	Capa semilla ZnO y nanovarillas de ZnO. . . . .	119
4.4.	Capa semilla y nanovarillas de $Au - ZnO$ . . . . .	120
4.5.	Imágen TEM y espectro de Rayos X de nanovarillas de $Au - ZnO$ . . . . .	121

4.6. Absorción en capas de nanovarillas de ZnO y Au – ZnO (verde y rosa) y absorción en capas ZnO y Au – ZnO, formando nanoesferas (azul claro y azul oscuro). . . . .	122
4.7. Patrones de Au - ZnO recrecidos con nanovarillas, impresos sobre sustratos de vidrio. . . . .	124
4.8. Imágenes de microscopio óptico que muestran diferentes patrones basados en nanowires ZnO y Au – ZnO . . . . .	125
4.9. Fotocorriente en ZnO-NWs, figura 4.9(a) y Fotocorriente-tiempo, figura 4.9(b)	126
5.1. Esquema de preparación de capas de Au – NiO . . . . .	136
5.2. Absorción en función del tiempo para capas de Au – NiO tratadas a 500°C . . .	137
5.3. Espectros de rayos X de capas de Au – NiO con proporción fija de los precursores (Acetato de Níquel 0.9 M y del ácido cloroáurico de 14.7 % en peso de Au) en función de la temperatura . . . . .	138
5.4. Imágen de TEM de una capa de Au – NiO preparada a 500°C, 5.4(a) y FFT de la capa Au – NiO para la identificación de los planos cristalinos de capas de Au – NiO . . . . .	141
5.5. Imágen HRTEM de Au – NiO con 40.9 % wt de Au 5.5(a). Mapas composicionales de Au 5.5(b), color verde, y Ni 5.5(c), color rojo, para la capa de Au – NiO.	142
5.6. Microanálisis para verificar la presencia de partículas de Au y Ni . . . . .	143
5.7. Imágenes HRTEM de sección transversal de capas de Au – NiOx (11 % en peso de Au) . . . . .	144
5.8. Análisis EDS de capas de Au-NiOx (11 % en peso de Au) . . . . .	146
5.9. Diagramas de pérdida de peso (TGA, línea azul) en función del tiempo y flujo de calor (DTA, línea verde) para una capa de NiO 5.9(a), y una capa de Au–NiO 5.9(b) . . . . .	148

5.10. Espectros de Absorción de $Au - NiO$ ; capas preparadas a una concentración 0.9 M a diferente temperatura 5.10(a) y diferentes concentraciones 5.10(b), a una temperatura de recocido de 500°C. . . . .	150
5.11. Comparativos. Diagrama de pérdida de peso y flujo de calor en una muestra (0.9 M y 11.0% en peso de Au) de $Au - NiO$ ; dependencia de la absorción con la temperatura; dependencia de la absorción con el tiempo; variación de la intensidad de LSPR con el espesor . . . . .	154
5.12. Coeficiente de absorción de capas vs concentración de precursor de acetato de NiO, figura 5.12(a) y diferentes temperaturas, figura 5.12(b) . . . . .	156
5.13. Reflectividad en Función de la temperatura para capas NiO y $Au - NiO$ . . . .	157
5.14. Conductividad de capas de NiO dopadas con Aluminio . . . . .	160
5.15. Conductividad de capas de $Au - NiO$ . . . . .	161
5.16. Impresión de imágenes de Au-NiOx y SEM mediante a) Recubrimiento con Slot-die coating y b) Impresión con plotter . . . . .	163
6.2. Representación logarítmica de la absorción normalizada 6.2(a), en capas de $Au - ZnO$ para diferentes concentraciones de oro. En la figura 6.2(b) se presenta la velocidad de reacción en las distintas capas $Au - ZnO$ utilizadas como fotocatalizador del MO. . . . .	177
6.3. Dependencia de la fotodegradación en función del tiempo para capas de $Au - ZnO$ con diferentes concentración de oro. . . . .	179
6.4. Dependencia de la fotodegradación en función tiempo, para capas ZnO y $Au - ZnO$ de distinto espesor. . . . .	180
6.5. Variación del espesor en función del tiempo de irradiación para capas de $Au - ZnO$ con distintas concentraciones de oro. . . . .	182
6.6. Comparación de los efectos fotocatalíticos en capas ZnO y $Au - ZnO$ , formando nanovarillas. . . . .	183

6.7.	Comparación de los efectos fotocatalíticos en ZnO y Au – ZnO . . . . .	184
7.1.	Espectros de absorbancia UV-Vis de capas delgadas $NiO_x$ y $Au - NiO_x$ a 350°C	194
7.2.	Descomposición fotocatalítica de capas delgadas $Au - NiO_x$ de 110 nm de espesor (11 % en peso de Au) y $NiO_x$ tratadas a 350°C y luego introducidas en MO. . . . .	195
7.3.	Fotodescomposición de MO después de 90 minutos de exposición a luz solar y velocidad de reacción constante . . . . .	196
7.4.	Influencia de IPA y BQ como captadores de radicales de $\bullet OH$ y $\bullet O_2^-$ respectivamente en la descomposición fotocatalítica de MO por $Au - NiO_x$ . . . . .	197
7.5.	Influencia de la temperatura en la constante de velocidad de fotodescomposición de MO por $Au - NiO_x$ (11 % en peso de Au . . . . .	198
7.6.	Niveles de energía asociados a las bandas de valencia (BV) y conducción (BC), de Au y $NiO_x$ , tomados de [8, 17] y potencial redox para especies de agua seleccionadas [18, 19]. . . . .	202
8.1.	Primer artículo de la tesis publicado en Advanced Materials Interfaces; sobre la síntesis y propiedades del nanocomposite $Au - ZnO$ , disponible en: <a href="https://doi.org/10.1002/admi.201500156">https://doi.org/10.1002/admi.201500156</a> . . . . .	220
8.2.	Segundo artículo de la tesis publicado en Journal of Materials Chemistry C; sobre la síntesis y propiedades del nanocomposite $Au - NiO$ , disponible en: <a href="https://doi.org/10.1039/D0TC01507E">https://doi.org/10.1039/D0TC01507E</a> . . . . .	221

---

## Índice de tablas

---

3.1. Tamaño de Partícula. <sup>1</sup> SEM, <sup>2</sup> XRD, <sup>3</sup> TEM. . . . .	83
3.2. Espesor y mínimos de reflectividad para capas de ZnO y <i>Au – ZnO</i> . . . . .	84
3.3. Eventos térmicos TGA y DTA de capas de 25.7 % en peso de Au y 50.9 % en peso de Au . . . . .	86
3.4. Relación de la concentración de Au <sup>3+</sup> con la posición del excitón ZnO y del plasmón de Au . . . . .	91
3.5. Variación del índice de refracción de ZnO con la longitud de onda . . . . .	103
4.1. Relación entre la concentración de la solución precursora, el tiempo, el diámetro y la longitud de las nanovarillas de ZnO y <i>Au – ZnO</i> . . . . .	119
5.1. Tamaño de Partícula. <sup>1</sup> SEM, <sup>2</sup> XRD, <sup>3</sup> TEM. Los tamaños de partícula se determinan a través de las imágenes SEM, TEM y espectros XDR, como se realizó en el capítulo 3. . . . .	139
5.2. Reflectividad de capas de <i>Au – NiO</i> con diferentes concentraciones de Au <sup>3+</sup> . . . . .	159
6.1. Constante de velocidad de fotodescomposición para capas de ZnO y <i>Au – ZnO</i> . . . . .	181



## Símbolos y Abreviaturas

**Au-ZnO** Nanocomposite de Óxido de Zinc y Nanopartículas de Oro

**Au-NiO** Nanocomposite de Óxido de Níquel y Nanopartículas de Oro

**Al-ZnO** Nanocomposite de Óxido de Zinc y Aluminio

$Al_2O_3$  Óxido de Aluminio

$(Au - ZnONWs)$  Nanovarillas de  $Au - ZnO$

**BV** Banda de Valencia

**BC** Banda de Conducción

**BQ** Benzoquinona

$(C_3H_8O_2)$  Methoxyethanol

**CCD** Dispositivo de carga acoplada (o en inglés Charge-Coupled Device)

**DTA** Análisis Térmico Diferencial

**EXAFS** Extended X-ray Absorption fine structure

**EDS** Espectroscopía de Energía Dispersiva o Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy

$E_g$  Energía de Banda Prohibida

$Fe_2O_3$  Óxido de Hierro

**EF** Energía de Fermi

**FTIR** Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

**FFT** Transformada Rápida de Fourier

**FEG** Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de campo

$HAuCl_4$  Ácido Cloroáurico

**HMTA** Hexamethylenetetramine

**HRTEM** Imagen TEM de Alta Resolución

**HAADF-STEM** Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido de Campo Oscuro de Anillo de Ángulo Alto

**IPA** Isopropanol

**LSPR** Resonancia de Plasmón Supercifical Localizada o Localized Surface Plasmon Resonance

**MEA** Monoetanolamina

**MeOH** Metanol

**MO** Naranja de Metilo

**NUV** Ultravioleta Cercano

**NIR** Infrarroja Cercano

**NiO** Óxido de Níquel

**Nps de ZnO** Nanopartículas de Zinc

**NPs** Nanopartículas

**NPs de Au** Nanopartículas de oro

**NPs** Nanopartículas

**NiO<sub>x</sub>** Óxido de Níquel no Estequiométrico

**NP** Nanopartícula

**NaOH** Hidróxido de Sodio

**Spin-Coating** Recubrimiento por Centrifugación

**PMMA** Polimetilmetacrilato

**PVP** Polivinilpirrolidona

**PVA** Acetato de Polivinilo

**PEDOT** Poliestireno Sulfonato

**ROS** Especies Reactivas del Oxígeno

**SiO<sub>2</sub>** Óxido de silicio

**SEM** Microscopía Electrónica de Barrido

**TEM** Microscopía Electrónica de Transmisión

**TiO<sub>2</sub>** Óxido de titanio

**TGA** Análisis Termogravimétrico

**UV-Vis** Ultravioleta Visible

**UV** Ultravioleta

**XRD** Difracción de Rayos X

**XPS** Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

*ZnO* Óxido de Zinc

*Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>* Acetato de Zinc

**ZnO-NWs** Nanovarillas de ZnO

## Prólogo

El campo de la nanotecnología tiene innumerables aplicaciones y es de gran interés su investigación. Hay variedad de productos a base de nanopartículas de distintos materiales que actualmente se están utilizando en Nanobiotecnología (Diagnóstico, Liberación de fármacos, Ingeniería de tejidos, Tratamiento), Procesos químicos (Catálisis, Nanofiltración), Información y comunicación, (Almacenamiento de datos, Semiconductores, Dispositivos Optoelectrónicos, Pantallas), Bienes de consumo (Alimentación, Óptica, Textiles, Cosméticos), Energía (Pilas de combustible, Reducción de consumo, Aumento de eficiencia). Las nanopartículas pueden estar solas o dentro de matrices de óxidos metálicos como una forma de aprovechar las propiedades tanto de las nanopartículas como de los óxidos metálicos. Se busca crear materiales funcionales para sensado químico o biológico, junto con otras aplicaciones a base de nanocomposites que combinen las propiedades de los dos materiales. Se han reportado trabajos en los cuales se crean composites de materiales a base de polímeros conductores o nanocomposites de óxidos metálicos y nanopartículas metálicas de oro, plata, platino, etc.

El óxido de Zinc ( $ZnO$ ) es un material que puede ser utilizado en la fabricación de nanocomposites que combinen las propiedades del óxido metálico junto a las ya conocidas propiedades de las nanopartículas de oro. Ha surgido como uno de los materiales más interesantes para fabricar dispositivos electrónicos, celdas solares, diodos emisores de luz, transistores y sensores. Puede crecer en diversas nanoestructuras unidimensionales, lo cual le otorga importantes características. Entre las diferentes nanoestructuras unidimensionales de crecimiento se enumeran co-

mo las más importantes: nanopartículas, nanovarillas, nanotubos, nanoprismas, nanocilindros, nanocintas, etc. Dependiendo de la nanoestructura unidimensional se pueden crear diferentes y variadas aplicaciones. Entre ellas puede mencionarse, el desarrollo de arreglos de nanovarillas de ZnO. Este tipo de nanoestructura tiene bastantes aplicaciones debido a su porosidad, gran área superficial, alta movilidad electrónica y variadas técnicas de síntesis. Tales características permiten la fabricación de foto – sensores (UV) con una alta capacidad de respuesta y fiabilidad. Aunque existen numerosas técnicas para la síntesis de nanovarillas de ZnO, los métodos basados en soluciones ofrecen muchas ventajas, incluyendo la capacidad de procesado a bajas temperaturas, deposición a gran escala, bajo costo y excelentes propiedades cristalinas.

Otro material que se utilizará será el óxido de níquel, de gran interés debido a sus propiedades electrocrómicas que le permiten tener aplicaciones en ventanas inteligentes, espejos con reflectancia variable y células solares. Al igual que el óxido de zinc puede ser sintetizado por métodos químicos y físicos. Dentro de los métodos químicos el sol – gel tiene la ventaja de generar capas más homogéneas y una mayor capacidad de control en el tamaño de las partículas. El óxido de níquel (NiO) es un material que puede adoptar una gran variedad de geometrías estructurales. Su estructura electrónica puede ser metálica, semiconductor o aislante y sus propiedades químicas y físicas varían en virtud de su geometría estructural y electrónica. Este material es antiferromagnético, semiconductor tipo p y posee excelentes propiedades físicas que lo convierten en un excelente candidato para aplicaciones en electrónica y optoelectrónica, así como para catálisis, sensado, dispositivos electrocrómicos y aplicaciones en baterías de litio.

## Objetivos del trabajo

- Fabricación de nanocomposites basados en óxidos metálicos (ZnO, NiO) y nanopartículas de oro. A partir de un método químico (sol gel y spincoating) para la deposición de capas delgadas sobre sustratos de vidrio o cuarzo, dependiendo de la propiedad óptica que se desee medir.
- Con el nanocomposite previamente elaborado, fabricar capas delgadas y realizar un estudio estructural, eléctrico y óptico de ellas. Las capas de ZnO y NiO, se combinan con nanopartículas metálicas para mejorar las propiedades ópticas de la capa.
- Crecer algún tipo de nanoestructura unidimensional que pueda ser aprovechada en alguna aplicación eléctrica, electrónica, electroquímica o catalítica. Se utilizará la capa semilla de ZnO para proveer la base a partir de la cual puedan formarse nanovarillas a través de un proceso de nucleación heterogénea en la superficie de la capa, lo cual genera cadenas de nanovarillas bien alineadas sobre los sustratos.
- Fabricar arreglos de nanovarillas de ZnO sobre sustratos de vidrio o silicio para aprovechar las propiedades antireflectantes en celdas solares. Las nanovarillas pueden crecer en principio con diferentes morfologías, diámetros, longitudes y densidades.
- Analizar la actividad fotocatalítica de las capas de  $Au - ZnO$  y  $Au - NiO$ , utilizando un simulador solar y Naranja de Metilo (MO) ( $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ ); un colorante ampliamente utilizado para evaluar la actividad fotocatalítica de capas fotosensibles. Aprovechar el fenómeno de atrapamiento de portadores (electrones) fotogenerados en la unión metal-semiconductor en los nanocompuestos  $Au - ZnO$  y  $Au - NiO$ , con diferente concentración de nanopartículas metálicas para la degradación del Naranja de Metilo (MO).

El documento se encuentra estructurado en 7 capítulos de contenido y uno de conclusiones generales. En el primer capítulo se hace una introducción general acerca de la Nanoplasmó-

nica y la Fotocatálisis. Se explica el mecanismo de formación de la resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR) de las nanopartículas de oro inmersas en las capas. Se explica la fotocatalisis y se enumeran las principales características de un material catalíticamente activo. Se explica además la manera cómo la LSPR de las nanopartículas de oro interfieren en la actividad fotocatalítica de los nanocomposites.

En el segundo capítulo se hablará de los materiales y los métodos de síntesis, también de las diferentes técnicas de caracterización estructural, óptica y eléctrica. Se explicará en detalle la preparación de las capas de óxido de zinc (ZnO), a partir de las cuales se fabrican las nanovarillas de zinc. Se detalla la síntesis y fabricación de las capas de óxido de níquel (NiO). Se mostrará el procedimiento de funcionalización de las capas de ZnO y NiO mediante la formación del nanocomposite  $Au-ZnO$  y  $Au-NiO$ . Igualmente se describirá el proceso de fabricación de nanoestructuras de zinc (nanovarillas) utilizando capas de ZnO y  $Au - ZnO$ , además de la formación de patrones basados en las nanovarillas.

En el tercer capítulo y cuarto se muestra la caracterización estructural, óptica y eléctrica de capas basadas en ZnO y  $Au - ZnO$ . Así mismo se mostrará la caracterización óptica de las nanovarillas de ZnO que han sido fabricadas tomando como capa semilla las capas de ZnO estándar.

En el quinto capítulo se muestra la caracterización estructural, eléctrica y óptica de las capas de NiO y  $Au - NiO$  que han sido depositadas sobre sustratos de vidrio, silicio o cuarzo, dependiendo de la propiedad óptica que se desee analizar.

En el capítulo sexto y séptimo, se presentan los análisis de degradación de Naranja de Metilo; una sustancia colorante, en presencia de capas de  $Au - ZnO$  y  $Au - NiO$ . Se mostrará que las capas fabricadas pueden actuar como catalizadores de una reacción química.

Finalmente se enumeran las principales conclusiones del trabajo, en las cuales se resumen los resultados más importantes obtenidos a partir del desarrollo de las actividades descritas en cada uno de los capítulos mencionados anteriormente.

---

## Resumen

---

Las nanocomposites han atraído gran atención por parte de los investigadores en los años anteriores debido a que estos materiales pueden ser materiales multifuncionales que combinan las propiedades de las nanopartículas de metales nobles con las características de los polímeros u óxidos metálicos. Como resultado las capas delgadas a base de nanocomposite podrían ser potencialmente usadas para sensado o celdas solares. El control del tamaño y la forma de las nanopartículas, así como su concentración y distribución dentro de la matriz es importante para obtener materiales multifuncionales y otras potenciales aplicaciones. En este trabajo se reporta un novedoso método de síntesis, conocido como sol-gel, para la fabricación de capas de nanopartículas de oro embebidas dentro de capas de ZnO. El procedimiento consiste en depositar vía centrifugación una solución acuosa de acetato de zinc  $Zn(CH_3COO)$  y  $HAuCl_4$ , seguida de un tratamiento térmico a  $300^\circ C - 500^\circ C$  por dos horas. Antes del tratamiento térmico final se realizan tratamientos térmicos intermedios con el fin de evaporar el solvente. El procedimiento anterior se repite hasta obtener el espesor deseado. El espesor de la capa puede ser controlada

mediante la concentración de nanopartículas y material precursor durante el proceso de secado. Las capas de Au - ZnO exhiben una banda de absorción alrededor de 362 nm, atribuída a la absorción excitónica, la cual corresponde a una energía de banda prohibida de 3.4 eV. De otra manera, las nanopartículas exhiben dos bandas de absorción, alrededor de 550 nm y 553 nm, asociada a la resonancia de plasmón superficial localizada. La conductividad de las capas de ZnO se encuentra alrededor de 0.03 S/cm, mientras que para las capas de Au - ZnO se reduce en un factor de 2, lo cual puede ser debido a la reducción de los portadores de carga en los granos de ZnO cuando se incrementa barrera de potencial en la frontera de grano.

Otro material que ha sido objeto de estudio es el óxido de níquel (NiO), material que ha sido ampliamente objeto de estudio debido a sus propiedades electrocrómicas. A partir de este material también se ha preparado un nanocomposite que incluye además del óxido metálico, nanopartículas de oro. El nanocomposite Au - NiO se ha obtenido tomando como precursores el acetato de níquel,  $(Ni(CH_3COO)_2)$  y el ácido cloroaúrico  $HAuCl_4$ . Las capas delgadas obtenidas son tratadas térmicamente entre 300°C-700 °C por dos horas en atmósfera de aire, lo cual permite obtener capas de 102 nm, con tamaño de partícula entre 20 - 90 nm dependiendo de la temperatura de tratamiento térmico. Las anteriores capas son caracterizadas mediante técnicas estructurales: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Espectroscopía de Rayos X (XDR); Térmicas: Análisis Termogravimétrico, Análisis Térmico Diferencial; Ópticas: Microscopía de Absorción en el UV - Vis; Eléctricas.

Por último se ha encontrado que tanto las capas de Au - ZnO y Au - NiO presentan propiedades fotocatalíticas. Se analizó la actividad fotocatalítica de las capas de Au - ZnO y Au - NiO utilizando un simulador solar y Naranja de Metilo ( $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ ); un colorante ampliamente utilizado para evaluar la actividad fotocatalítica de capas fotosensibles. El procedimiento consistió en sumergir las capas de ZnO ó Au - ZnO, depositadas sobre sustratos de vidrio en 5 ml de Naranja de Metilo e irradiar con luz visible proveniente del simulador solar. Posteriormente se midió el espectro de transmitancia, el cual permitió representar el espectro de absorción de la

capa en función del tiempo de irradiación. Las nanopartículas incorporadas en las capas fueron determinantes en el comportamiento fotocatalítico de las capas. El efecto de depositar nanopartículas metálicas, principalmente de oro en la superficie de un semiconductor, es que ellas funcionan como co-catalizadores, que promueven la separación del par electrón-hueco. En las partículas modificadas, los electrones fotogenerados son transferidos sobre las nanoislas metálicas mientras que los huecos permanecen en el semiconductor; esto resulta en la aceleración de los procesos cinéticos, debido a un decrecimiento en la velocidad de recombinación del par electrón-hueco.

## Agradecimientos

Después de largos años de trabajo son muchas las personas a las cuales me gustaría agradecer el poder culminar con éxito este proyecto que me planteé realizar hace algún tiempo. En primer lugar me gustaría agradecer a la Universidad de Valencia, a todos los profesores del departamento de física aplicada que han contribuido a la culminación de mi tesis Doctoral, a través de su cátedra y enseñanzas. Me gustaría agradecer a la Generalitat Valenciana y a su programa de Becas Santiago Grisolia, quienes han financiado este trabajo durante los tres primeros años.

A mi director de Tesis Ph.D. Juan Martiez Pastor, por incluirme en su equipo de trabajo y darme la oportunidad de trabajar en el grupo materiales y dispositivos electrónicos del Instituto de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Valencia (ICMUV). Muchas gracias por haber contribuido en mi formación, por todos los conocimientos y discusiones de física que compartimos en los años que duró el Máster y luego el doctorado, primero de forma presencial y luego remota después de mi regreso a Colombia para terminar de escribir; su continuo apoyo y ayuda, permitió que llegásemos a feliz término. Mil gracias por el tiempo, la paciencia y la dedicación en las correcciones del presente documento.

A mi codirector Ph.D. Rafael Abargues López, gracias por enseñarme la síntesis química de los materiales base de esta tesis, el óxido de zinc (ZnO), el óxido de níquel (NiO) y las nanopartículas de oro. Cuando llegué al laboratorio era muy poco lo que conocía de la síntesis química de materiales, pero ahora ya poseo los conocimientos, a partir de los cuales podré seguir avanzando en el estudio de nuevos materiales. Gran parte del enfoque final del trabajo ha sido

gracias a su colaboración y supervisión permanente, son muchas las sugerencias recibidas, sin las cuales no habría sido posible culminar esta tesis. Recuerdo que en un inicio nos planteamos fabricar capas conductoras, pero luego de varios intentos hemos tenido que modificar el enfoque y reorientarlo hacia la fotocatalisis, donde hemos obtenido mejores resultados, ésta fué una importante sugerencia de mi codirector, mil gracias. De igual forma agradezco, el tiempo la paciencia y la dedicación en las correcciones.

A los compañeros de grupo: Pedro Rodrigues Cantó, Sandra Albert y Mariluz Martinez, por el apoyo en la síntesis química de los materiales, además de los momentos compartidos junto a una buena conversación y un buen café. A los demás compañeros de grupo Isaac Suárez, por las explicación en el manejo de equipos para la realización de las medidas ópticas. Guillermo Muñoz, Raul García, por la calidez que me brindaron durante el tiempo que pasé como investigadora en el grupo de materiales y dispositivos optoelectrónicos.

A la empresa Intel - Nanomat y al Prof. José Luis Valdés, por permitirme llevar a cabo mis experimentos dentro de sus instalaciones, no hubiese sido posible la realización del trabajo de no haber contado con todos los equipos disponibles en este laboratorio.

A mis compañeros de despacho, Esteban Pedrueza, Alberto Maulo, Mauro Broton, por su apoyo y amistad.

A mis amigos colombianos: Henry, David y Mauro. Gracias por el apoyo y amistad durante mis primeros años en Valencia. A Ebhe, cómo olvidar tú naturalidad; eres inconfundible, tú autenticidad enamora a cualquier persona. Mil gracias por todos los momentos compartidos.

Me gustaría agradecer especialmente a mi familia, el motor de mi vida; mis padres y hermanos, sin ellos nada de esto tendría sentido. Especialmente a mi madre, el apoyo emocional que siempre tuve en la distancia, la luz que siempre guió mi camino, una sólo palabra suya siempre fué suficiente para querer empezar o culminar cualquier proyecto. Madre sabes que eres importante en mi vida, pero no imaginas cuánto, así que a través de estas letras sabrás que con tú voz me levantaste muchas veces; cuando mi energía se consumía, me recargué con la tuya. Mil

gracias por existir y hacer parte de mi vida.

A mis chicas: Valentina de Romeri, Ana Montaner, Nuria Fuster, Mercedes Miñano. No sé cual sea la mejor palabra para describir el sentimiento de gratitud que siento ante personas e investigadoras tan increíbles que hicieron de mi doctorado algo memorable. Aprendí amar la física, pero antes amaba vivir la vida y aquí en Valencia he podido hacer las dos cosas y ha sido gracias a que tuve la oportunidad de encontrar en mi camino seres tan maravillosos. Fueron innumerables las experiencias que compartimos, desde enero a diciembre cada año siempre tuvimos algo para hacer; entre comidas juntas en el instituto, salidas a cenar los viernes, bailar el fin de semana, caminar por el Turia contándonos la vida y haciendo planes futuros, tomar el sol y jugar volley en la malvarosa, viajar por la Comunidad Valenciana redescubriendo playas y lugares fantásticos para hacer fotos que luego compartiríamos y comentaríamos hasta el cansancio, hacer viajes por España y Europa, etc. Nunca me sentí extranjera durante mi estancia en Valencia y fué gracias al apoyo de mis mis hermanas italo – españolas, de quienes siempre recibí un abrazo, una sonrisa, una palabra de apoyo o simplemente saber que estaban allí, fue suficiente para permanecer motivada en todo momento. La investigación es algo interesante, pero requiere esfuerzo y dedicación, a veces las cosas no salen como esperas y siempre tienes que continuar, es ahí en esos precisos momentos, cuando requieres el apoyo de tús amigos y familia. Mil gracias por todo, soy una persona afortunada, lo he sido y lo seré mientras tenga seres humanos tan especiales junto a mí.

A Iza, por su compañía y apoyo emocional durante la escritura de la tesis. Pasamos largas horas en la biblioteca escribiendo nuestros respectivos documentos, el saber que alguien más estaba en mi misma situación me permitía mantenerme tranquila y enfocada escribiendo. Gracias por tús palabras. -Diana, tienes que amar la tesis, sino te resultará más difícil-.

Gracias Iza, Javi, Juan, Julia; por la maravillosa experiencia de escalada en el Mulhacén y por todos los momentos compartidos en Valencia. Siempre les recordaré de una forma muy especial.

A todos los amigos que he conocido durante toda mi estancia en la ciudad de Valencia. Gracias por la amistad que me brindaron.

En mi regreso a Colombia, a Cami; que me ayudó con los cronogramas de trabajo para terminar de escribir. Además de la linda época de aprendizaje y experiencia de vida en el plano personal. Gracias por todas las barreras que me ayudaste a derribar, todo el cariño y toda la paciencia. Gracias por tu continuo apoyo y amistad en esta parte final del proceso.

Mil gracias a todos.

# CAPÍTULO 1

---

## Introducción General

---

### **1.1. Nanoplasmonica**

La nanociencia y la nanotecnología son dos campos revolucionarios que son impulsados por el deseo de fabricar materiales con nuevas y mejores propiedades que puedan involucrar prácticamente todas las áreas de las ciencias físicas, químicas, biológicas, de la salud y otros campos interdisciplinarios de la ciencia y la ingeniería. Las partículas con tamaños de 1–100 nm se denominan nanopartículas y pueden estar dispersadas en fase gaseosa, líquida, o sólida. Debido a que las nanopartículas exhiben tamaños superiores en comparación a átomos y moléculas individuales, los materiales en el régimen nanométrico muestran comportamientos intermedios entre un sólido microscópico y un sistema atómico o molecular. Hay tres factores

principales que son responsables de estas diferencias: alta relación superficie - volumen [1], efecto cuántico [2] e interacciones electrodinámicas [3].

Las nanopartículas metálicas poseen unas propiedades ópticas, electrónicas, químicas y magnéticas que son diferentes a las del sólido y de los átomos individuales. Las partículas metálicas a escala nanométrica presentan propiedades ópticas de gran valor tecnológico [4]. Así, las disoluciones coloidales de metales nobles tales como; cobre, plata y oro, muestran colores característicos que han recibido considerable atención por parte de investigadores en el campo de los materiales, en un esfuerzo por correlacionar su comportamiento bajo diferentes condiciones microambientales [5]. [6].

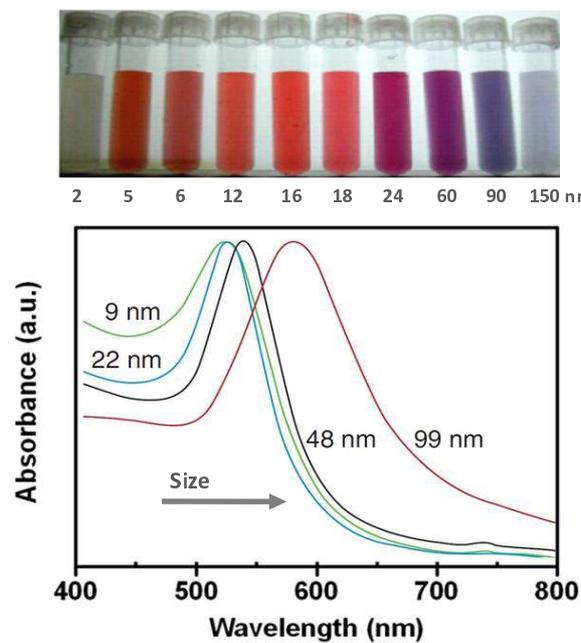


Figura 1.1: Dependencia de la longitud de absorción plasmónica (LSPR) con el tamaño, imagen tomada de [7]

La figura 1.1 muestra la dependencia de la Resonancia de Plasmón superficial Localizado, en inglés Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR), con el tamaño de partícula. Generalmente los metales nobles exhiben una fuerte banda de absorción en la región visible del espectro y esto sin duda es un efecto debido a la presencia de partículas pequeñas. El origen físico de la

absorción de luz por parte de las nanopartículas es una oscilación coherente de los electrones de la banda de conducción, inducida por la interacción con el campo electromagnético. La onda electromagnética superficial puede propagarse a lo largo de la interfaz entre el material conductor y el dieléctrico en un amplio rango de frecuencias [8]. Los modos de oscilación del campo electromagnético se acoplan a las oscilaciones de los electrones de conducción, este efecto está caracterizado por un fuerte aumento del campo electromagnético en la interfaz metal – dieléctrico, mientras el vector de campo eléctrico decae exponencialmente lejos de la superficie (En un rango de nanómetros). En la figura 1.1 se observa el corrimiento del pico de resonancia hacia longitudes de onda menor, a medida que disminuye el tamaño de la nanopartícula [7]. Sin embargo, para nanopartículas más grandes (Aproximadamente 20 nm en el caso de oro) donde la aproximación dipolo ya no es válida, la resonancia LSPR depende explícitamente del tamaño de partícula. La luz ya no puede polarizar las nanopartículas de forma homogénea y como consecuencia, los efectos de retraso del campo electromagnético a través de la nanopartícula pueden causar cambios y ensanchamiento de la LSPR. Los modos de oscilación de orden superior alcanzan su punto máximo a energías más bajas, y por lo tanto, la LSPR se desplaza al rojo con el aumento tamaño de partícula [9, 10]. Los espectros de absorción dependen directamente del tamaño de las nanopartículas, esto se considera un efecto de tamaño extrínseco.

Las investigaciones científicas del oro coloidal fueron iniciadas por Michael Faraday [11]. Faraday reportó la formación de un color rojo oscuro en una solución de oro coloidal por la reducción de una solución acuosa de clorato  $AuCl_4^-$  utilizando fósforo en sulfuro de carbono  $CS_2$  e investigó las propiedades ópticas de capas delgadas preparadas a partir de disoluciones coloidales, observó los cambios de color reversible (azul púrpura - verde) de las capas durante la compresión mecánica. Finalmente concluyó que la variedad de colores que estas disoluciones producían estaba relacionado con el tamaño de las partículas contenidas en ellas. A pesar de las apreciaciones de Faraday de que el color surgía de la interacción de la luz con partículas de diferentes morfologías, la noción de que aquel fenómeno era intrínseco persistió. En 1908,

gustav Mie explicó la aparición del color rojo de nanopartículas en solución [12] resolviendo las ecuaciones de Maxwell [13, 14]. Es preciso recordar que Rayleigh resolvió el problema para una esfera más pequeña que la longitud de onda de la luz, mientras que Mie dió una solución al problema de una esfera de tamaño comparable a la longitud de onda de la luz [15, 16]. Las nanopartículas metálicas, especialmente las de oro, han atraído recientemente una considerable atención por sus múltiples propiedades y aplicaciones tecnológicas [17, 18]. Las propiedades ópticas de las nanopartículas de oro aisladas han sido ampliamente estudiadas. Cuando las partículas de oro son lo suficientemente pequeñas, su color es rojo rubí debido a su fuerte absorción de luz verde en 520 nm. En realidad muchos otros metales muestran este tipo de resonancia espectralmente selectiva, la cual generalmente se encuentra en el visible o en el ultravioleta cercano.

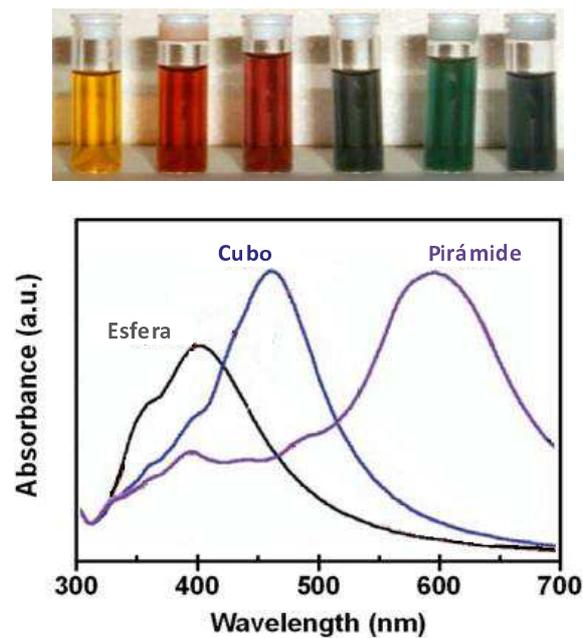


Figura 1.2: Dependencia de la LSPR con la geometría. Las imágenes de microscopio asociadas se muestran más adelante en la figura 1.3; imagen tomada de [19]

La figura 1.2, muestra que la sintonización de la LSPR se logra cambiando características físicas como el tamaño, la forma, tipo (coloidal, 2D y 3D) o composición de las estructuras. Se

han fabricado y analizado los espectros de absorción de distintas nanoestructuras. Esferas [20, 21], nanobarras [22, 23], nanoplacas [24, 25], nanoalambres [26] y nanorice [27]. La posición de la LSPR y la distribución espectral de las intensidades son diferentes para las nanopartículas en diferentes formas, incluso si las características del tamaño de partícula son iguales.

Para muchos metales, tales como, Pb, In, Hg, Sn, and Cd, la longitud de onda de la LSPR, se encuentra en la parte ultravioleta del espectro y las nanopartículas no muestran fuertes efectos de color, además de su fácil oxidación en condiciones ambientales. Por ello, los experimentos LSPR se llevan a cabo generalmente con Cu, Ag y Au. La frecuencia de resonancia LSPR depende fuertemente del tamaño, forma, interacciones interpartícula, propiedad dieléctrica y ambiente local de las nanopartículas [28]. La LSPR está críticamente determinada por cuatro factores: la densidad de electrones, la masa efectiva de los electrones, la forma y el tamaño de la distribución de carga. Un estudio en tiempo real de las propiedades ópticas de un sistema de nanopartículas metálicas necesita tener en cuenta los siguientes parámetros en consideración: presencia de un sustrato, ligando estabilizador y las interacciones electromagnéticas entre las partículas que están lo suficientemente cerca para influenciar las propiedades ópticas del conjunto [29]. Las propiedades electrónicas dependientes del tamaño de partícula (figura 1.1), han motivado un gran número de trabajos que se ocupan de la simulación de propiedades ópticas, preparación y caracterización de una amplia gama de nuevos grupos de partículas [30]. Cuando la dimensión de las nanopartículas se hace menor que la longitud de onda de la luz de excitación, la energía puede ser confinada en pequeñas regiones espaciales a través de la excitación local de la resonancia de plasmón superficial. La mejora del campo en esas regiones, efecto antena, se usa en un amplio rango de aplicaciones incluyendo transporte óptico de energía [31], sensores químicos y biológicos [32, 33], mayor superficie de dispersión Raman [34], microscopía óptica de campo cercano [35] y dispositivos ópticos a nanoescala [36, 37]. Las propiedades intrínsecas de las nanopartículas metálicas se rigen principalmente por su tamaño, forma (figura 1.2), composición, cristalinidad y estructura. En principio uno podría controlar cualquiera de estos

parámetros para sintonizar las propiedades de las nanopartículas.

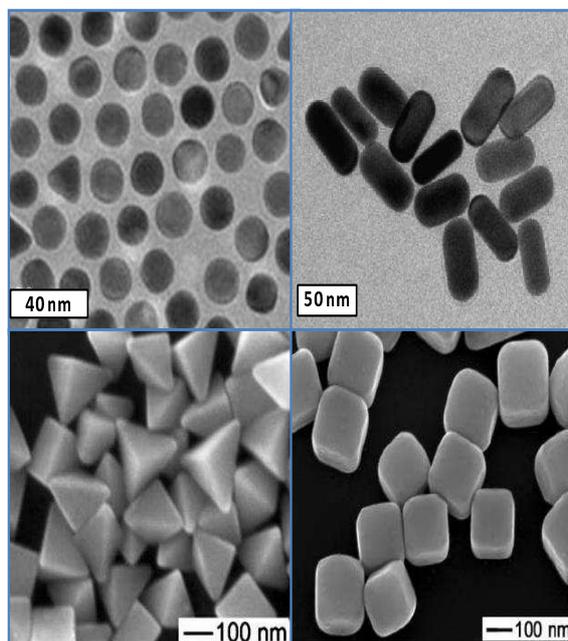


Figura 1.3: Diferentes geometrías de crecimiento que incluyen nanopartículas metálicas y pueden cambiar el espectro de absorción óptica, imagen tomada de [19]

Debido a la simetría esférica y reactividad uniforme de la superficie de las nanopartículas individuales, la síntesis controlada de pequeños grupos de nanopartículas es un reto importante. Cuando las nanopartículas de metal se colocan muy próximas entre sí, el efecto de acoplamiento entre ellas llega a ser muy importante y la teoría de Mie desarrollada para partículas aisladas no reproduce el espectro de absorción óptica. Sin embargo, las teorías de medio efectivo, que se remontan a 1904, predichos por Maxwell - Garnett se han aplicado con éxito para reproducir el comportamiento de la absorbancia óptica de un conjunto de nanopartículas metálicas [38]. El cambio de color que se desprende de la agregación de nanopartículas de oro se ha utilizado comercialmente para proporcionar ensayos bioquímicos sensibles y se ha aplicado en recubrimientos sobre vidrio [39]. Los agregados de partículas generalmente tienen propiedades ópticas variables. Si estas propiedades se controlan, estos agregados de partículas podrían ser utilizados como nuevos pigmentos o como revestimientos espectralmente selectivos para celdas

solares [40].

### 1.1.1. Propiedades Ópticas: Teoría de Mie

La principal suposición de la teoría de Mie es que las partículas y su medio circundante son homogéneos y descriptibles por su mayor función dieléctrica óptica [41]. El límite está definido por la densidad de electrones que se supone tiene una aguda discontinuidad en la superficie de la partícula de radio  $R$ . El tamaño de partícula y las funciones dieléctricas de la partícula y del medio son importantes dentro del modelo. Para relacionar la frecuencia de plasmón dipolar de una partícula metálica con la constante dieléctrica, se tiene en cuenta la interacción de la luz con una partícula esférica mucho más pequeña que la longitud de la onda de la luz ( $2R < \lambda$ ), donde  $R$  es el radio de la partícula. Bajo estas circunstancias, el campo eléctrico de la luz puede ser tomado constante y la interacción se rige por la electrostática en lugar de la electrodinámica. Esto se llama a menudo, aproximación cuasiestática, debido a que la constante dieléctrica de la partícula metálica  $\epsilon$  y del medio circundante  $\epsilon_m$ , determinan una constante dieléctrica efectiva. Si ( $2R > \lambda$ ), los efectos ópticos de la dispersión de la luz deben considerarse, y la aproximación cuasiestática ya no es válida.

#### Respuesta Cuasiestática de Una Nanopartícula Esférica a un Campo Eléctrico

La suposición de una aproximación cuasiestática permite la comprensión de la respuesta óptica de las nanopartículas metálicas a un campo eléctrico. Si el campo eléctrico de la onda incidente se denota por el vector  $E_0$ . Bajo la influencia de un campo eléctrico externo,  $E_0$ , el campo eléctrico dentro de la partícula  $E_i$ , viene dado por:

$$E_i = E_0 \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 3\epsilon_m} \quad (1.1)$$

En esta aproximación, la excitación debida al campo magnético no se considera. El campo eléctrico alrededor de la partícula se puede encontrar resolviendo la ecuación de Laplace,  $\nabla^2\varphi = 0$ . El potencial eléctrico  $\varphi$  y el campo eléctrico  $E_0$  están relacionados mediante  $E_0 = -\nabla\varphi$ . Teniendo en cuenta las dos condiciones de frontera:

- $\varphi$  continua en la superficie de la esfera metálica
- La componente normal del desplazamiento eléctrico  $D$  también continua. Siendo  $D = \epsilon_m E_0$ .

La influencia de un campo electromagnético sobre una nanopartícula metálica esférica causa polarización de las cargas libres en la partícula, así que usando las condiciones de frontera, se puede calcular la polarización de la esfera como un todo. El campo dipolar inducido o momento dipolar que resulta de la polarización de la densidad de electrones presentes en la conducción es  $p = \epsilon_m \alpha E_0$ . La polarizabilidad estática de la esfera  $\alpha$ , puede ser obtenida mediante la solución de la ecuación de Laplace, de donde se extrae que:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (1.2)$$

El valor de  $\epsilon$  para la nanopartícula metálica se obtiene teniendo en cuenta la contribución de su parte real e imaginaria:

$$\epsilon = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = (n + ik)^2 \quad (1.3)$$

$n$  es el índice de refracción y  $k$  está relacionado a la absorción de la luz. Usualmente  $\epsilon_m$  es una constante real en la región visible y es posible encontrar una frecuencia de resonancia. Bajo estas condiciones, la anterior ecuación se convierte en:

$$[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + [\epsilon_2(\omega)]^2 = \textit{minimo} \quad (1.4)$$

La longitud de onda para la resonancia de plasma, es dada por la condición  $\epsilon_1 = -2\epsilon_m$ . La

posición y forma de esta resonancia depende de las características de las funciones dieléctricas de la partícula y del medio que la rodea [42]. Un cambio en el medio dieléctrico en el que están inmersas las nanopartículas afecta a la posición espectral de la LSPR a grandes longitudes de onda [43, 44]. Por tanto, las propiedades de la resonancia dependerán de las propiedades de las partículas y de las propiedades del medio que las rodea, ya que se polarizan mutuamente.

### **Efecto del Tamaño de las Partículas en la Respuesta Óptica**

Las propiedades ópticas de partículas coloidales aisladas y en particular, su dependencia con el tamaño ha sido investigado a través de la teoría de dispersión de Mie [45]. Precisamente, la teoría de Mie es una descripción físico - matemática de la dispersión de la radiación electromagnética a través de partículas esféricas inmersas en un medio continuo [46]. La solución de dispersión de Mie inicia con las ecuaciones de maxwell macroscópicas. Usando una representación compleja del campo eléctrico,  $\vec{E}$ , y el campo magnético  $\vec{H}$ , las ecuaciones de Maxwellll toman la forma:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad \nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (1.5)$$

$$\nabla \times \vec{E} = i\omega\mu\vec{H} \quad \nabla \times \vec{H} = -i\omega\epsilon\vec{E} \quad (1.6)$$

Para la configuración de una onda electromagnética incidente, con dos componentes, el campo eléctrico,  $\vec{E}$ , y el campo  $\vec{H}$ , puede ser descrito por la ecuación de Helmholtz [46, 47] como:

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \quad \nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0 \quad (1.7)$$

$\kappa^2 = \omega^2 \epsilon \mu$ . Siendo  $\kappa$  el número de onda. A partir de las ecuaciones (1.7), mediante una integración adecuada se puede obtener un expresión para los coeficientes de extinción y dispersión de

la luz [47].

$$\sigma_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) [Re(a_n + b_n)] \quad (1.8)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (1.9)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca} \quad (1.10)$$

El parámetro  $x$ , está dado por

$$x = \frac{2\pi R n_m}{\omega} \quad (1.11)$$

Donde  $R$  es el radio de la partícula,  $n_m$  es el índice de refracción del medio y  $\omega$  es la frecuencia de la luz incidente,  $a_n$  y  $b_n$ , son los coeficientes de dispersión. Los efectos del tamaño de las partículas sobre la resonancia resultan de dos mecanismos diferentes dependiendo del rango de tamaño de las partículas. En el límite de  $2R < \lambda$  (donde  $R$  es el radio de partícula y  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz), sólo el término dipolar eléctrico contribuye a la sección transversal de extinción. La teoría de Mie entonces, se reduce a la siguiente expresión:

$$\sigma_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} \epsilon^{3/2} V \frac{\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + [\epsilon_2(\omega)]^2} \quad (1.12)$$

donde  $V = \frac{4}{3}\pi R^3$  es el volumen de la partícula esférica. La condición de resonancia,  $\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_m$  se satisface completamente cuando  $\epsilon_2$  es pequeña o débilmente dependiente de  $\omega$ . El espectro de absorción en el visible de partículas coloidales puede calcularse a partir de la teoría de Mie [12]. La absorbancia,  $A$ , de una solución coloidal que contine  $N$  partículas por unidad de volumen es dada por:

$$A = N \sigma_{abs} \frac{L}{\ln(10)} \quad (1.13)$$

donde  $\sigma_{abs}$  y  $L$ , son la sección transversal y la longitud del camino óptico, respectivamente. Las anteriores ecuaciones han sido extensivamente usadas para explicar el espectro de absorción de nanopartículas metálicas pequeñas. Sin embargo, para nanopartículas más grandes (de tamaño

superior a 20nm en el caso del oro) donde la aproximación dipolar ya no es válida, la resonancia depende explícitamente del tamaño de partícula, ecuaciones (1.8) a (1.11). Cuanto mayores sean las partículas, los modos de orden superior son más importantes porque la luz ya no puede polarizar las nanopartículas homogéneamente. Como consecuencia, los efectos de retardo del campo electromagnético a través de la partícula puede causar un corrimiento y ensanchamiento de la resonancia de plasmón superficial. Estos modos de orden superior aparecen a bajas energías y por tanto la resonancia plasmónica se desplaza al rojo con el incremento del tamaño de partícula (Figura 1.1), lo que se puede considerar como un efecto intrínseco.

Los metales se pueden estudiar como gases de electrones libres si la mayoría de las propiedades ópticas y electrónicas son debidas únicamente a los electrones de conducción. Ejemplos son los metales alcalinos, magnesio, aluminio y en cierta medida también los metales nobles. Estos metales tienen completamente llena la banda de valencia y parcialmente llena la banda de conducción. Su respuesta lineal a una onda electromagnética es descrita por la función dieléctrica  $\epsilon(\omega)$ , así para los metales de electrones libres,  $\epsilon(\omega)$  está gobernada principalmente por las transiciones dentro de la banda de conducción, mientras en otros metales, aparecen contribuciones de transiciones interbanda, debida a bandas que se encuentran por debajo de la banda de conducción. Los metales nobles muestran ambos tipos de transiciones. Los orígenes comunes de estos efectos pueden ser verificados considerando la estructura electrónica de las nanopartículas de oro. Los átomos de metales nobles, Cu, Ag o Au, tienen completamente llena las capas 3d, 4d y 5d y sólo tienen un electrón en las bandas 4s, 5s y 6s, respectivamente. Las transiciones interbanda ocurren dentro de toda la banda de conducción (derivadas principalmente de los orbitales atómicos  $6s^1p$ ). La alta polarizabilidad de los núcleos  $5d^{10}$ , da lugar a un segundo efecto: su intensidad esta dominada por las transiciones interbanda y su ubicación está modificada fuertemente por los núcleos iónicos polarizables  $Au^+$ . La influencia de los electrones, que participan en las transiciones interbanda, originan una contribución adicional compleja a la

susceptibilidad:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi^{IB}(\omega) + \chi^{DS}(\omega) \quad (1.14)$$

El primer paso en la obtención de la dependencia del tamaño para las partículas metálicas es la descomposición de la función dieléctrica en dos términos: una contribución interbanda (IB), que representa la respuesta de los electrones 5d y una contribución de electrones libres (Drude) de la electrodinámica [48]:

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_{1IB}(\omega) + \epsilon_{1D}(\omega) \quad \epsilon_2(\omega) = \epsilon_{2IB}(\omega) + \epsilon_{2D}(\omega) \quad (1.15)$$

Donde

$$\epsilon_{1D}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_0^2} \quad \epsilon_{2D}(\omega) = \frac{\omega_p^2 \omega_0}{\omega(\omega^2 + \omega_0^2)} \quad (1.16)$$

Aquí  $\omega_p$  es la frecuencia de oscilación de plasma de los electrones libres expresada en términos de la densidad de electrones libres (N), la carga del electrón (e) y la masa efectiva (m).

$$\omega_p = \pi N e^2 / m \quad (1.17)$$

Lo cual corresponde energéticamente a 8,89 eV para el oro [49]. El término  $\omega_0$ , que nos determina la anchura de la LSPR, es del orden de centésimas de electronvolts y representa la frecuencia de las colisiones inelásticas (acoplamiento electrón - fonón, defectos e impurezas) de electrones libres dentro del metal. Para introducir los efectos de tamaño, asumimos que la medida de la partícula disminuye la tasa de dispersión en superficie  $\omega_s$  y comienza a exceder en gran medida la tasa de dispersión  $\omega_0$ . La tasa de dispersión se expresa en términos de la velocidad de Fermi: ( $v_F = 1,4 * 10^8 \text{ cm/s}$  para el oro) y radio de partícula [50].

$$\omega_0 = Z v_F / R \quad (1.18)$$

Esta expresión puede ser interpretada como una limitación del camino libre medio de los electrones libres dada por las dimensiones de la partícula. El factor de proporcionalidad,  $Z$ , es del orden de la unidad asumiendo que la dispersión sea isotrópica. Por tanto, la LSPR será más aguda para partículas más grandes que para partículas pequeñas.

## **1.2. Método de la Matriz de Transferencia Aplicado a Películas Delgadas**

Durante mucho tiempo, la variación de las propiedades espectrales de superficies que incluyen recubrimientos ha sido un amplio tema de investigación, por lo que se han propuesto varios modelos basados en formalismos matemáticos específicos según el tipo de componentes físicos y el dominio de aplicación. En el dominio de los recubrimientos delgados, los modelos se basan en múltiples reflexiones de ondas coherentes que generan interferencias en incidencia normal o casi normal [51]. En el caso de medios con dispersión lenta, [52], son necesarios modelos sobre la teoría de transferencia radiativa [53] o en múltiples flujos [54] para tener las orientaciones de la luz dispersada.

Sin embargo, en todas las configuraciones citadas anteriormente donde el medio puede o no ser dispersivo, el enfoque de dos flujos proporciona generalmente buena predicción y las ecuaciones se pueden convertir en ecuaciones vectoriales que implican matrices de transferencia  $2 \times 2$ . Este formalismo matricial es bien conocido en el caso de capas delgadas con incidencia normal de luz coherente modelada por amplitudes complejas de los campos electromagnéticos [55], o capas difusoras iluminadas por flujos de luz no coherentes [56].

### **1.2.1. Propagación de Una Onda a Través de dos Medios**

Si se considera una estructura formada por varias capas delgadas (sustrato de vidrio que contiene un recubrimiento antireflectante en su superficie), las interfaces entre capas son todas

normales a z, y todo es uniforme en las direcciones  $x - y$ . El vector de onda de la luz está en el plano x-z. Teniendo en cuenta que todas las oscilaciones son dadas por cantidades complejas, tendremos que multiplicar cada cantidad por  $\exp(-i\omega t)$  para tener su valor en un determinado tiempo. El campo eléctrico en un punto dado es una superposición de ondas electromagnéticas viajando hacia adelante y hacia atrás.

$$E(r) = E_f^0 e^{ik_f \cdot r} + E_b^0 e^{ik_b \cdot r} \quad (1.19)$$

$k_f$  y  $k_b$ , son los vectores angulares de la ondas que viajan atrás - adelante;  $E_f^0$ ,  $E_b^0$ , son vectores constantes y  $E(r)$  el campo eléctrico complejo en cualquier punto r dado dentro de una cierta capa. La componente y de  $k_f$  y  $k_b$  son cero, porque se supone que el vector de onda está en el plano x-z. La componente x de  $k_f$  y  $k_b$  son siempre reales, porque asumimos que es una onda plana, por lo que la intensidad de la luz es uniforme a lo largo de las direcciones x-y. Sin embargo, la componente z podría ser compleja; representando una onda que es atenuada a medida que viaja a través del medio, debido a la absorción.

El vector de onda está relacionado con el índice de refracción complejo a través de la expresión:

$$k_f = \frac{2\pi\eta}{\lambda_{vac}} (\hat{z}\cos\theta + \hat{x}\sen\theta), k_b = \frac{2\pi\eta}{\lambda_{vac}} (-\hat{z}\cos\theta + \hat{x}\sen\theta) \quad (1.20)$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia respecto a la normal y  $\lambda_{vac}$  la longitud de onda del vacío. Por tanto  $\eta_i \sen\theta$  es siempre real pero,  $\eta_i \cos\theta$  podría no serlo. Lo cual es consistente con la ley de Snell.

$$\eta_i \sen\theta_i = \eta_j \sen\theta_j \quad (1.21)$$

## 1.2.2. Componentes de los Campos $\mathbf{E}$ y $\mathbf{H}$ , Polarización S y P

Hablamos de polarización S y P, cuando  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{H}$  se encuentran a lo largo de la dirección  $\hat{y}$ , respectivamente. No habrá diferencia entre las componentes S y P en la incidencia normal. La amplitud de la reflexión en la incidencia normal cambiará de signo, dependiendo de si es polarización S o P. Para la polarización S, la convención de los signos se basa en la dirección del Campo  $\mathbf{E}$ ; es decir, para dos ondas con  $\mathbf{E}$  paralelo, sus amplitudes tiene el mismo signo. Para la polarización P la convención de signo está basada en la dirección del campo  $\mathbf{H}$ . Lo anterior está de acuerdo con lo expuesto por Steven Byrnes [57] para encontrar los coeficientes de reflexión y transmisión (ver detalles en el enlace.

<http://www.sjbyrnes.com/science-programming.html>.)

### Polarización S

$$k_f = \frac{2\pi\eta}{\lambda_{vac}} (\cos \theta \hat{z} + \sin \theta \hat{x}), k_b = \frac{2\pi\eta}{\lambda_{vac}} (-\cos \theta \hat{z} + \sin \theta \hat{x}) \quad (1.22)$$

$$\mathbf{E}_f = E_f \hat{y}, \mathbf{E}_b = E_b \hat{y} \quad (1.23)$$

$$\mathbf{H}_f \propto \eta E_f (-\cos \theta \hat{x} + \sin \theta \hat{z}), \mathbf{H}_b \propto \eta E_b (\cos \theta \hat{x} + \sin \theta \hat{z}) \quad (1.24)$$

### Polarización P

$$k_f = \frac{2\pi\eta}{\lambda_{vac}} (\cos \theta \hat{z} + \sin \theta \hat{x}), k_b = \frac{2\pi\eta}{\lambda_{vac}} (-\cos \theta \hat{z} + \sin \theta \hat{x}) \quad (1.25)$$

$$\mathbf{E}_f = E_f (-\sin \theta \hat{z} + \cos \theta \hat{x}), \mathbf{E}_b = E_f (-\sin \theta \hat{z} - \cos \theta \hat{x}) \quad (1.26)$$

$$\mathbf{H}_f \propto \eta E_f \hat{y}, \mathbf{H}_b \propto \eta E_b \hat{y} \quad (1.27)$$

### 1.2.3. Amplitudes de Reflexión y Transmisión de una Sola Interfaz

Si se tiene una interfaz entre dos capas 1 y 2, donde la luz entra a través de 1, habría tres amplitudes a considerar: la amplitud incidente a través del medio 1 ( $E_f$ ), la amplitud reflejada hacia el medio 1 ( $E_b$ ) y la amplitud transmitida a través del medio 2 ( $E_f$ ). El cociente de reflexión  $r$  es la razón entre la amplitud reflejada y la incidente y el coeficiente de transmisión  $t$  es la razón entre la amplitud transmitida y la incidente. Para derivar las ecuaciones de Fresnel, tendremos en cuenta que,  $E_f = E_0$ ,  $E_b = rE_0$  en la entrada y  $E_f = tE_0$ ,  $E_b = 0$  en la salida. Después se aplicarán las ecuaciones de contorno para  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{H}$ :  $H_x$ ,  $H_y$ ,  $H_z$ ,  $E_x$ ,  $E_y$  y  $\eta^2 E_y$ , son todas continuas a través de la frontera. Las condiciones de frontera antes mencionadas se refieren al campo total,  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_f + \mathbf{E}_b$  y  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_f + \mathbf{H}_b$ . El criterio de que  $B_z$  y  $D_z$  son continuos a través de la frontera, ha sido expresado en términos  $H_z$  y  $E_z$ , usando  $\mu = \mu_0$  y  $\epsilon = \eta^2 \epsilon_0$ .

$$r_s = \frac{\eta_1 \cos \theta_1 - \eta_2 \cos \theta_2}{\eta_1 \cos \theta_1 + \eta_2 \cos \theta_2}, r_p = \frac{\eta_2 \cos \theta_1 - \eta_1 \cos \theta_2}{\eta_2 \cos \theta_1 + \eta_1 \cos \theta_2} \quad (1.28)$$

$$t_s = \frac{2\eta_1 \cos \theta_1}{\eta_1 \cos \theta_1 + \eta_2 \cos \theta_2}, t_p = \frac{2\eta_1 \cos \theta_1}{\eta_2 \cos \theta_1 + \eta_1 \cos \theta_2} \quad (1.29)$$

### Ondas Procedentes de Ambos Lados

Una ligera extensión es tener las ondas que llegan de dos lados de la interfaz a la vez. En la interfaz tendríamos las amplitudes  $E_{f1}, E_{b1}, E_{f2}, E_{b2}$  viajando hacia adelante y hacia atrás, tanto en el medio 1 como en el medio 2. Las cuales estarían relacionadas por:

$$E_{b1} = E_{f1}r_{12} + E_{b2}t_{21}, E_{f2} = E_{f1}t_{12} + E_{b2}r_{21}, \quad (1.30)$$

donde  $t_{ab}$  y  $r_{ab}$  son las amplitudes de transmisión y reflexión que va de la capa a hasta la capa b. Cada una de las ondas que salen de la capa es una superposición de la amplitud reflejada de una de las ondas incidentes, más la amplitud transmitida de la onda incidente. Podrían usarse las condiciones de frontera sobre los campos eléctrico y magnético, para completar el forma-

lismo o simplemente notar que hay dos situaciones que satisfacen las condiciones de frontera.  $(E_{f1}, E_{b1}, E_{f2}, E_{b2}) = (1, r_{12}, t_{12}, 0)$  y  $(1, t_{21}, r_{21}, t_{21}0)$ . Las dos relaciones satisfacen la ecuación 1.30.

### 1.2.4. Multicapas Delgadas

#### Amplitudes Complejas para la Reflexión y la Transmisión

Tenemos  $N$  materiales, numerados  $0, 1, \dots, N - 1$ , donde el primero corresponde ("0") y las últimas  $N - 1$  son capas semi - infinitas. La luz con amplitud 1 está en la capa 0, dirigiéndose hacia la capa 1, figura 1.4. En la interfaz entre las (" $n - 1$ ") primeras y  $n$  - ésima capas, si se define  $v_n$  como la amplitud de la onda en el lado  $n$ -ésimo viajando hacia delante (alejándose de la frontera entre las capas) y  $w_n$ , la amplitud de onda en el lado  $n$ -ésimo viajando hacia atrás (hacia la frontera), fig. 1.4.  $(v_0, w_0)$  son indefinidas, mientras  $v_{N-1} = t$  y  $w_{N-1} = 0$ .

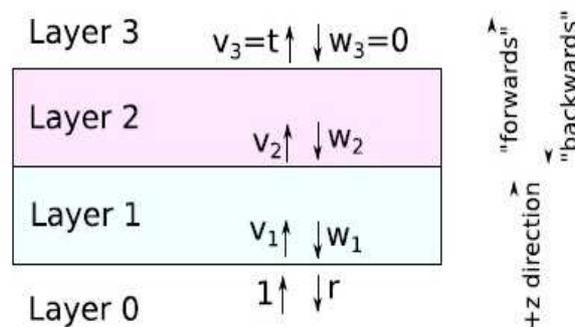


Figura 1.4: Dos capas finitas entre dos capas semi-infinitas. Imagen tomada de [57]

$\delta_n$ , será el espesor de la capa  $\eta$  y  $\kappa_z$  el vector de onda que viaja adelante de la capa  $\eta$ . Es decir que  $\delta_n$ , caracteriza la fase de la onda que pasa a través de la capa  $\eta$ .  $\kappa_z$  is complejo, también la absorción de la capa. La ecuación (1.30) puede reescribirse como:

$$v_{n+1} = (v_n e^{i\delta_n}) t_{n,n+1} + \omega_{n+1} r_{n+1,n} \quad (1.31)$$

$$\omega_n e^{-i\delta_n} = \omega_{n+1} t_{n+1,n} + (v_n e^{i\delta_n}) r_{n,n+1} \quad (1.32)$$

Donde  $r_{ab}$  y  $t_{ab}$ , son la reflexión y la transmisión de luz pasando a través de la capa a hacia la capa b. Usando las identidades  $r_{ab} = -r_{ba}$  y  $t_{ab}t_{ba} - r_{ab}r_{ba} = 1$  (de acuerdo con la ecuación (1.30)), las anteriores relaciones pueden transformarse en:

$$\begin{pmatrix} v_n \\ \omega_n \end{pmatrix} = M_n \begin{pmatrix} v_{n+1} \\ \omega_{n+1} \end{pmatrix} \quad (1.33)$$

para  $n=1, \dots, N-2$ , donde

$$M_n \equiv \begin{pmatrix} e^{-i\delta_n} & 0 \\ 0 & e^{i\delta_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & r_{n,n+1} \\ r_{n,n+1} & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{t_{n,n+1}} \quad (1.34)$$

La matriz que relaciona las ondas que entran en la estructura con las ondas que salen puede ser descrita:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} = \tilde{M} \begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.35)$$

$\tilde{M}$  es dada por:

$$\tilde{M} = \frac{1}{t_0, 1} \begin{pmatrix} 1 & r_{0,1} \\ r_{0,1} & 1 \end{pmatrix} M_1 M_2 \dots M_{N-1} \quad (1.36)$$

Combinando estas dos ecuaciones, r y t pueden ser escritas en términos de las cuatro entradas de la matriz  $\tilde{M}$ .

$$\begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{M}_{00} & \tilde{M}_{01} \\ \tilde{M}_{10} & \tilde{M}_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.37)$$

Ahora, es posible calcular  $r$  y  $t$  para un arreglo arbitrario de multicapas delgadas.

### 1.2.5. Intensidad Transmitida (T) e Intensidad Reflejada (R)

$T$  es la fracción de potencia transmitida y  $t = E_f/E_0$ , es la amplitud de transmisión. [58].

$$R = |t^2|.$$

**polarización s**

$$T = |t^2| \frac{\text{Re} [\eta \cos \theta]}{\text{Re} [\eta_0 \cos \theta_0]} \quad (1.38)$$

**polarización p**

$$T = |t^2| \frac{\text{Re} [\eta \cos \theta^*]}{\text{Re} [\eta_0 \cos \theta_0^*]} \quad (1.39)$$

### 1.2.6. Espesor de Capas a Partir de la Matriz de Transferencia

El método de la matriz de transferencia descrito anteriormente; aplicado a ondas electromagnéticas planas monocromáticas; incidentes sobre una capa delgada homogénea e isotrópica; entre dos medios transparentes semi-infinitos, permite calcular los porcentajes de luz reflejada, absorbida y transmitida a través de una estructura plana con múltiples capas. Cada capa debe tener un índice complejo bien definido de refracción, aunque puede variar con la longitud de onda.

Con los coeficientes de Fresnel se obtienen las amplitudes relativas de las ondas reflejadas y transmitidas en la interfaz entre los dos medios. Se utiliza el método planteado por Steven Byrnes [57] para encontrar los coeficientes de reflexión y transmisión (ver detalles en el enlace. <http://www.sjbyrnes.com/science-programming.html>). Estos coeficientes dependen exclusivamente de las propiedades del medio y además pueden ser complejos. Se supone una

sóla capa delgada al estilo cavidad Fabry-Perot. Para el análisis de la capa delgada como elemento óptico el modelo supone suma de transmisiones y reflexiones cuando hay incidencia de izquierda a derecha, donde se toman sucesivas transmisiones por un lado y las sucesivas reflexiones por otro lado, como la suma de todos los campos de transmisión y la suma de todos los campos de reflexión.

Para realizar los ajustes de transmitancia y reflectividad en una capa 0,7 M ZnO (capa delgada de óxido de Zinc para una concentración dada que se verá en el capítulo 3), utilizando la matriz de transferencia (figura 1.5), fué necesario evaluar el valor del índice de refracción punto a punto manteniendo un valor de espesor constante. En la figura 1.5(a) se representa la intensidad transmitida de una sóla capa que tiene índice de refracción dependiente de la longitud de onda, con aire en ambos lados de la capa e incidencia de luz normal. De igual manera se ha obtenido la intensidad reflejada en función de la longitud de onda, figura 1.5(b).

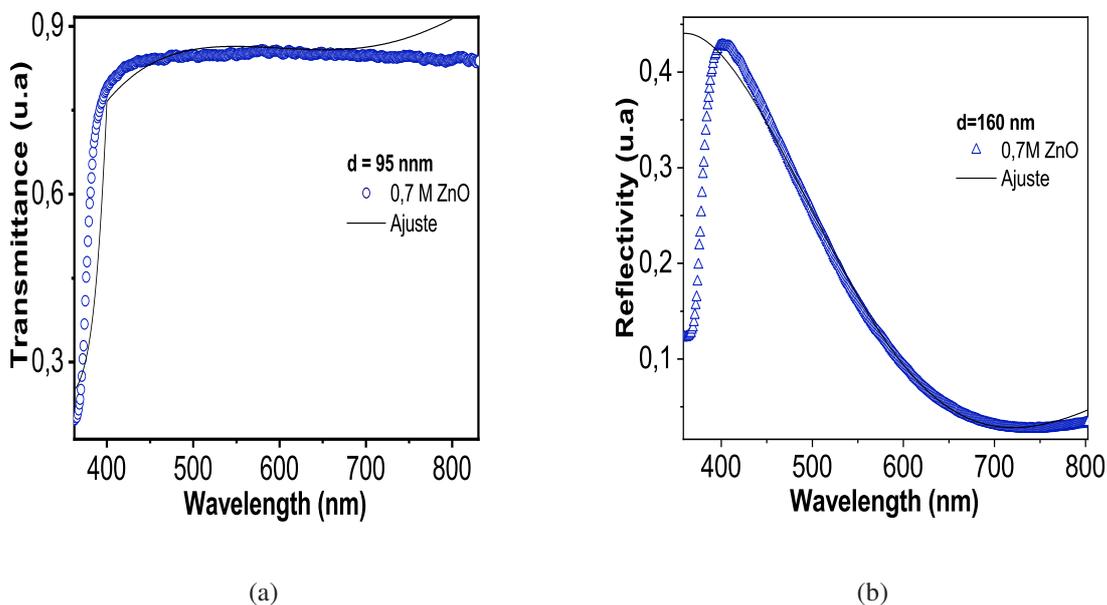


Figura 1.5: Espectros de transmitancia, figura 1.5(a) y reflectividad, figura 1.5(b), con sus respectivos ajustes mediante la matriz de transferencia.

Los valores de índice de refracción que se utilizan en los espectros de transmitancia y re-

flectividad, se mostrarán en el capítulo 3, tabla 3.5. De esta manera, con la ayuda del formalismo de la matriz de transferencia y las medidas experimentales de transmitancia y reflectividad podemos estimar el espesor de las capas ZnO.

Esta aproximación no es precisa, porque no tiene en cuenta la absorbancia del vidrio (principalmente en el dominio espectral UV), ni la transmitancia de la interfaz trasera vidrio - aire (produciendo así una ligera sobreestimación de la transmitancia global de las muestras). También es crucial considerar el hecho de que la luz es coherente sólo en la capa delgada y no en el sustrato de vidrio. Teniendo en cuenta que la luz permanece coherente en toda la muestra, se predecirían oscilaciones espectrales debidas a interferencias en el sustrato de vidrio que no se observan en el dominio espectral visible y apenas perceptible en el infrarrojo (1500-1700 nm), debido a la coherencia parcial de la luz en este dominio espectral [57].

## **1.3. Fotocatálisis**

### **1.3.1. Fundamentos de la Fotocatálisis**

El proceso fotocatalítico se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y un medio (líquido o gaseoso). En esta interfaz hay una densidad de carga diferente a la del seno de ambas fases en volumen, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfaz semiconductor - medio, tiene la característica de que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado del medio como del lado del semiconductor. Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos metálicos (generalmente óxidos). El solapamiento de los orbitales atómicos extendido por toda la red da lugar a una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos (Figura 1.6). Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos; cada uno de estos intervalos es una banda de energía prohibida ( $E_g$ ) o Band Gap.

Para la fotocatalisis y para la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan la banda de energía prohibida son: la banda de menor energía, ocupada por electrones o banda de valencia (HOMO) y la banda de mayor energía, que se encuentra vacía y que contendrá los electrones excitados; llamada banda de conducción (LUMO).

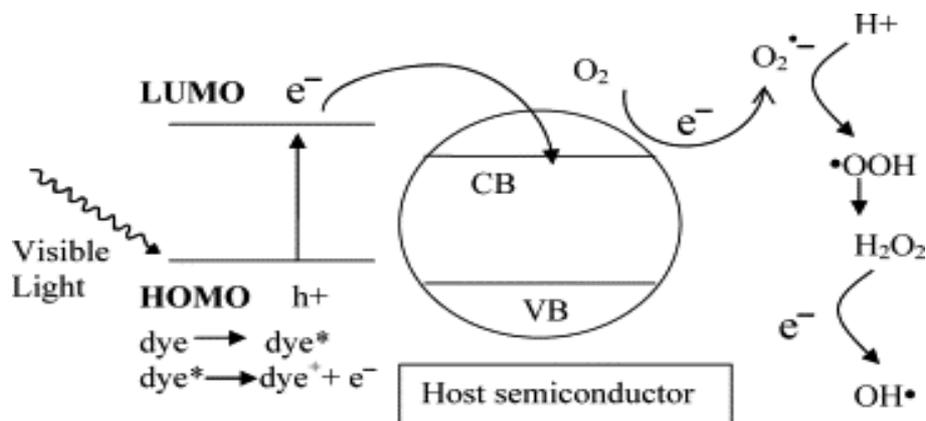


Figura 1.6: Niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (en inglés, highest occupied molecular orbital, HOMO y lowest unoccupied molecular orbital, LUMO).

En el estado fundamental y a la temperatura  $0^\circ K$ , los electrones ocupan estados electrónicos (dos electrones con spin opuesto por cada estado) hasta un determinado valor de energía denominada Energía de Fermi, ( $E_F$ ), quedando los estados con energía mayor a la  $E_F$  desocupados. La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros, el nivel de la Energía de Fermi,  $E_F$ , cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, éste cae en la banda de energía prohibida ( $E_g$ ). La diferencia entre un semiconductor y un aislante viene determinada por el ancho de la banda de energía prohibida,  $E_g$ . Para los semiconductores, el valor de  $E_g$  es suficientemente pequeño como para excitar (térmicamente o con luz) los electrones que pasan de la banda de valencia a la de conducción.

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. En los metales estos portadores son los electrones en la banda de conducción, mientras que en los semiconductores los portadores son los electrones de la banda de conduc-

ción y los huecos de la banda de valencia. Los electrones ( $e^-$ ) y los huecos ( $h^+$ ) tienen cargas opuestas y por lo tanto, son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico.

En la Figura 1.7 se ilustra el proceso fotocatalítico sobre un semiconductor rodeado de un contaminante. Cuando es iluminado con fotones de energía igual o superior a la Energía del Gap ( $E_g$ ), se produce una absorción de dichos fotones y en consecuencia, tiene lugar un desplazamiento de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando en ésta huecos libres con carga positiva. De esta manera, se generan los pares electrón - hueco, los cuales emigran por el sólido llegándose a recombinar si se encuentran. Estos pares electrón - hueco sirven como agentes reductores u oxidantes al encontrarse con grupos superficiales o moléculas absorbidas sobre la superficie del semiconductor. El proceso fotocatalítico implica por lo menos una reacción de oxidación y una reducción, y por ello es necesaria la presencia de una especie oxidante, así como de una reductora. La carga positiva  $h^+$  generada en la banda de valencia podrá intervenir en procesos de oxidación, mientras la carga negativa resultante en la banda de conducción  $e^-$  participará en procesos de reducción.

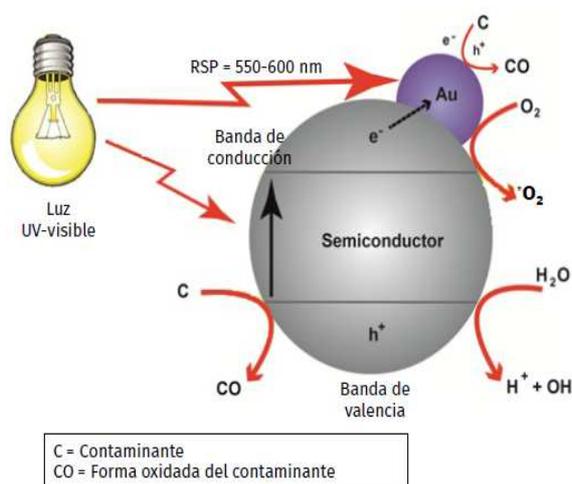
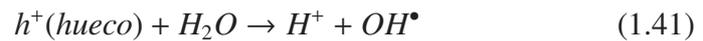


Figura 1.7: Proceso fotocatalítico en un semiconductor

Los huecos fotogenerados pueden oxidar al contaminante (orgánico, típicamente) por con-

tacto directo con la superficie del catalizador, o también pueden oxidar al contaminante a través de la generación de radicales hidroxilo mediante la interacción del hueco con una molécula de agua o con el anión  $OH^-$ . De esta manera, se puede hablar de una oxidación directa o indirecta.



En cuanto a la especie que se reducirá será por lo general el oxígeno disuelto en el agua. No obstante toda especie cuyo potencial de reducción se encuentre entre - 2.9 y 3.0 eV ( $pH = 0$ ) será susceptible de ser reducida. La fotocatalisis puede ser empleada también para la recuperación de metales disueltos en agua, a través de sus correspondientes iones. Tales como: ( $Ag^+$ ) ó  $Hg^{2+}$  a través de la fotoreducción.

### 1.3.2. Procesos de Recombinación

Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse hacia la superficie, al igual que sucede con los huecos presentes en la banda de valencia. En la 1.8 se observa como las reacciones de oxidación y reducción se producen dentro del semiconductor. En el proceso catalítico los pares electrón – hueco ( $h^+, e^-$ ) deben migrar hacia la superficie y reaccionar con las especies absorbidas allí, siguiendo diferentes caminos. En el transcurso de su tiempo de vida, los pares que no logren reaccionar, seguirán un proceso de recombinación recombinación radiativa o de disipación de energía en forma de calor, lo cual puede ocurrir tanto en la superficie como en el seno del semiconductor ( $TiO_2$  en la Figura 1.8). La recombinación es un proceso perjudicial para la fotocatalisis dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies absorbidas en la superficie del semiconductor.

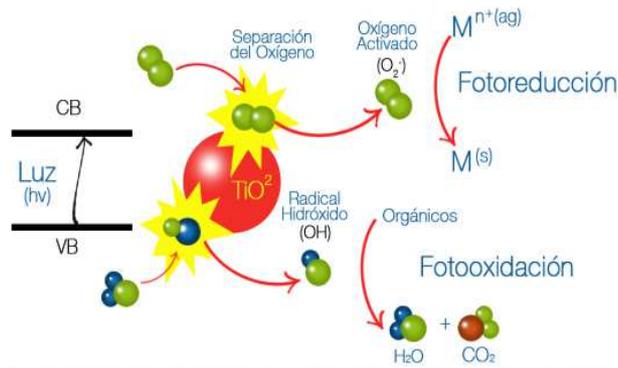
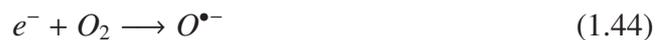


Figura 1.8: Proceso que ocurre en la interfaz semiconductor electrolito bajo iluminación

La captura de un electrón por parte de una especie A, genera un anión radical  $A^{\bullet-}$ , mientras que la captura de un hueco por parte de una especie D, genera un catión radical  $D^{\bullet+}$ . Estos iones radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otras especies e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia el interior del medio de reacción. Los electrones generados reaccionan generalmente con el oxígeno, dado que el proceso fotocatalítico se lleva a cabo en ambientes aerobios, aunque se pueden agregar otras especies para favorecer la reacción, como peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$ , y con esto la eficiencia global, según estos procesos:



La recombinación radiativa del electrón - hueco puede quedar inhibida por la presencia de oxígeno, que rescata los electrones para formar especies superóxido  $O_2^{\bullet-}$ , que posteriormente pueden dar lugar a la forma protonada; el radical hidropéroxido  $H_2O^{\bullet}$ . Para conseguir una conversión fotoquímica efectiva es necesario retrasar la recombinación del par electrón - hueco ( $h^+$ ,  $e^-$ ). Para ello hay que capturar el electrón, el hueco o ambos antes de su recombinación. Un proceso de captura de portadores tan rápido sólo tendrá lugar si las especies encargadas de ello se encuentran absorbidas previamente sobre la superficie del catalizador a la llegada del fotón

al semiconductor. Debido a la rápida recombinación radiativa (del orden del ns en el caso de semiconductores de gap directo) entre los electrones y los huecos fotogenerados, el  $TiO_2$  tiene el inconveniente de un bajo rendimiento cuántico (números de procesos que tienen lugar por fotón absorbido) que es normalmente inferior al 0.05 %. Este hecho causa un desaprovechamiento de la luz irradiada sobre el semiconductor. En la actualidad los esfuerzos se orientan a mejorar de la eficiencia de procesos de separación de carga, con el fin de disminuir el tiempo de recombinación del par electrón – hueco.

### **1.3.3. Parámetros que Influyen en el Proceso Fotocatalítico**

En el proceso de oxidación - reducción fotocatalizado influyen un gran número de procesos que resultan importantes en la eficiencia global del proceso. A continuación, de forma resumida, se enumeran algunos de esos procesos y parámetros:

- Flujo de fotones absorbidos. La cinética del proceso fotocatalítico se ve influenciada por la concentración de cargas en el semiconductor, que dependerá del flujo de fotones absorbidos por el fotocatalizador. Este flujo de fotones dependerá de múltiples factores, entre ellos la fuente de la radiación, la geometría del sistema y las características ópticas del medio de reacción.
- El pH es un factor a tener en cuenta, ya que condiciona las propiedades de la superficie del catalizador, el tamaño y las formas de los compuestos a degradar y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador.
- Características del catalizador. En general entre las características que más favorecen la eficiencia de un fotocatalizador se encuentran: gran área superficial, distribución homogénea del tamaño de partícula, forma esférica de partícula, presencia de porosidad, estructura cristalina.

- Intensidad de la radiación
- Diseño del reactor. Factores como la óptica, la geometría, distribución de la luz y tipo de flujo van a influir en el rendimiento final del proceso.
- Naturaleza y concentración del contaminante. Una de las relaciones más usadas para describir el proceso de fotocatalisis es la de Langmuir - Hinshelwood [59].

$$r = -\frac{dC}{dt} = -k\theta = -\frac{kKC}{1 + KC} \quad (1.46)$$

Donde  $dC/dt$  es la velocidad de mineralización,  $k$  es la constante cinética,  $K$  es la constante de absorción y  $C$  es la concentración del contaminante. Esta ecuación describe un proceso que involucra una reacción superficial lenta y un pre-equilibrio de absorción.

- Aditivos. Determinadas sustancias mejoran la eficiencia de la reacción fotocatalítica inhibiendo o acelerando el proceso de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos o fosfatos participan inhibiendo el proceso, otros como nitratos y percloratos tienen muy poca influencia en la velocidad de la degradación. La inhibición se relaciona con la absorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la absorción del contaminante, especialmente cuando favorezcan la recombinación de pares electrón - hueco ( $h^+$ ,  $e^-$ ). Los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante ya que favorecen la reacción de oxidación responsable de la captura de electrones. En este sentido, cuanto más eficaz sea la acción del agente oxidante en la captura de electrones, mayor será la velocidad del proceso. El oxígeno es el agente oxidante más utilizado, además de su bajo costo, no compite con el sustrato en el proceso de absorción. Se ha demostrado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene. Después del oxígeno el agente oxidante más utilizado es el peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$ , el cual es capaz de

reaccionar tanto con electrones como con huecos y generar en ambos procesos radicales  $OH^\bullet$ . Además es capaz de oxidar a algunos compuestos intermedios formados, aportando  $OH^\bullet$  adicionales. El peróxido de hidrógeno se usa en procesos de fotoexcitación homogénea con radiación UV para longitudes entre 209 - 320 nm.

## 1.4. Semiconductores Para Fotocatálisis

Algunos de los semiconductores más ampliamente utilizados como fotocatalizadores son los óxidos de titanio ( $TiO_2$ ), wolframio ( $WO_3$ ), vanadio ( $V_2O_5$ ) y zinc (ZnO), el sulfuro de zinc (ZnS) y el seleniuro de cadmio (CdSe), entre otros.

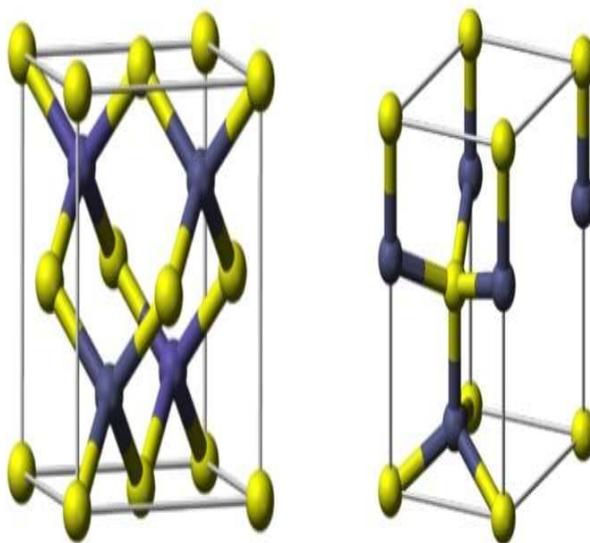


Figura 1.9: Diferentes estructuras cristalinas de crecimiento del ZnO, blenda y wurtzita.

En este trabajo será objeto de estudio el ZnO y el NiO, además de la formación de nanopartículas metálicas en el seno de ambos óxidos. El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor ampliamente utilizado en fotocatalisis, al igual que el óxido de titanio, pues presentan una banda de energía prohibida grande. El valor de  $E_g$  para el óxido de zinc es de 3.2 – 3.37 eV [60].

Aunque las energías del Gap para el ( $TiO_2$ ) y el ZnO son similares, la diferencia en cuanto a morfología, interacciones en la superficie y la dinámica en la transferencia de carga puede influir de forma determinante en la velocidad de la reacción fotocatalizada [61, 62].

El ZnO puede cristalizar de varias formas, la más estable y abundante es la estructura tipo Wurtzita (empaquetamiento hexagonal compacto donde  $O^{-2}$  forma la celda y el  $Zn^{+2}$  ocupa la mitad de los huecos), aunque también puede cristalizar en la forma tipo Blenda (empaquetamiento cúbico compacto donde  $O^{-2}$  forma la celda y el  $Zn^{+2}$  ocupa la mitad de los huecos tetraédricos). En la Figura 1.9 se puede ver la celda unidad de cada una de las estructuras cristalinas del ZnO. Entre las ventajas que presenta el ZnO podríamos citar; su bajo costo, es químicamente inerte y posee una alta estabilidad química y mecánica. Desde el punto de vista negativo, el principal inconveniente que podría presentar el uso del ZnO como fotocatalizador sería una elevada velocidad de recombinación electrón – hueco.

La velocidad de recombinación depende del tamaño de partícula y del medio de reacción. Por lo que respecta al tamaño de partícula del ZnO, una disminución de éste conlleva un aumento en la velocidad de recombinación electrón – hueco que compensa, en cierta medida, el posible incremento en la actividad fotocatalítica como consecuencia del aumento en la superficie específica correspondiente a menores tamaños de partículas [63]. Por otro lado, en medios acuosos, el ZnO muestra una rápida velocidad de recombinación del par electrón – hueco y consecuentemente, un bajo rendimiento cuántico [64–67]. El efecto cuántico se utiliza para cambiar el ancho de la banda prohibida de los materiales semiconductores ajustando el tamaño de partícula [68], la deposición de metales [69] en la superficie del semiconductor puede capturar y transferir rápidamente electrones excitados e inhibir la recombinación del portador. Los iones metálicos [70, 71] introducen defectos de red que afectan la recombinación del par electrón-hueco y mejora eficazmente la eficiencia cuántica.

Al igual que el ZnO, el NiO, también presenta propiedades fotocatalíticas. El óxido de níquel no - estequiométrico es un buen semiconductor tipo p debido a los defectos en su estructura;

esta característica es fuertemente dependiente del tamaño de partícula por lo que es preciso mantener bajo control este parámetro durante la síntesis y lograr un régimen nanométrico. Se tiene la hipótesis de que los óxidos de níquel nanoestructurados calcinados a baja temperatura (300 - 400°C) contienen oxígeno no estequiométrico, lo que da lugar a que estos materiales posean mayor cantidad de pares iónicos (efecto del dopante) originando que se tenga una mayor actividad hacia la reacción de descomposición de  $H_2O_2$ .

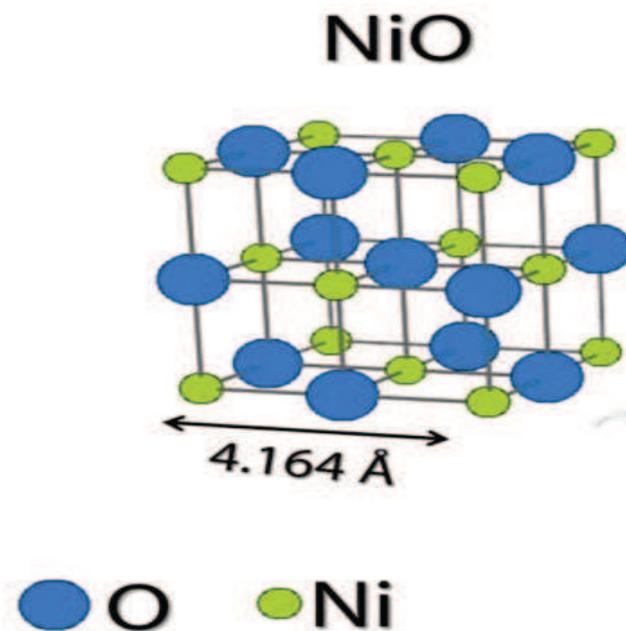


Figura 1.10: Estructura tipo NaCl (cúbica) del NiO

El óxido de níquel (NiO) es un semiconductor atractivo, porque sus propiedades son muy útiles para diversas aplicaciones fotocatalíticas, de baterías, aplicaciones electrocrómicas y de detección química [72]. También se utiliza como catalizador y para capas antiferromagnéticas en componentes estructurales livianos en la industria aeroespacial, en filtros ópticos activos, en materiales de cátodo para baterías alcalinas y materiales para sensores de gas o temperatura, como sensores de CO, sensores de H y sensores de formaldehído. [73, 74].

El NiO adopta la estructura del NaCl con posiciones octaédricas de  $Ni^{2+}$  y  $O^{2-}$ , figura 1.10. Esta estructura conceptualmente simple se conoce como sistema cúbico. Al igual que mu-

chos otros óxidos metálicos binarios, el NiO a menudo es no estequiométrico, lo que significa que la proporción Ni:O se desvía de 1:1. En el óxido de níquel, esta no estequiometría viene acompañada de un cambio de color, siendo el NiO estequiométricamente correcto verde y el no estequiométrico, negro. El NiO puede prepararse usando distintos métodos. Al calentarse por encima de 400°C, el polvo de níquel reacciona con oxígeno para dar NiO. También se produce a través de la pirólisis de compuestos de níquel(II) como el hidróxido, el nitrato o el carbonato, lo que lleva a un polvo verde claro. La síntesis elemental calentando el metal en oxígeno lleva a polvos entre grises y negros, lo que indica no estequiometría. Nuestro método de síntesis se detallará en el capítulo 2.

### **Composite/Nanocomposite Metal-Semiconductor Para Catálisis**

Previamente se ha mostrado que existen algunos problemas inherentes a los semiconductores fotocatalizadores, los cuales se pueden aliviar mediante la incorporación de nanopartículas de Co, Au y Ag en óxidos metálicos [75–77]. El papel de los co - catalizadores (nanopartículas metálicas) es llevar a cabo la función catalítica, proporcionando sitios químicamente activos donde se originan las transformaciones químicas pertinentes que producen barreras de activación más bajas en el semiconductor. Además, las nanopartículas catalizadoras actúan para extender el tiempo de vida de los portadores de carga, mediante la mejora de las tasas de separación electrón - hueco en la interfaz semiconductor/co – catalizador [61, 78–80]. La principal consecuencia de esto es que muchos portadores de carga se generan lejos de la superficie reactiva y se recombinan antes de participar en las reacciones fotocatalíticas. Se ha reconocido que estos problemas pueden reducirse en parte mediante la formulación de fotocatalizadores compuestos de nanoestructuras metálicas con fuerte resonancia de plasmón incrustadas en matrices semiconductoras.

## **Resonancia de Plasmón Superficial Localizada (LSPR) en Catálisis**

Una característica única de fotocatalizadores compuestos que contienen semiconductores y nanoestructuras plasmónicas, es que las nanoestructuras plasmónicas interactúan con la luz a través de una excitación de LSPR. En diversos trabajos se ha mostrado que la LSPR es determinante para la mejora de la velocidad en las reacciones [81, 82]. Se obtuvieron conclusiones idénticas en estudios en los cuales la longitud de onda se modulaba mediante la manipulación de la composición, forma y tamaño de las nanoestructuras plasmónicas. Estos estudios demostraron de forma concluyente que existe una relación positiva entre la intensidad de la LSPR y las tasas de reacciones fotocatalíticas al transferir energía al semiconductor, acompañado de un aumento de la concentración de portadores de carga superficiales que participan en las transformaciones fotocatalíticas.

## **Inyección de Portadores de Carga del Metal al Semiconductor Mediada por la LSPR**

En uno de estos mecanismos los portadores de carga se inyectan directamente desde las nanoestructuras metálicas dentro del semiconductor [77, 81–83]. El mecanismo de inyección de carga es análogo a la sensibilización, donde la molécula de colorante, anclado a un semiconductor, actúa para absorber la luz y permitir la transferencia de portadores de carga al semiconductor. Las nanopartículas metálicas actúan como un colorante sensibilizador, ayudan a la absorción de fotones resonantes y a transferir electrones a la superficie catalíticamente activa, formada durante el proceso de excitación de la LSPR. Las nanoestructuras plasmónicas de metales nobles se caracterizan por una excelente movilidad de portadores y una alta sección transversal de absorción. Además de la capacidad de sintonizar la longitud onda de la LSPR cambiando el tamaño o la forma de la nanoestructura. En los composite metal-semiconductor, los centros de fotoreacción pueden tener lugar en la interfaz TPB, (Triple Phase Boundary), metal / semiconductor / líquido. Es importante tener en cuenta que la mayoría de los semiconductores de interés para la electrólisis del agua o rotura de las moléculas del agua (water

splitting), se caracterizan por sus bandas de valencia entre 2.0 y 3.5 V. Para nanopartículas de metales nobles, la energía de la LSPR se sitúa entre 1.0 y 4.0 eV con respecto al nivel de Fermi del metal. Debido a esta alineación de los estados electrónicos, en general los sistemas plasmón – metal / semiconductor permiten la transferencia de electrones del metal al semiconductor. Vale la pena mencionar que algunos trabajos sugieren que los huecos capturados en partículas plasmónicas muy pequeñas tienen la energía suficiente para ser transferidos al oxígeno.

## Bibliografía

- [1] Sujit Kumar Ghosh, Anjali Pal, Sudip Nath, Subrata Kundu, Sudipa Panigrahi, and Tarasankar Pal. Dimerization of eosin on nanostructured gold surfaces: size regime dependence of the small metallic particles. *Chemical physics letters*, 412(1):5–11, 2005.
- [2] Ryogo Kubo. Electronic properties of metallic fine particles. i. *Journal of the Physical Society of Japan*, 17(6):975–986, 1962.
- [3] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley: New York., 1975.
- [4] Harry A Atwater. The promise of plasmonics. *Scientific American*, 296(4):56–62, 2007.
- [5] M. D. Malinsky, K. L. Kelly, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne. Nanosphere lithography: Effect of plasmon resonance spectrum of silver nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.*, 105:5599– 5611, 2001.
- [6] William L Barnes, Alain Dereux, and Thomas W Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 424(6950):824–830, 2003.
- [7] Sujit Kumar Ghosh and Tarasankar Pal. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications. *Chem. Rev.*, 107:4797–4862, 2007.
- [8] R. Collin. *Field Theory of Guided Waves*. 2nd ed.; Wiley: New York., 1990.
- [9] G. C. Papavassiliou. Optical properties of small inorganic and organic metal particles. *Progress in Solid State Chemistry*, 12:185–271, 1979.
- [10] Paul Mulvaney. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles. *Langmuir*, 12:788–800, 1996.

- [11] M. Faraday. Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philos. Trans. R. Soc. London.*, 147:145, 1857.
- [12] G. Mie. Mie theory. *Ann. Phys.*, 25:377, 1908.
- [13] M. Kerker. *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*. Academic Press: New York., 1969.
- [14] L. Andrew Lyon, Stephan J. Stranick, Christine Dolan Keating, and Peter C. Searson, editors. *Anisotropic Nanoparticles Synthesis, Characterization and Applications*, volume 635. Materials Research Society Meeting, Boston., 2001.
- [15] J. W. Rayleigh. On the dynamical theory of gratings. *Philos. Mag.*, 14:70, 1907.
- [16] L. M. Landau and E. M. Lifshitz. *Electrodynamics of Continuous Media*. Pergamon: Oxford,, 1971.
- [17] Won Il Park and G-C Yi. Electroluminescence in n-ZnO nanorod arrays vertically grown on p-GaN. *Advanced Materials*, 16(1):87–90, 2004.
- [18] Zhong Lin Wang. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. *Materials Science and Engineering R*, 64(3-4):33–71, 2009.
- [19] Mehmet Kahraman, Emma R Mullen, Aysun Korkmaz, and Sebastian Wachsmann-Hogiu. Fundamentals and applications of sers-based bioanalytical sensing. *Nanophotonics*, 6(5):831–852, 2017.
- [20] Peter N. Njoki, I.-Im S. Lim, Derrick Mott, Hye-Young Park, Bilal Khan, Suprav Mishra, Ravishanker Sujakumar, Jin Luo, and Chuan-Jian Zhong. Size correlation of optical and spectroscopic properties for gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 111:14664–14669, 2007.

- [21] Richard N. Cassar, Duncan Graham, Iain Larmour, Alastair W. Wark, and Karen Faulds. Synthesis of size tunable monodispersed silver nanoparticles and the effect of size on sers enhancement. *Vibrational Spectroscopy*, 71:41–46, 2014.
- [22] Hongyan Guo, Fangxiong Ruan, Linghui Lu, Jiawen Hu, Jianga Pan, Zhilin Yang, and Bin Ren. Correlating the shape, surface plasmon resonance, and surface-enhanced raman scattering of gold nanorods. *J. Phys. Chem. C*, 113:10459–10464, 2009.
- [23] Christopher J. Orendorff, Anand Gole, Tapan K. Sau, and Catherine J. Murphy. Surface-enhanced raman spectroscopy of self-assembled monolayers : Sandwich architecture and nanoparticle shape dependence. *Anal. Chem.*, 77:3261–3266, 2005.
- [24] Jayasmita Jana, Mainak Ganguly, and Tarasankar Pal. Enlightening surface plasmon resonance effect of metal nanoparticles for practical spectroscopic application. *RSC Adv.*, 6:86174–86211, 2016.
- [25] N. R. Jana and T. Pal. Anisotropic metal nanoparticles for use as surface-enhanced raman substrates. *Advanced Materials*, 19:1761–1765, 2007.
- [26] Jiatao Zhang, Xiaolin Li, Xiaoming Sun, and Yadong Li. Surface enhanced raman scattering effects of silver colloids with different shapes. *J. Phys. Chem. B*, 109:12544–12548, 2005.
- [27] Benjamin J. Wiley, Yeechi Chen, Joseph M. McLellan, Yujie Xiong, Zhi-Yuan Li, David Ginger, and Younan Xia. Synthesis and optical properties of silver nanobars and nanorice. *Nano Lett.*, 7:1032–1036, 2007.
- [28] PK Aravind and Horia Metiu. The enhancement of raman and fluorescent intensity by small surface roughness. changes in dipole emission. *Chemical Physics Letters*, 74(2):301–305, 1980.

- [29] Kasper Moth-Poulsen, Lionel Patrone, Nicolai Stuhr-Hansen, Jørn B Christensen, Jean-Philippe Bourgoïn, and Thomas Bjørnholm. Probing the effects of conjugation path on the electronic transmission through single molecules using scanning tunneling microscopy. *Nano letters*, 5(4):783–785, 2005.
- [30] Robert H Doremus and Pratima Rao. Optical properties of nanosized gold particles. *Journal of materials research*, 11(11):2834–2840, 1996.
- [31] J. B. Pendry. Playing tricks with light. *Science.*, 285(5434):1687–1688, 1999.
- [32] James J Storhoff, Anne A Lazarides, Robert C Mucic, Chad A Mirkin, Robert L Letsinger, and George C Schatz. What controls the optical properties of dna-linked gold nanoparticle assemblies. *Journal of the American Chemical Society*, 122(19):4640–4650, 2000.
- [33] U Kreibig, M Gartz, and A Hilger. Mie resonances: Sensors for physical and chemical cluster interface properties. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 101(11):1593–1604, 1997.
- [34] A Otto. Surface enhanced raman scattering (sers), what do we know? *Applications of Surface Science*, 6(3):309–355, 1980.
- [35] R. D. Grober, T. D. Harris, J. K. Trautman, E. Betzig, W. Wegscheider, and K. West. Optical spectroscopy of a GaAs/AlGaAs quantum wire structure using near-field scanning optical microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 64:1421 – 1423, 1994.
- [36] M Quinten, A Leitner, JR Krenn, and FR Aussenegg. Electromagnetic energy transport via linear chains of silver nanoparticles. *Optics letters*, 23(17):1331–1333, 1998.
- [37] S. A. Maier, P. G Kik, and H. A. Atwater. Optical pulse propagation in metal nanoparticle chain waveguides. *Phys. Rev. B.*, 67:205402, 2003.

- [38] J. C. Maxwell Garnett. Colours in metal glasses and in metallic films. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, 205:237–288, 1906.
- [39] Thearith Ung, Luis M Liz-Marzan, and Paul Mulvaney. Optical properties of thin films of Au@ SiO<sub>2</sub> particles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(17):3441–3452, 2001.
- [40] P. Etchegoin, L. F. Cohen, H. Hartigan, R. J. C. Brown, M. J. T. Milton, and J.C. Gallop. Localized plasmon resonances in inhomogeneous metallic nanoclusters. *Chem. Phys. Lett.*, 383:577–583, 2004.
- [41] Vlasta Bonacic-Koutecky, Piercarlo Fantucci, and Jaroslav Koutecky. Quantum chemistry of small clusters of elements of groups Ia, Ib, and IIa: fundamental concepts, predictions, and interpretation of experiments. *Chemical Reviews*, 91(5):1035–1108, 1991.
- [42] H. Hovel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, and M. Vollmer. Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping. *Phys. Rev. B.*, 48:18178, 1993.
- [43] J. R. Jensen, M. L. Duval, K. L. Kelly, A. A. Lazarides, G. C. Shatz, and R. P. Van Duyne. Nanosphere lithography: Effect of the external dielectric medium on the surface plasmon resonance spectrum of a periodic array of silver nanoparticles. *J.Phys. Chem. B.*, 103:9846–9853, 1999.
- [44] S. Mochizuki and R. Ruppin. Optical spectra of free silver clusters and microcrystal produced by the gas evaporation technique: transition from atom to microcrystal. *J. Phys. Condens. Matter.*, 5:135, 1993.
- [45] Adriana P Herrera, Oscar Resto, Julio G Briano, and Carlos Rinaldi. Synthesis and agglomeration of gold nanoparticles in reverse micelles. *Nanotechnology*, 16(7):S618, 2005.
- [46] S. A. Maier. *Plasmonics Fundamentals And Applications*. Springer: Berlin, 2007.

- [47] L. Novotny and B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006.
- [48] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B.*, 6:4370, 1972.
- [49] Marcos M Alvarez, Joseph T Khoury, T Gregory Schaaff, Marat N Shafigullin, Igor Vezmar, and Robert L Whetten. Optical absorption spectra of nanocrystal gold molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(19):3706–3712, 1997.
- [50] S Link, Zz L Wang, and MA El-Sayed. Alloy formation of gold-silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(18):3529–3533, 1999.
- [51] S Kachan, O Stenzel, and A Ponyavina. High-absorbing gradient multilayer coatings with silver nanoparticles. *Applied Physics B*, 84(1-2):281–287, 2006.
- [52] Charalambos C Katsidis and Dimitrios I Siapkas. General transfer-matrix method for optical multilayer systems with coherent, partially coherent, and incoherent interference. *Applied optics*, 41(19):3978–3987, 2002.
- [53] CL Mitsas and DI Siapkas. Generalized matrix method for analysis of coherent and incoherent reflectance and transmittance of multilayer structures with rough surfaces, interfaces, and finite substrates. *Applied Optics*, 34(10):1678–1683, 1995.
- [54] Charalambos C Katsidis and Dimitrios I Siapkas. General transfer-matrix method for optical multilayer systems with coherent, partially coherent, and incoherent interference. *Applied optics*, 41(19):3978–3987, 2002.
- [55] RZ Vitlina and GI Surdutovich. Ablurred film’ model in polarized light reflectometry for characterization of thick films and surface layers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34(17):2593, 2001.

- [56] R Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16(12):1214, 1983.
- [57] Steven J Byrnes. Multilayer optical calculations. *arXiv preprint arXiv:1603.02720*, 2016.
- [58] CY Chen and E Burstein. Giant raman scattering by molecules at metal-island films. *Physical Review Letters*, 45(15):1287, 1980.
- [59] K Vasanth Kumar, K Porkodi, and F Rocha. Langmuir–hinshelwood kinetics—a theoretical study. *Catalysis Communications*, 9(1):82–84, 2008.
- [60] Haiqing Liu, Jinxia Yang, Jianhe Liang, Yingxing Huang, and Chunyi Tang. ZnO nanofiber and nanoparticle synthesized through electrospinning and their photocatalytic activity under visible light. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(4):1287–1291, 2008.
- [61] P.V. Kamat, R. Huehn, and R. Nicolaescu. A sense and shoot approach for photocatalytic degradation of organic contaminants in water. *J. Phys. Chem. B*, 106:788–794, 2002.
- [62] F. D. Mai, C. C. Chen, J. L. Chen, and S. C. Liu. Photodegradation of methyl green using visible irradiation in znO suspensions: Determination of the reaction pathway and identification of intermediates by a high -performance liquid chromatography-photodiode array -electrospray ionization-mass spectrometry method. *J. Chromatogr., A*, 1189:355–365, 2008.
- [63] AC Dodd, AJ McKinley, M Saunders, and T Tsuzuki. Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide. *Journal of nanoparticle research*, 8(1):43–51, 2006.
- [64] Hairui Liu, Chunjie Hu, Haifa Zhai, Jien Yang, Xuguang Liu, and Husheng Jia. Fabrication of  $In_2O_3/ZnO@Ag$  nanowire ternary composites with enhanced visible light photocatalytic activity. *RSC Adv.*, 7:37220–37229, 2017.

- [65] Song Bai, Wenya Jiang, Zhengquan Li, and Yujie Xiong. Surface and interface engineering in photocatalysis. *ChemNanoMat*, 1(4):223–239, 2015.
- [66] Mianli Huang, Sunxian Weng, Bo Wang, Jun Hu, Xianzhi Fu, and Ping Liu. Various facet tunable ZnO crystals by a scalable solvothermal synthesis and their facet-dependent photocatalytic activities. *J. Phys. Chem. C*, 118(44):25434–25440, 2014.
- [67] H. R. Liu, G. X. Shao, J. F. Zhao, Z. X. Zhang, Y. Zhang, J. Liang, X. G. Liu, H. S. Jia, and B. S. Xu. Worm-like ag/zno core shell heterostructural composites: Fabrication, characterization, and photocatalysis. *J. Phys. Chem. C*, 116(30):16182–16190, 2012.
- [68] Meng Guo and Ying Dai. Semiconductor photocatalysts for the visible light absorption from wide-gap semiconductors with dopant modification. *Zeitschrift fur Kristallographie - Crystalline Materials*, 225(11):528–530, 2010.
- [69] Chong Mou Wang, Adam Heller, and Heinz Gerischer. Palladium catalysis of  $O_2$  reduction by electrons accumulated on  $TiO_2$  particles during photoassisted oxidation of organic compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:5230–5234, 1992.
- [70] Jina Choi, Hyunwoong Park, and Michael R. Hoffmann. Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of  $tio_2$ . *J. Phys. Chem. C*, 114:783–792, 2010.
- [71] Wonyong Choi, Andreas Termin, and Michael R. Hoffmann. The role of metal ion dopants in quantum-sized  $TiO_2$ : Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.*, 98:13669–13679, 1994.
- [72] Petronela Pascariu Dorneanu, Anton Airinei, Niculae Olaru, Mihaela Homocianu, Valentin Nica, and Florica Doroftei. Preparation and characterization of NiO, ZnO and NiO-ZnO composite nanofibers by electrospinning method. 148:1029–1035, 2014.

- [73] R. Krishnaveni. Synthesis of iron oxide coated nickel oxide nanoparticles and its characterization, 2013.
- [74] Ritu Goel, Ranjana Jha, and Chhaya Ravikant. Investigating the structural, electrochemical, and optical properties of p-type spherical nickel oxide (NiO) nanoparticles. 144:109488, 2020.
- [75] Vaidyanathan Subramanian, Eduardo Wolf, and Prashant V Kamat. Semiconductor-metal composite nanostructures. to what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of  $TiO_2$  films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(46):11439–11446, 2001.
- [76] Vaidyanathan Subramanian, Eduardo E Wolf, and Prashant V Kamat. Catalysis with  $TiO_2$ /gold nanocomposites. effect of metal particle size on the fermi level equilibration. *Journal of the American Chemical Society*, 126(15):4943–4950, 2004.
- [77] Claudia Gómes Silva, Raquel Juárez, Tiziana Marino, Raffaele Molinari, and Hermenegildo García. Influence of excitation wavelength (UV or visible light) on the photocatalytic activity of titania containing gold nanoparticles for the generation of hydrogen or oxygen from water. *Journal of the American Chemical Society*, 133(3):595–602, 2010.
- [78] Yang Tian and Tetsu Tatsuma. Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at  $TiO_2$  films loaded with gold nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 127(20):7632–7637, 2005.
- [79] Jon A Schuller, Edward S Barnard, Wenshan Cai, Young Chul Jun, Justin S White, and Mark L Brongersma. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nature materials*, 9(3):193–204, 2010.

- [80] Sergei Kühn, Ulf Håkanson, Lavinia Rogobete, and Vahid Sandoghdar. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. *Physical review letters*, 97(1):017402, 2006.
- [81] Ewa Kowalska, Orlando Omar Prieto Mahaney, Ryu Abe, and Bunsho Ohtani. Visible-light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(10):2344–2355, 2010.
- [82] Ewa Kowalska, Orlando Omar Prieto Mahaney, Ryu Abe, and Bunsho Ohtani. Visible-light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces. *Phys Chem Chem Phys*, 12(10):2344–2355, Mar 2010.
- [83] Jun Zhou, Yudong Gu, Youfan Hu, Wenjie Mai, Ping-Hung Yeh, Gang Bao, Ashok K. Sood, Dennis L. Polla, , and Zhong Lin. Wang. Gigantic enhancement in response and reset time of ZnO UV nanosensor by utilizing Schottky contact and surface functionalization. *Appl. Phys. Lett.*, 94(19):191103 (2009), May 2009.

---

### Materiales y Técnicas Experimentales

---

En este trabajo se han utilizado óxidos de Zinc y Niquel, para crear nanocomposites homogéneas que combinan las propiedades de los óxidos, junto a la de nanopartículas de oro. La más importante de estas propiedades es la absorción de luz en el rango visible. Los materiales anteriormente mencionados son sintetizados a través de métodos químicos que detallaremos a continuación.

#### **2.1. Nanocomposites a Base de Óxidos Metálicos**

Las nanocomposites juegan un importante papel en la investigación de nuevos materiales debido a los bajos costes de fabricación y su posterior utilización en dispositivos fotónicos, electrónicos, fotovoltaicos, catalíticos y de sensado químico. A diferencia de los sensores elec-

trónicos, los sensores fotónicos son inmunes a la interferencia electromagnética y a los fallos en los componentes eléctricos en entornos adversos debido a su construcción puramente optomecánica. El ZnO y NiO, han sido ampliamente usados como sensores químicos, debido a que poseen propiedades únicas tales como transparencia a la reflectividad infrarroja, alta estabilidad electroquímica y excelentes propiedades electrónicas [24]. La incorporación de nanomateriales dentro de matrices inorgánicas o polímeros, permite la combinación de sus propiedades en un único material, lo cual posibilita un acercamiento hacia la obtención de materiales multifuncionales [3]. Los nanomateriales pueden exhibir unas únicas propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas; dependiendo de si son: metales, semiconductores, dieléctricos, materiales magnéticos, polímeros (*PMMA, PVP, PVA, PEDOT..*) u óxidos metálicos (*SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*) que también pueden incluir interesantes propiedades. Por tanto, las propiedades de las nanocomposites pueden ser fácilmente manipuladas de forma tal que se obtengan nuevos materiales con mejores propiedades ópticas, mecánicas, eléctricas, térmicas, electroquímicas y catalíticas [9, 10, 25, 28, 30]. Entre los nanomateriales existentes, las nanopartículas exhiben unas interesantes propiedades ópticas debido a la resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR). Las NPs de Au y plata (Ag) tienen una LSPR en el visible y UV-visible, respectivamente, dependiendo del tamaño, forma y medio dieléctrico donde se encuentren [2, 16]. A la frecuencia de resonancia de la onda electromagnética incidente, el campo se amplifica localmente en varios órdenes de magnitud en la superficie de la nanopartícula. El estudio de nanopartículas plasmónicas ha recibido mucha atención debido a sus múltiples aplicaciones en electrónica [20], fotónica [14], sensado químico [4, 11, 21], fotovoltaica [5] y catálisis [8].

La elección de una adecuada matriz es un factor importante a tener en cuenta durante la fabricación de nuevos materiales. Entre los óxidos metálicos semiconductores ha recibido particular interés el ZnO, debido al gran número de potenciales aplicaciones en los diferentes campos de la ciencia y la tecnología. El óxido de zinc es un semiconductor tipo n que posee una energía de banda prohibida de 3.37 eV y una energía de enlace excitónico de 60 meV, lo cual hace que

sus propiedades ópticas, eléctricas y fotocatalíticas sean interesantes para futuras aplicaciones dentro de la electrónica (transistores [15], varistores [26]), optoelectrónica [34], sensado químico [35] y fotocátalisis [12]. Entre los diferentes métodos de fabricación existentes de capas delgadas de ZnO, los que ofrecen las mejores ventajas son los métodos de descomposición a partir de disoluciones o geles; por su simplicidad, bajo coste y alto rendimiento [23, 38]. Además, los métodos de deposición a partir de disoluciones pueden ofrecer la posibilidad de crear patrones de este semiconductor de forma directa (impresión por inyección de chorro de tinta, microplotter), los cuales resolverían la inherente limitación que existe en la creación de patrones con las técnicas de litografía convencional [32]. Sol-gel es una de las rutas más adecuadas para obtener capas delgadas de ZnO, éstas se obtienen a partir de disoluciones que facultan el control de la composición. Generalmente la incorporación de NPs en la matriz puede hacerse mediante dos métodos: vía ex-situ [30,31] o vía in-situ [1,4,21,25]. Los dos métodos son igualmente válidos para la formación de nanopartículas, uno u otro ofrece ventajas y desventajas. La síntesis a través del método in – situ es más adecuada para el control de la concentración y distribución de las NPs en la matriz, además de simplificar todo el proceso de incorporación de NPs dentro de la capa. Varios óxidos metálicos como  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  han sido utilizados como matriz para la formación de nanopartículas, las cuales pueden ser utilizadas en diferentes aplicaciones, tales como: mecanismos de energía renovables [18–20, 33], fotocátalisis [1, 8] y capas antireflectantes [25]. Aunque existen varios trabajos que reportan la síntesis de Ag y Au en ZnO [17, 36, 37, 39], no hay estudios detallados de la síntesis in – situ de nanocomposites de Au – ZnO por el método de sol – gel. En el presente trabajo presentamos la síntesis de nanocomposites basadas en ZnO y NiO, a las cuales se les ha incorporado NPs de Au por síntesis in-situ de éstas.

Elegir los materiales con los cuales se va a trabajar es importante porque permite que el material sintetizado tenga las mejores propiedades con miras a diversas aplicaciones. El óxido de níquel es otro material que resulta de interés por su estructura electrónica, fuertemente

afectada por los electrones de la capa 3d. La fuerte repulsión de Coulomb entre los electrones d conduce a una banda prohibida ancha [6, 22]. Es considerado un aislante a pesar de tener parcialmente llenos los orbitales 3d. La energía de su banda prohibida, se encuentra en la región ultravioleta y corresponde a una energía ( $> 3,5 eV$ ) [27]. Es un material antiferromagnético, cuya temperatura de Néel corresponde a 523K y cristaliza en la forma NaCl. Recientemente, la fabricación de películas delgadas de NiO ha proliferado debido a sus propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas. Las capas delgadas de óxido de níquel (NiO) pueden tener potenciales aplicaciones en sensores de magnetorresistencia, dispositivos electrocrómicos, capas delgadas basadas en conductores transparentes y sensores químicos [13, 29]. En el presente trabajo se fabrican y caracterizan capas delgadas de óxido de zinc y óxido de níquel (ZnO, NiO), junto con nanocomposites que incluyan los óxidos mencionados anteriormente y NPs de oro: *Au – ZnO* y *Au – NiO*.

### **2.1.1. Sol-Gel y Recubrimiento por Centrifugación (Spin-Coating)**

Es un procedimiento químico en el cual la solución evoluciona gradualmente hacia la formación de un sistema bifásico, que contiene tanto la fase líquida como la fase sólida, cuyas morfologías pueden variar de partículas discretas a capas continuas (amorfos o policristalinas). En el caso de coloides, la fracción de volumen de partículas (o concentración de partículas en suspensión) puede ser tan bajo que es necesario eliminar una cantidad significativa de líquido de forma tal que adquiera las propiedades de un gel. Esto se puede lograr de varias maneras. El método más simple es dar tiempo para que se produzca la sedimentación y, a continuación, extraer el líquido restante. La centrifugación también se puede utilizar para acelerar el proceso de separación de fases.

El sol gel precursor se puede depositar ya sea sobre un sustrato para formar una película (por ejemplo, mediante inmersión, dipping en inglés, o bien por centrifugación, spin-coating en inglés)), fundido en un recipiente adecuado con la forma deseada (por ejemplo, para obtener

cerámicas monolíticas, vidrios, fibras, membranas, aerogeles), o se utiliza para sintetizar polvos (por ejemplo, microesferas, nanoesferas). El sol – gel es una técnica económica y que no requiere de altas temperaturas, permitiendo el control preciso de la composición química del producto. Además, se pueden incorporar en el sol pequeñas cantidades de otros compuestos (dopado), como tintes orgánicos y tierras raras, por ejemplo. La técnica Sol-Ge se puede utilizar tanto en procesos cerámicos, como en la producción de películas delgadas de óxidos metálicos (objetivo en la presente tesis). Las capas o materiales producidos por la técnica sol-gel tienen diversas aplicaciones en óptica, electrónica (por ejemplo, cromatografía), biosensores, medicina, etc.

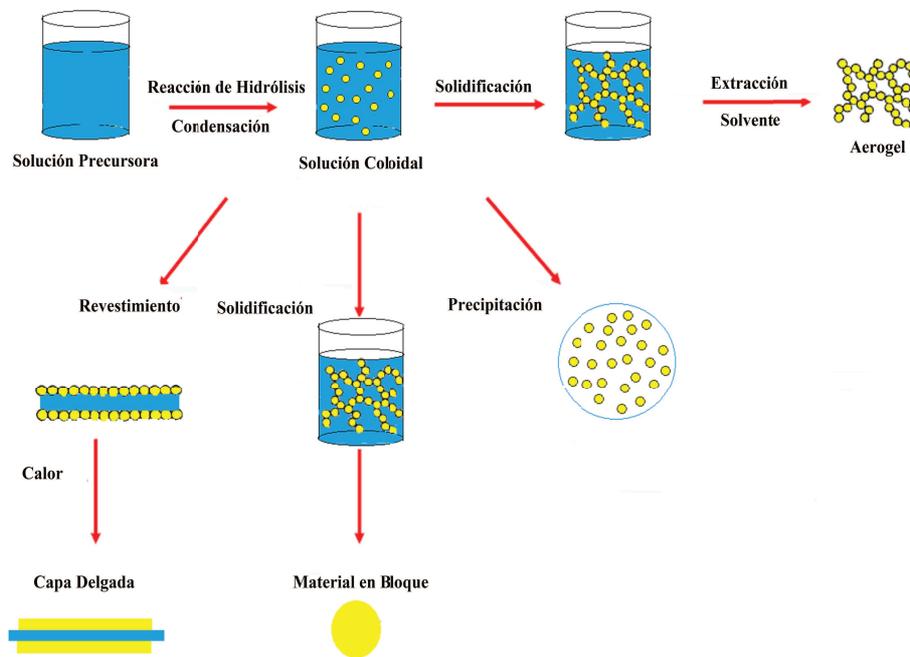


Figura 2.1: Formación del sol gel para su utilización en la fabricación de capas delgadas. Imagen tomada de ref [7]

Su utilidad radica en que permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos a una menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión. Inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura

ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, durante el cual el gel se contraerá expulsando el solvente y agua residual [7]. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada. El proceso sol-gel se esquematiza en la figura 2.1. La velocidad a la que el disolvente se puede eliminar quedará determinada, en última instancia, por la distribución de la porosidad en el gel. Una limitación a la deposición y formación de la película es la duración del proceso, debido al riesgo de agrietamiento por tensión, que es el resultado de la reducción del volumen de la capa depositada durante el proceso de secado y curado a una cierta temperatura. Generalmente es imposible depositar películas con un espesor mayor de 200 nm en un solo paso. Por lo tanto, son necesarios varios ciclos de deposición / calentamiento para lograr películas con un espesor adecuado. La viscosidad de las soluciones, los parámetros de deposición (tiempo de dipping y la velocidad de rotación del spin-coating) y las condiciones del tratamiento térmico posterior a la deposición son aspectos cruciales que deben calibrarse para cada material.

## **2.2. Caracterización Estructural**

### **2.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)**

La difracción de rayos X (XRD) es la técnica más usada para investigar las propiedades estructurales de sólidos, permitiendo obtener información de la estructura cristalina (incluyendo las constantes de red, orientación de monocristales, orientación preferencial de policristales, defectos, tensiones, etc.) e identificar las fases de compuestos desconocidos o diferenciar las formas alotrópicas o isomórficas de los materiales en estudio.

La técnica consiste en hacer incidir sobre una superficie un haz paralelo de rayos X formando un ángulo  $\theta$  con el plano de la superficie. Se producirá un haz reflejado de máxima

intensidad si todas las ondas están en fase,  $1'-1'$  y  $2'-2'$ . La diferencia en la longitud de la trayectoria de 1 a  $1'$  y 2 a  $2'$  debe entonces ser un número entero ( $\eta$ ) de la longitud de onda  $\lambda$ . Podemos expresar esta relación matemática mediante la ley de Bragg.

$$2d \sin(\theta) = \eta\lambda \quad (2.1)$$

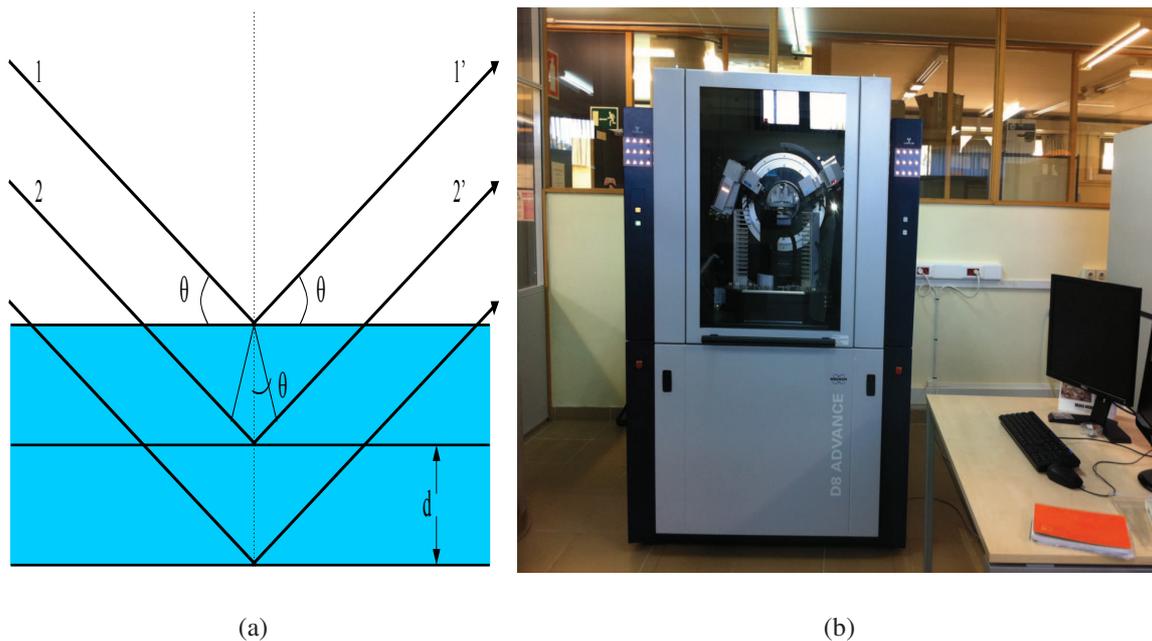


Figura 2.2: Esquema de difracción de Rayos X, 2.2(a). Difractómetro de polvo modelo D8 Avance A25 marca Bruker. Configuración  $2\theta$ . Tubo de rayos X foco lineal, radiación Cu. Detector rápido que permite trabajar tanto en modo lineal ( $3^\circ\theta$ ) como modo puntual. Cámara de temperatura Anton, de temperatura  $1,200^\circ\text{C}$ , 2.2(b). Equipo del SCSIE (Universidad de Valencia), cuenta con un operario encargado de realizar las mediciones.

El proceso de reflexión se describe en términos de un rayo incidente y uno reflejado (o difractado), cada uno formando un ángulo  $\theta$  con el plano del cristal. Las reflexiones se producen a partir de planos que se encuentran formando un ángulo  $\theta$  con respecto al haz incidente y generan un haz reflejado en un ángulo  $2\theta$  del haz incidente. La posible separación  $d$  se define en cristalografía por los índices de Miller ( $h,k,l$ ); un juego de tres números que permiten identificar unívocamente un sistema de planos cristalográficos. Los posibles valores de  $2\theta$  donde podemos tener reflexiones están determinados por las dimensiones de la celda unidad. La mayor densidad

de electrones se encuentra alrededor de los átomos. Por lo tanto, las intensidades dependen de qué tipo de átomos tenemos y dónde se encuentran en la celda unidad. Los planos que pasan por las zonas con alta densidad de electrones darán una fuerte contribución, mientras que los planos con baja densidad de electrones darán intensidades débiles.

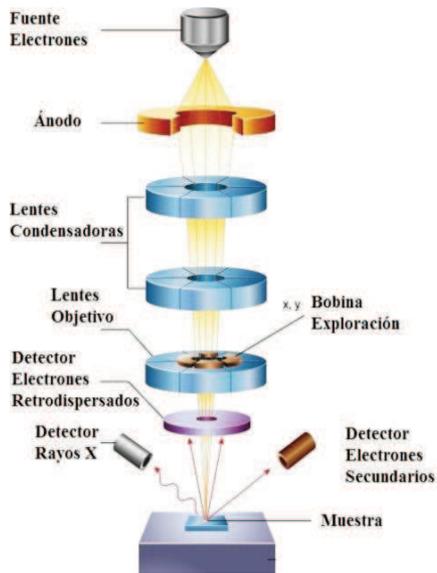
### **2.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido (SEM) utiliza un haz enfocado (usando lentes magnéticas) de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de la muestra. Las señales que se extraen de los electrones dispersados revelan información acerca de la morfología externa (textura), composición química, estructura cristalina y orientación de los materiales que componen la muestra. En la mayoría de las aplicaciones, la información se obtiene a partir de un área que se selecciona en la superficie de la muestra y genera una imagen 2D donde se exhiben las variaciones espaciales de las propiedades en la muestra. Las áreas que se pueden seleccionar van desde decenas de nanómetros aproximadamente. Las imágenes se obtienen en el modo barrido por las técnicas convencionales de SEM (magnificación que va desde 20x a aproximadamente 30000x y resolución espacial de 50 a 100 nm).

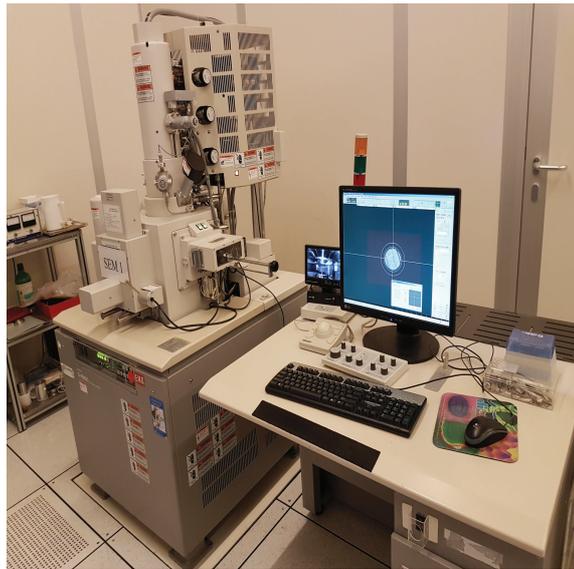
En un microscopio de barrido electrónico (SEM), un haz de electrones es emitido termoiónicamente desde un cañón de electrones equipado con un cátodo donde se encuentra un filamento de tungsteno, figura 2.3(a). El tungsteno se utiliza generalmente en cañones de electrones termoiónicos, ya que tiene un alto punto de fusión y presión de vapor más baja en comparación con otros metales. Otros tipos, de emisores de electrones incluyen cátodos de hexaboruro de lantano ( $LaB_6$ ), ver detalles en el enlace.

<http://https://www.emsdiasum.com/microscopy/products/microscope/lab6.aspx/>.

El haz de electrones, que típicamente tiene una energía que va desde 0.2 keV a 40 keV, se enfoca por una o dos lentes condensadoras a un punto de aproximadamente 0.4 nm a 5 nm de diámetro.



(a)



(b)

Figura 2.3: Esquema de funcionamiento de un SEM, 2.3(a). Microscopio electrónico de barrido con cañón de emisión de campo (FEG), Hitachi 4800, con una resolución de 1.4nm a 1kV. Este equipo dispone de un detector de electrones retrodispersados, detector de RX Bruker y programa QUANTAX 400 para hacer microanálisis, del SCSIE (Universidad de Valencia) 2.3(b). Hemos operado el equipo para realizar las imágenes SEM.

El haz pasa a través de pares de bobinas de barrido o pares de placas deflectoras, que desvían el haz hacia los ejes  $x,y$  de la superficie de la muestra, figura 2.3(a). Cuando el haz primario de electrones interactúa con la muestra, los electrones pierden energía por dispersión aleatoria repetida y absorción dentro de un volumen en forma de lágrima, conocido como volumen de interacción, que se extiende desde menos de 100 nm hasta aproximadamente 5 micras. El tamaño del volumen de interacción depende de la energía del electrón, el número atómico de la muestra y la densidad de la muestra. El intercambio de energía entre el haz de electrones y la muestra, produce reflexión de electrones de alta energía por dispersión elástica, emisión de electrones secundarios por dispersión inelástica y emisión de radiación electromagnética, cada uno de los cuales puede ser medido por detectores especializados. La corriente del haz absorbido por la muestra también puede ser detectada y utilizada para crear imágenes de la distribución de la corriente en la muestra. Las señales detectadas se pueden amplificar convenientemente, mostrándose como variaciones de brillo en la imagen compuesta. Cada pixel de la imagen se

sincroniza con la posición del haz sobre la muestra en el microscopio y, por lo tanto, la imagen resultante es un mapa de la distribución de intensidad de la señal que se emite desde la zona de escaneo de la muestra.

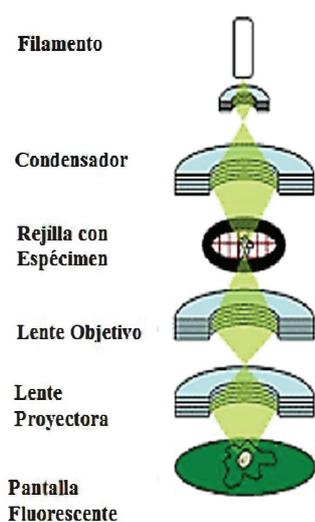
### **2.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces. Este examen puede dar información acerca de la topografía, morfología, composición, así como información cristalográfica.

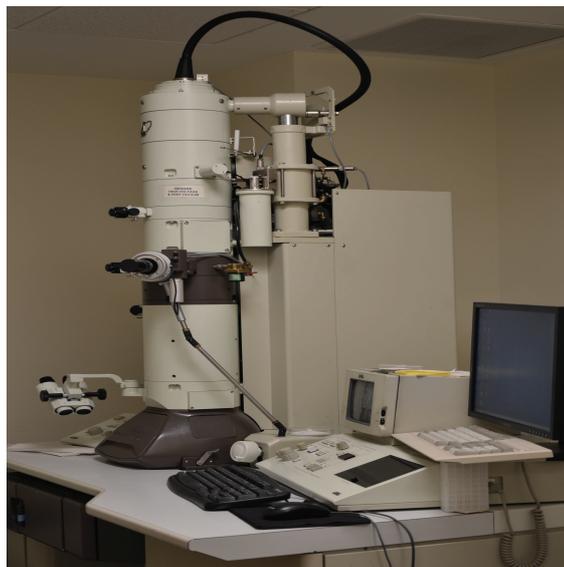
El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Consiste en una fuente de emisión, que puede ser un filamento de tungsteno o bien una fuente de hexaboruro de lantano (LaB6). Una vez extraídos los electrones, las lentes magnéticas de la parte superior del TEM manipulan el haz de electrones, permitiendo su focalización al tamaño deseado y su localización sobre la muestra, figura 2.4(a).

Típicamente un TEM contiene tres conjuntos de lentes con muchas posibles variantes en la configuración de las lentes, en particular la de TEM con filtrado energético o EFTEM. Los conjuntos se denominan respectivamente lentes condensadoras o condensador, lentes de objetivo o simplemente objetivo y lentes de proyección o proyector. Las lentes condensadoras se encargan de la formación inicial del haz tras la emisión de los electrones. Las lentes de objetivo focalizan el haz sobre la muestra y finalmente las lentes de proyección se encargan de expandir el haz difractado hacia la pantalla de fósforo y visualización/almacenamiento con cámara CCD. Los aumentos del TEM vienen dados por la razón de las distancias entre la muestra y el plano

imagen del objetivo.



(a)



(b)

Figura 2.4: Esquema de funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Transmisión, 2.4(a) y Microscopio JEOL JEM-1010 (100 KV), del SCSIE (Universidad de Valencia). Hemos operado el equipo para realizar las imágenes TEM, en el caso HRTEM un funcionario encargado del equipo ha realizado las imágenes.

Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la condición de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura del cristal o de los cristales presentes.

#### 2.2.4. Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, en inglés X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), es una poderosa técnica ampliamente usada para el análisis de superficie de los materiales. Con una energía de resolución baja provee información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en la muestra. A una alta energía de resolución proporciona información

del estado químico y tipo de enlace presente entre los distintos elementos de la muestra.

El XPS es una técnica que se basa en el efecto fotoeléctrico. La superficie a analizar se irradia con fotones de rayos X blandos (las radiaciones más usadas son Mg y Al  $K_\alpha$  con energías de 1253,6 y 1486,6 eV, respectivamente). Cuando un fotón de energía  $h \cdot \nu$  interacciona con un electrón en un nivel con una energía de enlace  $E_b$ , la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, dando como resultado la emisión de un fotoelectrón con energía cinética,  $E_c$ .

$$E_c = h \cdot \nu - E_b - \phi \quad (2.2)$$

donde  $\phi$ , representa la función de trabajo de la superficie bajo estudio, figura 2.5(a).

Por tanto, irradiando el material con fotones de energía bien definida, y midiendo la energía cinética de los electrones emitidos, es posible obtener un espectro de energías de ligadura de los electrones de los átomos.

Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de enlace electrónico, la medida de las energías cinéticas suministra un análisis elemental. Además, la ecuación 2.2, indica que cualquier cambio en las energía de enlace  $E_b$ , se reflejará en las energías cinéticas  $E_c$ , lo que significa que los cambios en el entorno químico de un átomo se pueden estudiar con los cambios de las energías fotoelectrónicas, suministrando información química. El XPS puede analizar todos los elementos de la tabla periódica con excepción del hidrógeno y del helio. Para referirse a los picos de fotoelectrones se suele usar la notación de acoplamiento espín-órbita, ya que es habitual en esta técnica poder observar los dobletes característicos de este acoplamiento ( $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ ,  $3d_{3/2}$ ,  $3d_{5/2}$ ..).

Aunque el XPS se relacione principalmente con los fotoelectrones y sus energías cinéticas, la emisión de electrones por otros procesos también sucede. Un fotoelectrón emitido deja detrás de sí un hueco interno en el átomo. La secuencia de hechos que siguen a la creación del hueco interno se muestra esquemáticamente en la Figura, 2.5(b).

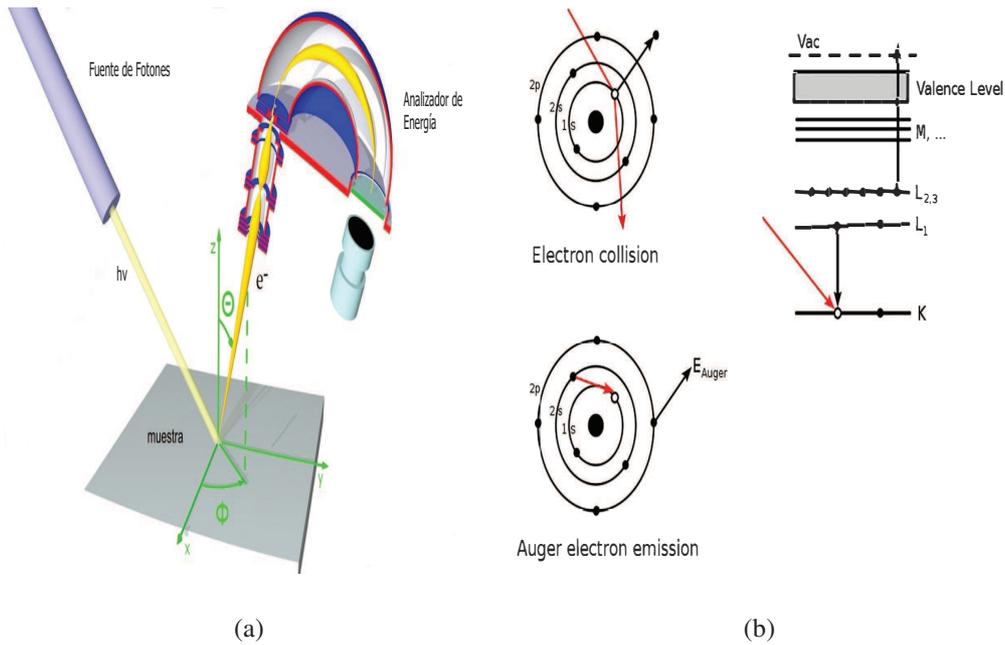


Figura 2.5: Esquema de medición para Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS), figura 2.5(a). Pasos implicados en la desexcitación Auger. Un electrón incidente crea un hueco en el nivel 1s. Un electrón desde el nivel 2s rellena el hueco 1s y la energía de transición se imparte a un electrón 2p que se emite. El estado atómico final así tiene dos huecos, uno en el orbital 2s y el otro en el orbital 2p. También se ilustra el mismo proceso utilizando la notación espectroscópica,  $KL_1L_{2,3}$ , figura 2.5(b). Mediciones realizadas por el funcionario encargado del equipo.

En el ejemplo, el hueco se ha creado en la capa K, dando lugar a un fotoelectrón cuya energía cinética debe ser  $(h \cdot \nu - E_K)$ , y se ocupa mediante una transición electrónica desde la capa  $L_2$ . La energía  $E_K - E_{L_2}$  asociada con la transición puede disiparse bien en forma de un fotón de rayos X característico o perdiendo un electrón de una tercera capa, que en el ejemplo es  $L_3$ . La segunda de las posibilidades se denomina proceso Auger en honor de su descubridor. El electrón emitido resultante se denomina electrón Auger y su energía viene dada por:

$$E_{KL_2L_3} = E_K - E_{L_2} - E^*L_3 \quad (2.3)$$

$E^*L_3$  presenta un asterisco porque es la energía de enlace del electrón en la capa  $L_3$  en presencia de un hueco en la capa  $L_2$ , que no es lo mismo que  $E_{L_3}$ .

## 2.3. Análisis Térmico

### 2.3.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La técnica de análisis termogravimétrico (TGA) mide la pérdida o ganancia de masa de la muestra como función de la temperatura o del tiempo, bajo atmósfera controlada. La técnica TGA puede usarse para monitorizar cualquier reacción química que involucre una fase gaseosa, como ocurre en reacciones de oxidación o deshidratación. Este método es útil para determinar la pureza de la muestra o el contenido de agua. Un análisis térmico comprende el estudio de la evolución de las propiedades de una muestra o compuesto cuando se somete a calentamiento hasta altas temperaturas. En el análisis termogravimétrico se registra de forma continua la masa de una muestra a medida que aumenta su temperatura desde la temperatura ambiente hasta temperaturas del orden de 1200°C. La gráfica de la masa en función de la temperatura se denomina termograma y proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras. El análisis termogravimétrico está equipado con sistemas de balanzas digitales, construidas en posición vertical, con una disposición de carga de muestras por la parte superior y medición directa de la temperatura de la muestra.

En la Figura 2.6 se ilustran varios tipos de termogramas, cuya interpretación cualitativa sería:

En la figura 2.6 los termogramas se han numerado con (i), (ii), (iii), (iv), (v), (vi) y (vii).

- (i) La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el rango de temperatura mostrado. Podrían ocurrir reacciones tipo: Transición de fase, fusión, polimerización.
- (ii) Una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado.
- (iii) Esta curva representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequio-

metría e investigar la cinética de las reacciones.

- (iv) Se indica una descomposición multietapa con compuestos intermedios relativamente estables. Se pueden definir los límites de estabilidad del reactante y compuestos intermedios relativamente estables, y de forma más compleja la estequiometría de la reacción.
- (v) También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.
- (vi) Se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.
- (vii) El producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas más elevadas:

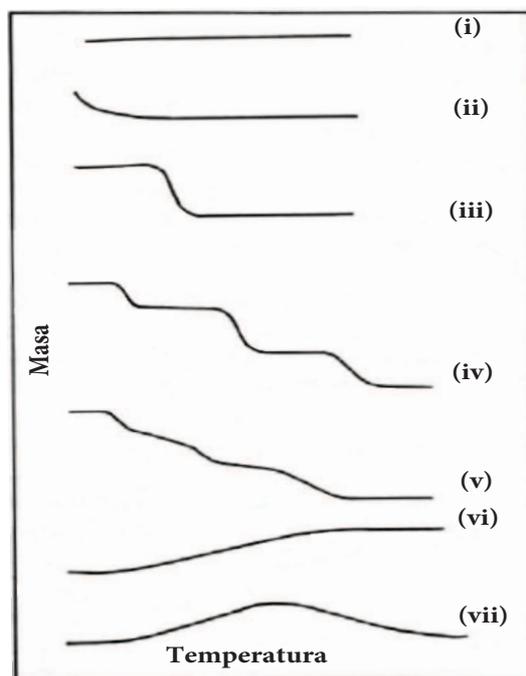
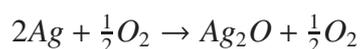


Figura 2.6: Principales curvas termogravimétricas

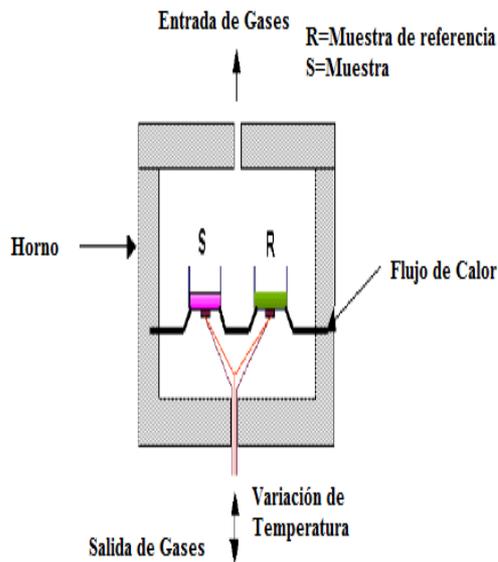
Además, la técnica TGA puede proporcionar distintos tipos de información:

1. Conocer el rango de estabilidad térmica de los materiales.
2. Conocer mediante el uso de una atmósfera de aire u oxígeno, las condiciones en que se oxidan los metales o se degradan los polímeros.
3. Las curvas TGA de materiales complejos, minerales y polímeros, no son fáciles de interpretar, pero sin embargo se utilizan como patrones de identificación que constituyen una base de datos.
4. Se puede determinar la cinética de una reacción a partir de la curva TGA de un compuesto cuando ésta describe un proceso bien definido. De este modo se calcula la energía de activación y a partir de ella extrapolar las condiciones de reacción de un compuesto a baja o alta temperatura (estimar la vida media de un compuesto, resistencia a la humedad).

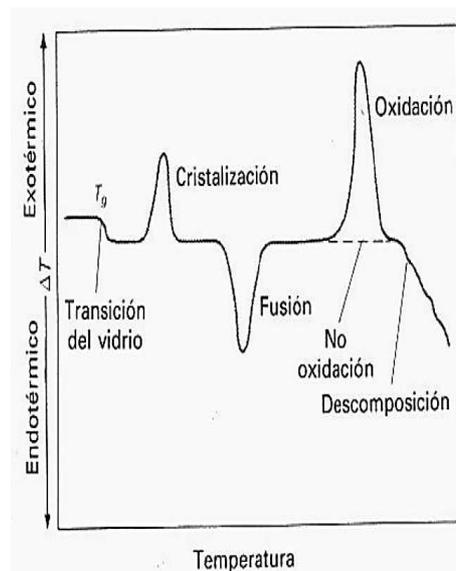
### 2.3.2. Análisis Térmico Diferencial (DTA)

En esta técnica, una muestra (S) y un material de referencia (R), se calientan (o enfrían) bajo las mismas condiciones y se comparan constantemente los cambios que experimentan sus temperaturas. La diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre ellas, se registra en función de la temperatura del horno o tiempo (si el aumento de la temperatura del horno es lineal con respecto al tiempo). Usualmente, la muestra (S) y la referencia (R) están en dos contenedores muy cercanos, permitiendo moderadamente intercambio libre de calor entre ellas. Entonces, la diferencia de temperatura  $\Delta T = T_S - T_R$  es aproximadamente constante, al menos que un proceso abrupto de entalpía ocurra en la muestra.

La diferencia de temperatura  $\Delta T$ , entre la temperatura de la muestra  $T_S$  y la temperatura de la sustancia de referencia  $T_R$  se controla y se representa frente a la temperatura de la muestra para dar un termograma diferencial. En la figura, 2.7(a) se muestra un esquema del horno de un analizador térmico diferencial.



(a)



(b)

Figura 2.7: Esquema de funcionamiento del equipo DTA, 2.7(a). Termograma característico, 2.7(b)

Unos pocos miligramos de muestra (S) y de sustancia de referencia inerte (R) se introducen en pequeños crisoles, que pueden ser de platino, aluminio u otro material. Estos crisoles se colocan encima de unos termopares, uno para la muestra y otro para la referencia, como se observa en la figura, 2.7(a) y todo este conjunto se sitúa en el interior de un horno calentado eléctricamente.

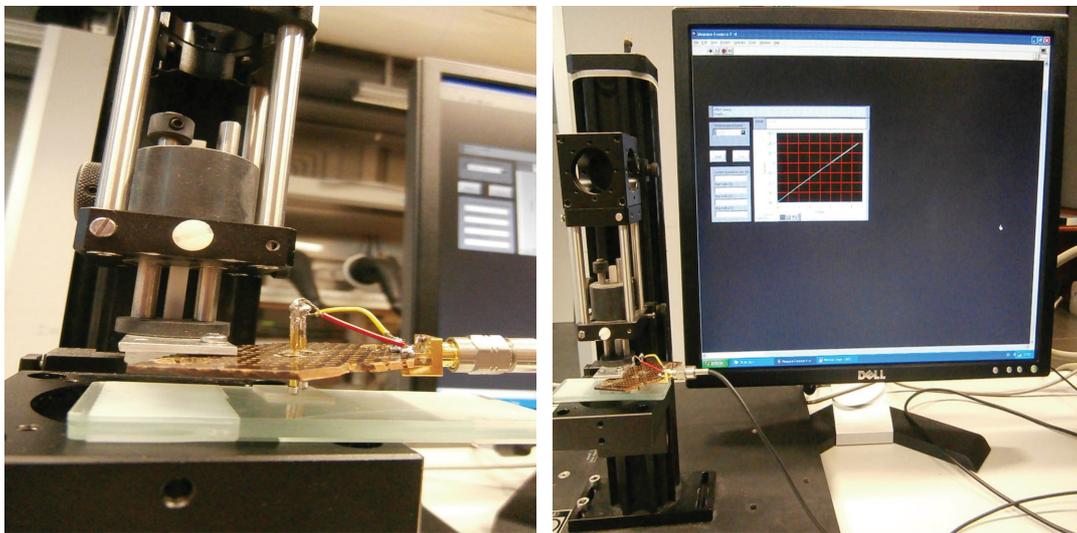
El potencial de salida del termopar de la muestra pasa a un microordenador que controla la corriente de entrada al horno, de tal manera que, la temperatura de la muestra aumenta linealmente y a una velocidad predeterminada. La señal del termopar de la muestra se convierte también en temperatura,  $T_s$ , y se registra entonces como la abscisa del termograma diferencial. La salida a través de los termopares de la muestra y de la referencia R se amplifican y se convierte en la diferencia de temperatura  $\Delta T$ , que se utiliza como ordenada del termograma. Generalmente las cámaras de la muestra y de la referencia en un aparato para análisis térmico diferencial están diseñadas para permitir la circulación de un gas inerte, tal como nitrógeno, o un gas reactivo, tal como oxígeno o aire. Algunos sistemas también tienen la capacidad de

operar a altas y bajas presiones.

Estos cambios de calor o entalpía se reflejan en procesos exotérmicos (liberación de energía) o endotérmicos (absorción de energía) los cuales son causados por las transiciones de fase: fusión, ebullición, sublimación, inversiones de estructuras cristalinas, modificación de la estructura de red o por fenómenos químicos (reacción de deshidratación, reacción de descomposición, síntesis, etc).

## 2.4. Caracterización Eléctrica

Las medidas de conductividad de las capas de ZnO dopadas con aluminio y oro se realizaron siguiendo el standard IEC Standard 93 (VDE 0303, Part 30) or ASTM D 257. Para ello, se aplica una tensión  $V$  entre los dos contactos ubicados sobre la muestra y se mide la correspondiente corriente  $I$  que circula.



(a)

(b)

Figura 2.8: Diseño experimental para la medición de la conductividad eléctrica, 2.8(a). Curva característica de voltaje vs corriente para una muestra con comportamiento óhmico, 2.8(b)

La conductividad se obtiene a partir de la ecuación:

$$\sigma = \frac{L}{W \cdot d} \frac{I}{V} \quad (2.4)$$

Donde L es la separación entre los contactos, W es el ancho de la muestra y d es el espesor de la película, V es la tensión aplicada e I es la corriente. Las medidas de conductividad eléctrica se realizaron en aire, aunque si se quiere minimizar el efecto de curvatura de las bandas ocasionado por la adsorción de oxígeno en superficie es necesario realizar las mediciones en alto vacío.

## 2.5. Caracterización Óptica

### 2.5.1. Espectroscopía UV – Visible

La espectroscopía UV - VIS, es una espectroscopía de fotones, que utiliza radiación electromagnética de las regiones visible, ultravioleta cercano (NUV) e infrarroja cercano (NIR) del espectro electromagnético. En el caso que nos ocupa hemos usado un equipo (UV-Vis Shimadzu UV-2501 ) para el rango espectral entre 190 y 800 nm.

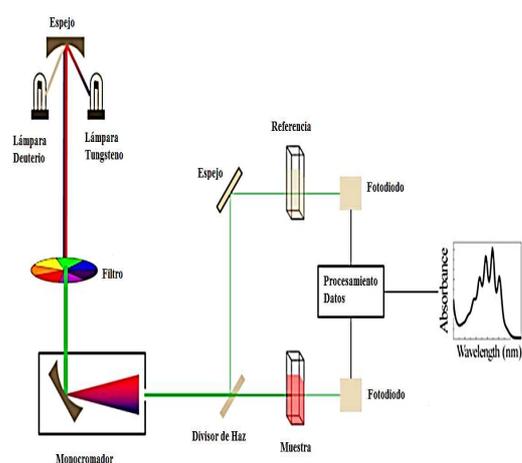
Es una técnica que permite obtener algunas propiedades ópticas de materiales en películas delgadas a través de los espectros de absorción, transmisión y/o reflexión, tales como: el índice de refracción del material, la energía de banda prohibida del semiconductor ( $E_g$ ), entre otros.

#### Espectrofotómetro UV–Visible

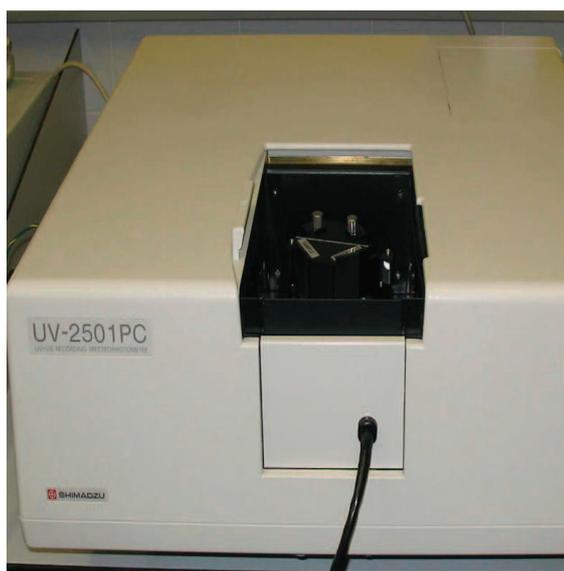
La medición de la absorbancia en capas delgadas de semiconductores se realiza en un espectrofotómetro. Aunque pueden variar en diseño, en especial con la incorporación de ordenadores para el análisis de datos, todos los espectrofotómetros constan, figura 2.9(a):

- Una fuente de radiación: lámpara de deuterio y tungsteno.

- Un monocromador para la selección de luz de una determinada longitud de onda: filtros, prismas, redes de difracción.
- Un compartimento donde se aloja un recipiente transparente (cubetas o tubos) que contienen la muestra. Pueden ser de vidrio, cuarzo o plástico transparente. Para medir en UV, se deben usar las de cuarzo o sílice fundido, porque el vidrio no transmite la radiación UV. En el caso de las capas delgadas, el espectrofotómetro consta de un soporte metálico para alojar la muestra, que previamente se ha depositado sobre vidrio o cuarzo.
- Un detector de luz y un amplificador convertidor de las señales luminosas en señales eléctricas.
- Un registrador o sistema de lectura de datos.



(a)



(b)

Figura 2.9: Esquema de medición, figura 2.9(a), puede utilizarse en la configuración de compuestos líquidos o para capas delgadas. Equipo de medición, Espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-2501, figura 2.9(b). Disponible en instituto de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Valencia (ICMUV).

Desde el punto de vista operativo, el primer paso es seleccionar la fuente y la longitud de onda a la que se va a realizar la medida. Hay espectrofotómetros de un sólo haz (con una sólo

celdilla para alojar la cubeta con la muestra) y de doble haz (con dos celdillas para dos cubetas). Se mide primero la absorbancia de la muestra de referencia o blanco y se le asigna el valor de cero, de forma que la intensidad incidente y transmitida sean iguales ( $I_0 = I_T$ ), y por tanto la absorbancia es cero.

### **Transmitancia y Absorbancia**

La transmitancia de una muestra (T) se define como la fracción de fotones que pasa a través de la muestra, en relación con el número incidente de fotones, es decir  $T = I / I_0$ . En una medición típica de espectroscopía UV-VIS, estamos midiendo los fotones que no son absorbidos / dispersados por la muestra. Es común representar la información en una cantidad llamada la absorbancia, la cual se relaciona con la transmitancia a través de  $A = -\log_{10} T$ . Una técnica sencilla en la cual una muestra es colocada entre una fuente de luz y un fotodetector, y la intensidad de un haz es medido antes y después de pasar a través de la muestra.

### **Ley de Beer – Lambert**

Cuando un haz de luz incide sobre la muestra a analizar, la intensidad de esta luz puede ser absorbida, reflejada y transmitida. Las propiedades ópticas del material dependen de la longitud de onda incidente  $\lambda$ , que va desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano.

La espectroscopia UV-Vis utiliza la Ley de Beer-Lambert para la determinación de la absorbancia (A) y la transmitancia (T) mediante la siguiente expresión:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T \quad (2.5)$$

donde I es la intensidad de luz que atraviesa la muestra e  $I_0$  la intensidad de luz incidente.

En la interacción entre un haz de fotones y un material semiconductor puede tener lugar una absorción total o parcial de la energía del haz por parte del material. En dicho fenómeno un

fotón transfiere su energía a un electrón, provocando su excitación desde un determinado nivel de energía a uno de energía superior. La absorción óptica en un semiconductor puede ser debida a varios tipos de transiciones, como por ejemplo transiciones banda a banda, transiciones entre niveles localizados y bandas o la formación de excitones. De esta manera, el conocimiento del espectro de absorción proporciona una gran cantidad de información sobre las propiedades del semiconductor. La energía a la que ocurre la absorción indica la separación existente entre los dos niveles implicados en la transición.

Un espectro característico de la transmitancia (T) de las capas delgadas, se muestra en la figura 2.10(a), el cual se obtiene a partir del espectro de absorbancia, figura 2.10(b).

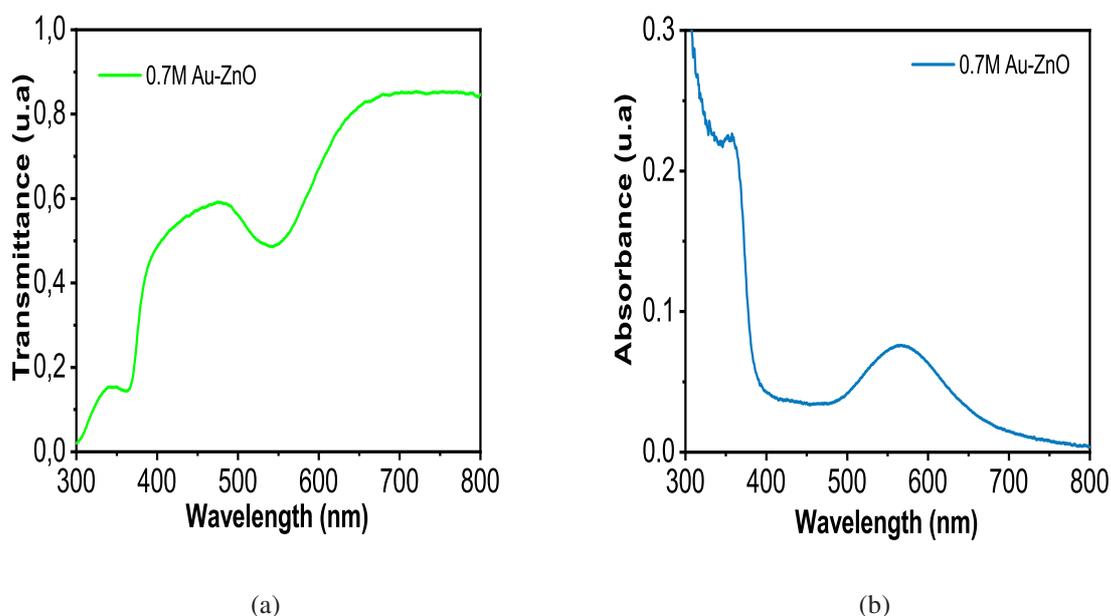


Figura 2.10: Espectros de absorbancia 2.10(b) y espectro de transmitancia 2.10(a) para una nanocomposite Au – ZnO.

### Transmitancia Óptica y Coeficiente de Absorción

Al incidir un haz de luz monocromática normalmente sobre una muestra semiconductor de caras planoparalelas la transmitancia (T) de ésta, es decir la relación entre la intensidad del haz incidente y transmitido, viene dada por:

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp^{-\alpha d}}{1 - R^2 \exp^{-2\alpha d}} \quad (2.6)$$

Cuando el coeficiente de absorción se anula, la transmitancia de la muestra se reduce a la expresión:  $T_0 = \frac{(1-R)^2}{1-R^2}$ .

La ecuación (2.6) permite obtener el coeficiente de absorción en función de la transmitancia:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1 - R)^2}{2T} + \sqrt{\left( \frac{(1 - R)^2}{2T} \right)^2 + R^2} \right] \quad (2.7)$$

La utilización de la ecuación (2.7) exigiría poder medir la transmitancia absoluta de la muestra. En la práctica, eso no es necesario, y realizamos siempre medidas relativas en las que cada espectro va a venir multiplicado por un factor empírico dependiente de la superficie de la muestra, intensidad de la lámpara, focalización de la luz, tamaño del detector, etc. Siendo el factor de corrección F, igual a,  $F = \frac{T_0}{T_{exp}} (h\nu < E_g)$ .

La transmitancia experimental se multiplica por el factor F y se aplica la ecuación (2.7). Por tanto, conociendo el grosor de la muestra (d), el coeficiente de reflexión (R) y la transmitancia promedio (T) se puede obtener el coeficiente de absorción de una capa delgada.

### 2.5.2. Medidas de Reflectancia y Transmitancia Especular

Las medidas de reflectancia y transmitancia de la luz por una muestra son de gran importancia en la espectroscopia de sólidos para poder evaluar los distintos mecanismos que gobiernan la interacción luz-materia. El equipo utilizado es el NanoCalc 2000 UV-VIS-NIR (MicroPack), constituido por una lámpara halógena (visible) y otra de deuterio (UV) como fuente de luz y un espectrómetro con una CCD de 2048 píxeles de doble canal.



Figura 2.11: Equipo de medida NanoCalc, configuración para la medida de transmitancia.

Se aprecia en la figura, 2.11 el equipo en configuración para medidas de transmitancia. Para realizar la medición de la transmitancia se coloca una fibra óptica (acoplada a una pequeña lente), mientras el otro extremo se conecta a la lámpara. Las muestras son despositadas sobre substratos transparentes, como vidrio o cuarzo.

Para medir en esta configuración la reflectancia es necesario un acoplador de fondo negro, con muestras despositadas sobre substratos de silicio.

## Bibliografía

- [1] ABARGUES, R., ABDERRAFI, K., PEDRUEZA, E., GRADESS, R., MARQUÉS-HUESO, J., VALDÉS, J. L., AND MARTÍNEZ PASTOR, J. P. Optical properties of different polymer thin films containing in situ synthesized ag and au nanoparticles. *New J. Chem.* 33, 8 (2009), 1720–1725.
- [2] ABARGUES, R., ALBERT, S., VALDÉS, J. L., ABDERRAFI, K., AND MARTÍNEZ PASTOR, J. P. Molecular-mediated assembly of silver nanoparticles into controlled interparticle spacing and chain length. *J. Mater. Chem.* 22 (2012), 22204 – 22211.
- [3] ABARGUES, R., MARQUÉS HUESO, J., CANET FERRER, J., PEDRUEZA, E., VALDÉS, J. L., JIMÉNEZ, E., AND MARTÍNEZ PASTOR, J. P. High-resolution electron-beam patternable nanocomposite containing metal nanoparticles for plasmonics. *Nanotechnology* 19 (2008), 355308.
- [4] ABARGUES, R., RODRIGUEZ CANTÓ, P. J., ALBERT, S., SUAREZ, I., AND MARTÍNEZ PASTOR, J. P. Plasmonic optical sensors printed from ag-pva nanoinks. *J. Mater. Chem. C* 2, 5 (2014), 908–915.
- [5] ATWATER, H. A., AND POLMAN, A. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials* 9 (2010), 205–213.
- [6] BENGONE, O., ALOUANI, M., BLOCHL, P., AND HUGEL, J. Implementation of the projector augmented-wave LDA+U method: Application to the electronic structure of NiO. *Phys. Rev. B.* 62 (2000), 16392.
- [7] BRINKER, C. J., AND SCHERER, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 2013.
- [8] CORMA, A., AND GARCIA, H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. *Chem. Soc. Rev.* 37, 9 (2008), 2096–2126.

- [9] FAUPEL, F., ZAPOROJTCHENKO, V., THOMAS, S., AND MADY., E. Metal-polymer nanocomposites for functional applications. *Advanced Engineering Materials* 12, 12 (2010), 1177–1190.
- [10] GORDILLO, H., SUAREZ, I., ABARGUES, R., RODRIGUEZ CANTÓ, P., AND MARTÍNEZ PASTOR, J. P. Color tuning and white light by dispersing cdse, cdte, and cds in pmma nanocomposite waveguides. *Photonics Journal, IEEE* 5, 2 (2013), 2201412.
- [11] GRADESS, R., ABARGUES, R., HABBOU, A., CANET-FERRER, J., PEDRUEZA, E., RUSSELL, A., VALDÉS, J. L., AND MARTÍNEZ PASTOR, J. P. Localized surface plasmon resonance sensor based on ag-pva nanocomposite thin films. *J. Mater. Chem.* 19 (2009), 9233 – 9240.
- [12] HARIHARAN, C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by zno nanoparticles: Revisited. *Appl. Catal. A.* 304 (2006), 55–61.
- [13] HWANG, D., LEE, S., AND PARK, C. Effect of roughness slope on exchange biasing in nio spin valves. *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998), 2162.
- [14] ISMAIL, A. A., BAHNEMANN, D. W., BANNAT, I., AND WARK, M. Gold nanoparticles on mesoporous interparticle networks of titanium dioxide nanocrystals for enhanced photonic efficiencies. *J. Phys. Chem. C.* 113, 17 (2009), 7429–7435.
- [15] JEONG, S., AND MOON, J. Low-temperature, solution-processed metal oxide thin film transistors. *J. Mater. Chem.* 22, 4 (2012), 1243.
- [16] KELLY, K. L., CORONADO, E., ZHAO, L. L., AND SCHATZ, G. C. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *Phys. Chem. B* 107, 3 (2003), 668–677.
- [17] KUBO, W., AND TATSUMA, T. Photocatalytic remote oxidation with various photocatalysts and enhancement of its activity. *J. Mater. Chem.* 15 (2005), 3104 – 3108.

- [18] LI, Y., WANG, H., FENG, Q., GANG, Z., AND WANG, Z. S. Gold nanoparticles inlaid  $\text{TiO}_2$  photoanodes: a superior candidate for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.* 6 (2013), 2156–2165.
- [19] LINIC, S., CHRISTOPHER, P., AND INGRAM, D. B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nature Materials* 10 (2011), 911–921.
- [20] LIU, J., GENG, Y., POUND, E., GYAWALI, S., ASHTON, J. R., HICKEY, J., WOOLLEY, A. T., AND HARB, J. N. Metallization of branched dna origami for nanoelectronic circuit fabrication. *ACS nano* 5, 3 (2011), 2240–2247.
- [21] MARQUÉS HUESO, JOSÉ AND ABARGUES, R., VALDÉS, J. L., , AND MARTÍNEZ PASTOR, J. P. Ag and Au/dnq-novolac nanocomposites patternable by ultraviolet lithography: a fast route to plasmonic sensor microfabrication. *J. Mater. Chem.* 20 (2010), 7436–7443.
- [22] NOLTING, W., HAUNERT, L., AND BORSTEL, G. Temperature-dependent electronic structure and magnetic behavior of mott insulators. *Phys. Rev. B* 46 (1992), 4426.
- [23] ONG, B. S., LI, C. S., LI, Y. N., WU, Y. L., AND LOUTFY, R. Stable, solution-processed, high-mobility ZnO thin-film transistors. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 10 (2007), 2750 – 2751.
- [24] PARK, W. I., AND YI, G.-C. Electroluminescence in n-ZnO nanorod arrays vertically grown on p-GaN. *Advanced Materials* 16, 1 (2004), 87–90.
- [25] PEDRUEZA, E., VALDÉS, J. L., CHIRVONY, V., ABARGUES, R., HERNÁNDEZ-SAZ, J., HERRERA, M., MOLINA, S. I., AND MARTÍNEZ-PASTOR, J. P. Novel method of preparation of gold-nanoparticle-doped  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  plasmonic thin films: optical characterization and comparison with maxwell-garnett modeling. *Adv. Funct. Mater.* 21, 18 (2011), 3502–3507.
- [26] PILLAI, S. C., KELLY, J. M., RAMESH, R., , AND McCORMACK, D. E. Advances in the synthesis of ZnO nanomaterials for varistor devices. *J. Mater. Chem. C.* 1 (2013), 3268 – 3281.

- [27] POWELL, R., AND SPICER, W. Optical properties of NiO and CoO. *Phys. Rev. B* 2 (1970), 2182.
- [28] RAMESH, G. V., POREL, S., AND RADHAKRISHNAN, T. P. Polymer thin films embedded with in situ grown metal nanoparticles. *Chem Soc Rev* 38 (2009), 2646–2656.
- [29] SATO, H., MINAMI, T., TAKATA, S., AND YAMADA, T. Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin solid films* 236, 1 (1993), 27–31.
- [30] SUÁREZ, I., GORDILLO, H., ABARGUES, R., ALBERT, S., AND MARTÍNEZ PASTOR, J. P. Photoluminescence waveguiding in CdSe and CdTe QDs-PMMA nanocomposite films. *Nanotechnology* 22 (2011), 435202.
- [31] SUÁREZ, I., LARRUE, A., RODRÍGUEZ-CANTÓ, P., ALMUNEAU, G., ABARGUES, R., CHIRVONY, V., AND MARTÍNEZ-PASTOR, J. Efficient excitation of photoluminescence in a two-dimensional waveguide consisting of a quantum dot-polymer sandwich-type structure. *Optics letters* 39, 16 (2014), 4962–4965.
- [32] TALAPIN, D. V., AND MURRAY, C. B. Pbse nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors. *Science*. 310, 5745 (2005), 86–89.
- [33] THIMSEN, E., FORMAL, F. L., GRATZEL, M., AND WARREN, S. C. Influence of plasmonic Au nanoparticles on the photoactivity of  $Fe_2O_3$  electrodes for water splitting. *Nano Lett.* 11, 1 (2010), 35 – 43.
- [34] TSUKAZAKI, A., OHTOMO, A., ONUMA, T., OHTANI, M., MAKINO, T., SUMIYA, M., OHTANI, K., CHICHIBU, S. F., FUKU, S., SEGAWA, Y., OHNO, H., KOINUMA, H., AND KAWASAKI, M. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nature Materials* 4 (2005), 42 – 46.

- [35] WAN, Q., LI, Q. H., CHEN, Y. J., WANG, T. H., HE, X. L., LI, J. P., AND LIN, C. L. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Applied Physics Letters* 84, 18 (2004), 3654 – 3656.
- [36] WU, J.-J., AND TSENG, C.-H. Photocatalytic properties of nc-Au/ZnO nanorod composites. *Applied Catalysis B: Environmental* 66, 1 (2006), 51–57.
- [37] XIE, W., LI, Y., SUN, W., HUANG, J., XIE, H., AND ZHAO, X. Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216, 2-3 (2012), 149–155.
- [38] YAMABI, S., AND IMAI, H. Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions. *J. Mater. Chem.* 12 (2002), 3773 – 3778.
- [39] ZHENG, Y., ZHENG, L., ZHAN, Y., LIN, X., ZHENG, Q., AND WEI, K. Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: Synthesis, characterization, and photocatalysis. *Inorg. Chem.* 46, 17 (2007), 6980 – 6986.

---

### Síntesis y Caracterización Estructural y Óptica de Capas de Au-ZnO

---

#### **3.1. Síntesis de Capas Delgadas de ZnO y Au – ZnO**

##### **3.1.1. Formación de Nanopartículas de oro (NPs de Au) en Capas de ZnO**

El procedimiento consiste en depositar sobre sustratos de vidrio o silicio vía centrifugación (o bien el término en inglés, spin coating, que es más utilizado), una solución precursora de ZnO en metanol, en nuestro caso, hemos utilizado acetato de zinc ( $Zn(CH_3COO)_2$ ) y monoetanolamina (MEA) como precursor y ligando, respectivamente. Como precursor de NPs de Au, hemos usado el ácido cloroáurico ( $HAuCl_4$ ) disuelto en metanol, seguido de un tratamiento térmico en

un rango de temperatura de 200°C – 500°C por dos horas. La deposición de las capas se hace mediante 3 ciclos, garantizando espesores de 100 nm, espesor que nos permite medir las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales. En cada ciclo la capa se deja 10 minutos a 200°C, para evaporar el solvente y los residuos orgánicos. Durante el tratamiento térmico el ZnO y las nanopartículas de Au se transforman en una película delgada homogénea. Los sustratos utilizados para la fabricación de las capas son silicio y vidrio dependiendo de la propiedad eléctrica u óptica que se desee medir. Para una mejor adherencia los sustratos se dejan antes de su utilización en una solución de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) con peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) mezclados en una relación 3 : 1 (Solución piraña). Posteriormente los sustratos se introducen en ultrasonido 10 minutos en soluciones de metanol y acetona. Un procedimiento típico para sintetizar las capas de  $Au - ZnO$  consiste en la preparación de una disolución 0.7 M de  $Zn(CH_3COO)_2$  en MEA y MeOH, en una proporción 1:1. La disolución anterior se envejece 24 horas antes de la preparación de las capas en un baño térmico a 50°C. Posteriormente se preparan las disoluciones precursoras de las NPs de Au, en concentraciones de 8.0wt %, 14.7 wt %, 25,7 wt %, 34.1 wt % y 40.9 wt %, utilizando como solvente metanol. Tanto las disoluciones precursoras de Zinc, como de oro, se mezclan en una relación 1 : 1. La anterior disolución se deposita sobre un sustrato de vidrio o silicio vía centrifugación, de forma tal que se distribuya uniformemente sobre el sustrato. La velocidad de centrifugación utilizada durante la deposición es de 2200 rpm. La capa delgada que se obtiene mediante el anterior procedimiento es tratada térmicamente a 200°C para evaporar el solvente. Se realiza un segundo tratamiento térmico entre 200°C y 500°C para la completa descomposición del precursor de ZnO y la reducción del  $Au^{3+}$  a  $Au^0$ . En la figura 3.1 se muestra un esquema del proceso de sol gel por spin – coating utilizado para la preparación de las capas de  $Au - ZnO$ . Se parte de una disolución mixta, que resulta de disolver en una relación 1 : 1, la disolución precursora de ZnO y la disolución precursora de nanopartículas de oro.



Figura 3.1: Esquema de preparación de las capas de *Au – ZnO*

La síntesis de las capas de ZnO con NPs de Au ha sido estudiada por espectroscopía UV – Vis. En la figura 3.2 se muestra el espectro de absorción de capas de *Au – ZnO* preparadas con tres ciclos de deposición (para garantizar un espesor de más de 100 nm). Para seguir la evolución de los procesos de oxidación en la capa, se ha medido el espectro de absorción durante los primeros 90 minutos de tratamiento térmico.

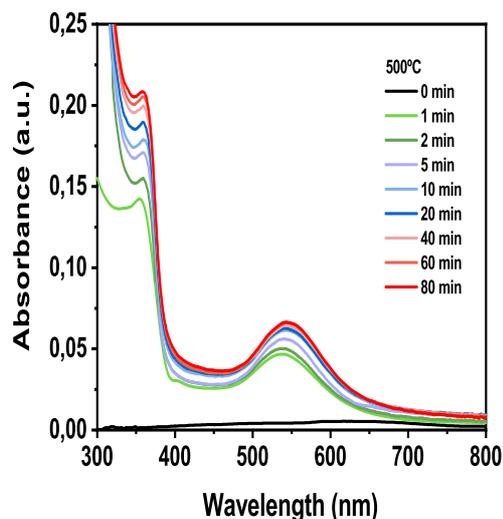


Figura 3.2: Evolución de la absorción de capas de *Au – ZnO* con el tiempo, a una temperatura de recocido de 500°C.

Después de 1 minuto las reacciones químicas esperadas para dar lugar a ZnO y Au metálico ya se han producido, pues se observa que las capas exhiben dos bandas de absorción centradas en 350 nm y 537 nm, asignadas a las absorciones excitónicas y plasmónicas, del ZnO y de las

NPs de Au, respectivamente [1]. A mayores tiempos de reacción, estas bandas incrementan su intensidad y gradualmente se van desplazando al rojo, mostrando nuevas absorciones en 356 y 547 nm, aproximadamente. Después de 60 min, la reacción de formación del *Au – ZnO* se ha completado y las variaciones de intensidad de los picos plasmónicos y exitónicos se reducen. Más adelante se mostrará el seguimiento térmico a las capas de *Au – ZnO* a diferentes temperaturas, preparadas en similares condiciones a las presentadas aquí.

### 3.2. Reacciones Químicas

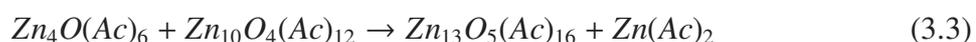
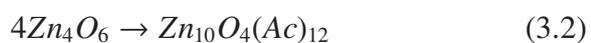
Son conocidos 4 tipos de procesos que dan origen a la formación de nanoestructuras de ZnO y que a su vez dependen de diferentes condiciones incluídas en la síntesis; tipo de solvente, ligando, temperatura, tiempo, etc. La primera de ellas es el oxy – acetato tetraedral  $Zn_4O(Ac)_6$ , también llamado, acetato básico de zinc y su homólogo  $Zn_{10}O_4(Ac)_{12}$ . Puede encontrarse un segundo compuesto conocido como ethoxy – acetato  $(EtOZnAc)_n$  el cual se encuentra formando estructuras filiformes. La tercera estructura es el hidroxyl – acetato  $Zn_5(OH)_8(Ac)_2(H_2O)_2$ , monómero compuestos de hojas laminares, también llamado sal de doble hidroxyl.

El grupo  $Zn_4O(Ac)_6$  se forma a partir de soluciones en etanol y 1 – propanol alrededor de 50°C, lo cual ha sido verificado en XDR y medidas de espectroscopía [2]. Recientemente, estudios de espectroscopía EXAFS resuelta en el tiempo en combinación con espectroscopías de absorción óptica UV – Vis y FTIR han confirmado lo expuesto anteriormente [3]. Estos autores de forma independiente han demostrado la aparición de estos grupos tetraédricos en soluciones basadas en etanol. Todas las observaciones experimentales indican que la etapa de calentamiento inicial se describe por la siguiente reacción global:



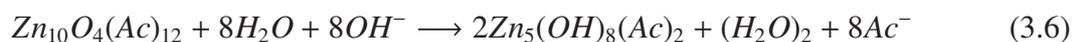
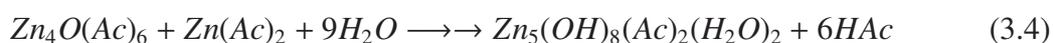
Donde la sal se convierte a  $Zn_4O(Ac)_6$  acompañada de la liberación de agua y moléculas de ácido acético. El olor afrutado característico de estas soluciones refleja la presencia de procesos de esterilización que ocurren simultáneamente. La forma tetrahedral  $Zn_{10}O_4(Ac)_{12}$  se identifica en estudios donde el acetato se deshidrata en presencia de anhídrico acético seguido de un reflujo en etanol [4]. Los análisis químicos elementales revelan la presencia de  $Zn_{10}O_4(Ac)_{12}$  asociado con la molécula de  $7EtOH$  y  $1H_2O$ . Los espectros FTIR y Raman mostraron las características vibracionales simétricas y asimétricas de los tetraedros localizados a  $\nu_s = 225cm^{-1}$  y  $\nu_{as} = 518cm^{-1}$ , respectivamente [3]. Además,  $Zn_4O(Ac)_6$  y  $Zn_{10}O_4(Ac)_{12}$  se han detectado en experimentos complementarios de espectroscopía de masas [2,4]. Por lo tanto, como se sugiere por otros grupos, el  $Zn_4O(Ac)_6$  se considera como un modelo molecular de ZnO.

El tercer producto detectado experimentalmente es el ethoxy – acetato (EtOZnAc), que se forma en soluciones donde se encuentran los grupos ya mencionados  $Zn_{10}O_4(Ac)_{12}$ . Después de varias semanas se pueden formar grandes monocristales a partir de soluciones dejadas a temperatura ambiente. El análisis cristalográfico hecho en dichos monocristales revela la presencia de cadenas de tetraedros ( $ZnO_4$ ) rotando aleatoriamente unidos a través de sus vértices. Dentro de esas cadenas, los iones de Zn están conectadas a través de puentes y ligando metoxy – acetato. El origen de la formación de ethoxy – acetato podría ser una lenta reacción química que tiene lugar entre los ya existentes grupos oxy – acetato bajo la participación de moléculas de etanol. Por ejemplo, la siguiente transformación podría ocurrir:



Durante la coalescencia y liberación de monómeros de  $Zn(Ac)_2$ , puede tener lugar la formación interfacial lenta de cristales de etoxi – acetato de zinc. La cuarta partícula primaria de interés es el hidroxio – acetato de zinc  $Zn_5(OH)_8(Ac)_2(H_2O)_2$ . La síntesis bien conocida de estos grupos

procede de la valoración de soluciones de sales de acetato de zinc mezcladas con NaOH [5]. Los grupos acetato precursores de Zn se forman preferentemente en presencia de  $H_2O$  e iones hidroxilo, los cuales se transforman fácilmente a altas temperaturas. La presencia de este compuesto laminar se puede probar por la observación del pico de difracción de rayos X característico situado a  $2\theta < 10^\circ$ . En otras mediciones, los nanocoloides de ZnO se condensaron en la presencia de TMAOH (Tetrametilamonio), sin tratamientos ultrasónicos adicionales. Por lo tanto,  $Zn_5(OH)_8(Ac)_2(H_2O)_2$ , podría ser considerado como un producto intermedio formado en condiciones de  $H_2O/OH$  bien definidas. No parece ser iniciador o el único precursor de la formación de NPs de ZnO derivados de las sales precursoras de ZnO. Para explicar la aparición de productos intermedios de los grupos acetato durante el crecimiento de nanopartículas de ZnO, existen al menos dos posibilidades. Por ejemplo, una reorganización  $H_2O/OH$  inducida de las especies tetrahédricas primarias y secundarias formadas durante los eventos iniciales de nucleación, ecuación 3.1 y 3.3.



Se puede observar que los grupos tetrahédricos oxy - acetato son ligeramente más estables que los grupos precursores de acetato de zinc más reactivos; además, la estabilidad del precursor secundario  $Zn_{10}O_4(Ac)_{12}$  aumenta fuertemente en presencia de  $1H_2O$  y  $7EtOH$ . La mayor estabilidad del monómero de hidroxy - acetato de zinc con respecto a los grupos oxy - acetato predice que una vez que cierta cantidad de agua está presente, los grupos oxy - acetato tienen preferencia sobre los hidroxy - acetato. Se ha calculado la distribución de carga en el estado de transición que corresponde a la reacción entre oxy - etilo y agua y se observó una formación espontánea de Zn - OH bajo liberación de HAc. Por último, el grupo precursor más estable es

la de zinc etoxy – etilo y, de hecho, esto se ha confirmado experimentalmente. Aunque en un proceso donde las reacciones son lentas, estos aglomerados de partículas crecen, convirtiéndose en grandes monocristales a partir de los sol-gel de etoxi – acetato. Es importante mencionar la fuerte unión química existente entre  $Zn^{2+}$  y ligandos Ac en todos los compuestos.

### 3.3. Caracterización Estructural

En la figura 3.3 se muestran los espectros de rayos X para las capas de  $Au-ZnO$  que han sido tratadas a temperaturas de  $200^{\circ}C - 500^{\circ}C$ , con el objeto de verificar que el material obtenido tiene un ordenamiento cristalino. Para temperaturas por debajo de  $200^{\circ}C$  los espectros de rayos X no presentan picos ya que el material es amorfo, debido a la insuficiencia de temperatura para disponer las moléculas en un ordenamiento cristalino [6]. Los diferentes picos que aparecen a  $2\theta = 31,8^{\circ}, 34,4^{\circ}, 36,2^{\circ}$  corresponden a los planos cristalinos (111), (002) y (010) de la wurtzita hexagonal de ZnO (JCPDS, File No. 36 – 1451) [7]. Mientras que los picos a  $2\theta = 38,1^{\circ}$  y  $2\theta = 44,4^{\circ}$  corresponden a la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del oro (JCPDS, File No. 4 – 0784). Hemos observado que la formación de los granos de ZnO y de las nanopartículas de oro, está fuertemente afectada por las condiciones de tratamiento térmico. La intensidad del pico (002) en las capas de  $Au-ZnO$  es de mayor intensidad en comparación con los picos (100) y (101). Esto puede indicar que la dirección de los cristales está preferentemente orientada a lo largo de la superficie del sustrato. De acuerdo con lo reportado por otros investigadores [6], el pico de reflexión del plano (100), incrementa su intensidad con la temperatura de oxidación y se desplazan ligeramente hacia valores mayores, en  $300^{\circ}C, 400^{\circ}C$  y  $500^{\circ}C$ ; esto debido a la tensión a lo largo del eje de crecimiento de las Nps de ZnO. Lo anterior indica una mejora en la estequiometría y la cristalinidad de la capa [6]. El proceso de oxidación se explicará más adelante.

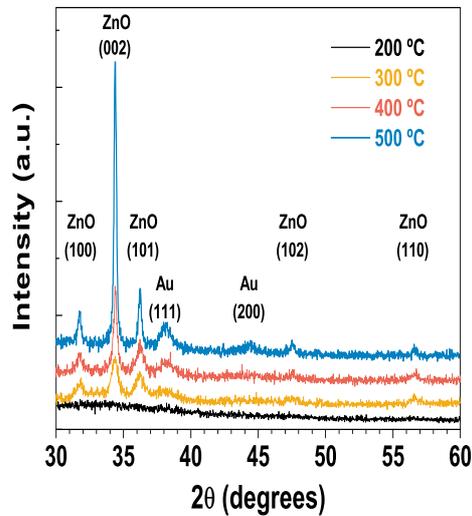


Figura 3.3: Espectro de Rayos X de capas de Au – ZnO a diferentes concentraciones de oro.

La tensión podría haberse originado por vacantes de oxígeno en los granos cristalinos de ZnO presentes en la capa [8,9], durante el calentamiento. Los picos de reflexión (110) y (101) se hacen más nítidos, debido al aumento de la intensidad de los picos con la temperatura de oxidación, lo que indica una mejora de la cristalinidad con el incremento de la temperatura. También, a mayor temperatura de oxidación, hay una mejora en la movilidad de las partículas, lo cual podría reducir la estructura de defectos en las NPs de ZnO [10]. Adicionalmente, la gran intensidad del pico (002) puede estar correlacionada con la interconexión de los cristales. Similarmente, podemos observar un incremento en la intensidad del pico (111) a medida que la temperatura se incrementa. Para seguir la evolución de la cristalización de las capas de *Au-ZnO* como función de la temperatura de tratamiento térmico, se ha determinado el tamaño de cristal de ZnO y Au a partir de los espectros de rayos X, para los planos (002) y (111) de ZnO y Au, respectivamente, usando la fórmula de Scherrer [11] y comparando con la información obtenida a partir de las imágenes SEM y TEM.

### 3.3.1. Morfología de las Capas

A continuación se relaciona el material con sus principales características morfológicas, obtenidas utilizando los microscopios electrónicos de barrido y de transmisión. En la figura 3.4 se muestra una imagen SEM de la superficie y una imagen SEM transversal de la capa, se puede ver que las capas obtenidas son suficientemente homogéneas. Las partículas exhiben una morfología irregular. Las NPs de ZnO, no son completamente esféricas, en promedio se distribuyen uniformemente y tienen diferentes tamaños. En la figura 3.5(a) se muestra una imagen TEM de alta resolución (HRTEM), se observan los dos tipos de partículas presentes en las capas depositadas, las de mayor contraste corresponden a las partículas de oro y las de menor contraste a las partículas de ZnO. Utilizando las imágenes HRTEM de las capas, es posible identificar los diferentes planos cristalinos presentes en el material.

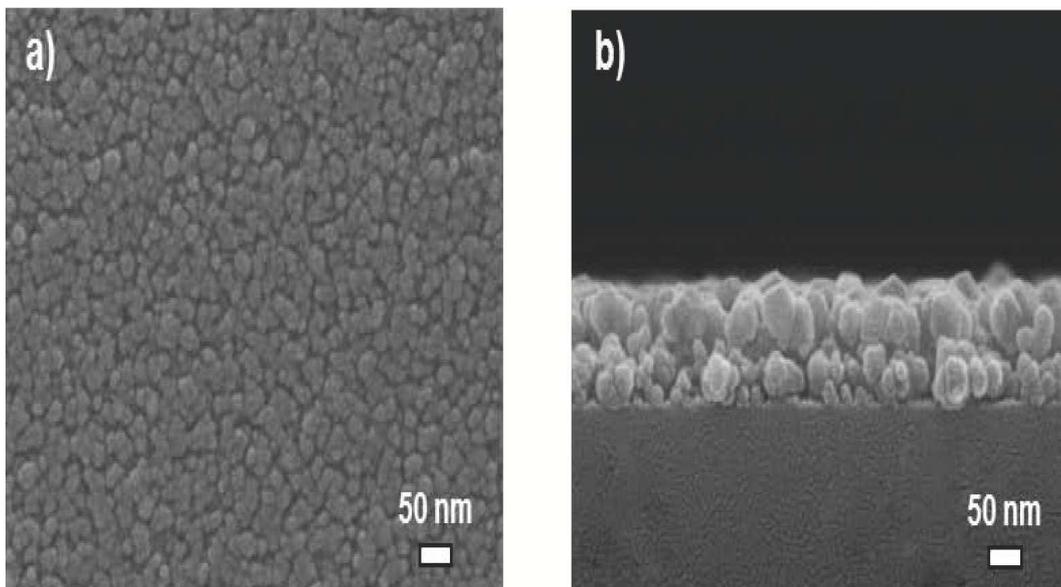


Figura 3.4: Imágenes SEM de la superficie e imagen SEM transversal de capas de *Au – ZnO*.

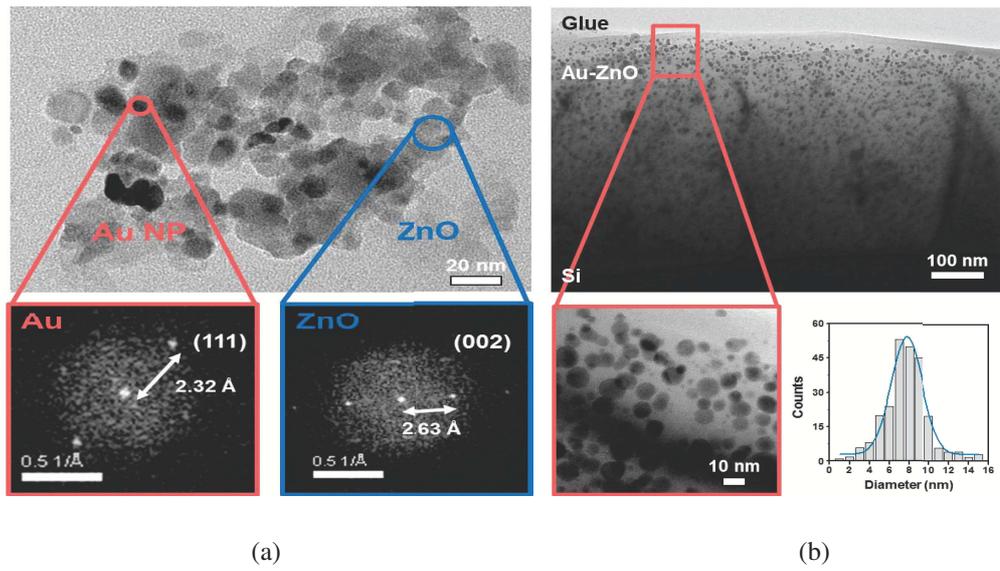


Figura 3.5: Figura 3.5(a) y 3.5(b), se muestran imágenes TEM de alta resolución (HRTEM) y TEM de las capas de  $Au - ZnO$ .

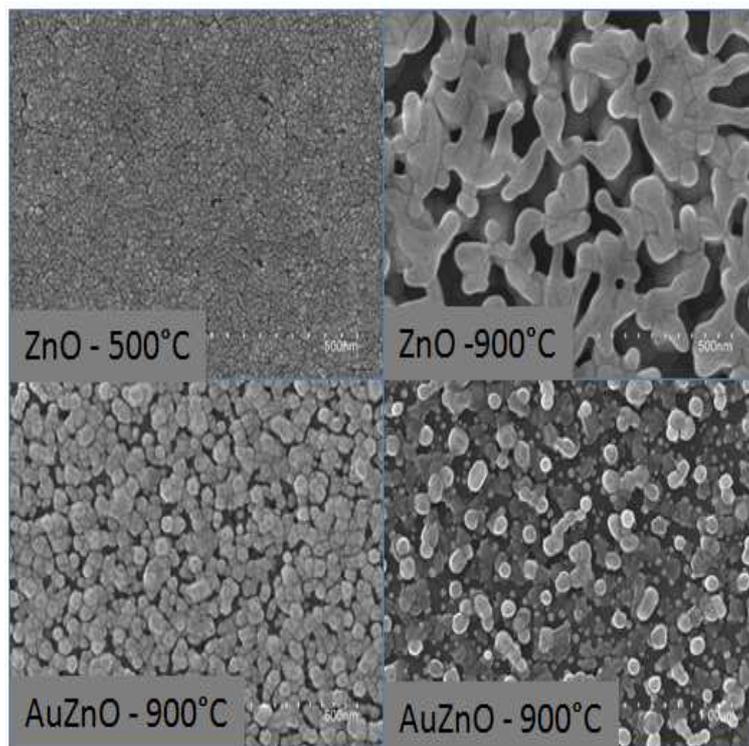


Figura 3.6: Efecto de la temperatura sobre los granos de  $ZnO$  y  $Au - ZnO$ .

Se ha encontrado que el  $ZnO$  y  $Au$  crecen principalmente en las direcciones (002) y (111),

respectivamente. Con distancias interplanares de 2.32 y 2.63 Å. En la figura 3.5(b) se muestra una imagen superficial y transversal de una capa de *Au – ZnO*, que muestra la distribución de las partículas en la capa y que se utiliza para realizar el histograma de tamaño, a partir del cual se concluye que el tamaño de grano de las capas de *Au – ZnO* se encuentra alrededor de 8 nm aproximadamente. La figura 3.6 corresponde a imágenes superficiales de capas de ZnO y *Au – ZnO* para 500°C y 900°C. A partir de estas imágenes se puede observar el efecto de la temperatura en el crecimiento de los granos de ZnO. Una vez formado el ZnO al aumentar la temperatura se origina un procesos de nucleación que aumenta el tamaño de los granos. A 900°C los granos se juntan formando grandes islas dentro de la capa. A alta temperatura de oxidación, los pequeños cristalitas se unen formando otros más grandes [8, 9]. Pese a tener un incremento de tamaño de grano en las capas a 900°C, en nuestro estudio esta temperatura no se analizará, más adelante se justifica la elección de la temperatura de trabajo.

Temperatura (°C)	Tamaño de ZnO (nm)		Excitón (nm)	Tamaño de Au (nm)		Plasmón (nm)
200	14.6 <sup>1</sup>		347			562
300	26.8 <sup>1</sup>	16.1 <sup>2</sup>	359	7.9 <sup>3</sup>	5.2 <sup>2</sup>	566
400	34.6 <sup>1</sup>	28.9 <sup>2</sup>	362	7.8 <sup>3</sup>	6.4 <sup>2</sup>	566
500	41.9 <sup>1</sup>	42.6 <sup>2</sup>	362	7.8 <sup>3</sup>	7.7 <sup>2</sup>	566

Tabla 3.1: Tamaño de Partícula. <sup>1</sup>SEM, <sup>2</sup>XRD, <sup>3</sup>TEM.

En la tabla 3.1 se relacionan los diferentes tamaños de partícula que han sido obtenidos a través de los espectros de rayos X e imágenes de SEM, TEM.

Utilizando imágenes SEM transversal se determinó el espesor de capas ZnO a distintas concentraciones de precursor de Zinc (0.3 M, 0.5 M y 0.7 M de ZnO), al igual que en capas *Au – ZnO* con 14.7wt % de Au, y los resultados se presentan en la tabla 3.2. Se relaciona además el espesor de la capa con el mínimo de reflectividad y la aparición de la LSPR de las NPs de oro

en las capas  $Au - ZnO$ .

Muestra	Espesor (nm)	Mínimo de reflectividad (nm)	
		Excitón	Plasmón
0.3 ZnO	73.26	361	-
0.5 ZnO	100.28	362	-
0.7 ZnO	121.82	367	-
0.3 $Au - ZnO$	106.14	359	633
0.5 $Au - ZnO$	130.88	360	609
0.7 $Au - ZnO$	136.04	377	561-778

Tabla 3.2: Espesor y mínimos de reflectividad para capas de ZnO y  $Au - ZnO$ .

### 3.4. Análisis Térmico

El análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) de una solución hecha a partir de  $Zn(Ac)_2$ ,  $HAuCl_4$ , etanolamina y metanol, se describe a continuación. Las temperaturas de tratamiento térmico son determinantes en las síntesis de las capas de  $Au - ZnO$ . La figura 3.7 muestra los termogramas de descomposición para soluciones de acetato de zinc a diferentes concentraciones de oro. En la figura 3.7(a), puede observarse que en el rango de temperatura de  $80^\circ C - 135^\circ C$ , la curva TGA muestra una pérdida de masa de 26.4 % debido a la evaporación de agua, metanol y ácido acético. Los resultados de Arii and Kishi [12] sobre tratamientos térmicos de  $Zn(Ac)_2$  muestran que es necesario la presencia de vapor de agua a determinada temperatura para la descomposición de las moléculas de acetato de zinc y formar óxido de zinc sólido y liberar ácido acético (ión acetato). Para ese mismo rango de temperatura el termograma DTA muestra un pico endotérmico a  $110^\circ C$ . Otro evento térmico tiene lugar de  $135^\circ C - 190^\circ C$  donde la pérdida de masa está alrededor de 6.5 % y puede ser atribuida a la

evaporación o descomposición de la monoetanolamina. Existe una máxima pérdida de peso de 29.6 % entre 190°C - 350°C, debida principalmente a la desorción y/o descomposición de los grupos acetato de ZnO basados en aglomeraciones de átomos de  $(Zn_4O(Ac)_6, Zn_5(OH)_8(Ac)_2 \cdot 2H_2O)$ , así como la pérdida de HCl y  $Cl_2$  de la reducción de  $HAuCl_4$  a Au(0).

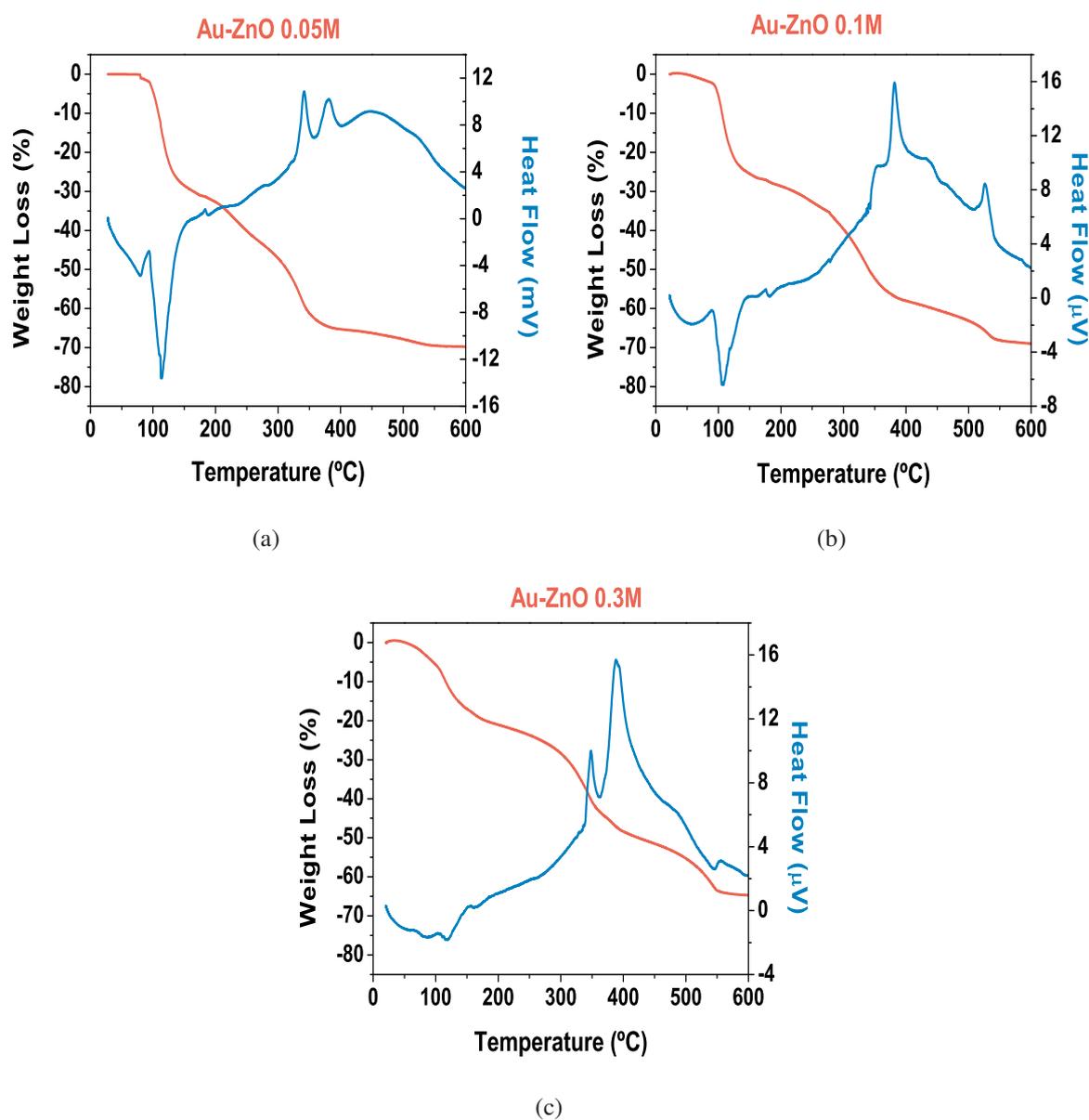


Figura 3.7: Termograma TGA-DTA de Au – ZnO para diferentes concentraciones de  $Au^{3+}$ .

La última etapa de 350°C - 500°C muestra únicamente una pérdida de masa de 6.4 % como

resultado de la combustión de residuos orgánicos. Los dos picos exotérmicos que aparecen a 330°C - 380°C, indican la formación de los cristales de ZnO y Au [13]. El ancho del pico exotérmico entre 400°C - 500°C revela que la cristalización continúa y podría indicar la formación de cristales de mayor tamaño, junto a pequeñas pérdidas de peso alrededor de 500°C. Sobre la base de estos resultados, toda la masa restante es de aproximadamente 31.1 %, lo cual correspondería a 35 % de la masa *Au - ZnO* esperada y calculada a partir de la concentración inicial de precursores.

Estos resultados sugieren que la temperatura óptima de tratamiento térmico es de 500°C, con la cual se tendría una completa descomposición térmica de *Zn(Ac)<sub>2</sub>* a ZnO cristalino y la reducción de *HAuCl<sub>4</sub>* a nanocristales de *Au<sup>0</sup>*. Lo anterior está relacionado con los espectros de rayos X, descritos anteriormente. Teníamos que cuando la temperatura se incrementa de 300°C a 500°C, las películas crecidas mostraron estructura policristalina con fase de wurtzita hexagonal. De acuerdo con lo reportado por otros investigadores, el pico de reflexión del plano (100) en la capa, incrementa su intensidad con la temperatura de recocido a 300°C, 400°C y 500°C; debido a la tensión a lo largo del eje de crecimiento de las Nps de ZnO [8, 9].

25.7 % Wt de Au			50.9 % Wt de Au		
Evento Térmico TGA (°C)	Pico Máximo DTA (°C)	Wt %	Evento Térmico TGA (°C)	Pico Máximo DTA (°C)	Wt %
92 – 131	106	31	57 – 100	64	11
161 – 185	175	0.6	100 – 138	107	14
290 – 364	351	27	295 – 363	348	25
372 – 515	381	10	384 – 507	388	13
515 – 544	526	6	540 – 586	554	1.5

Tabla 3.3: Eventos térmicos TGA y DTA de capas de 25.7 % en peso de Au y 50.9 % en peso de Au

Los eventos térmicos de capas de 25.7 % y 50.9 % en peso de Au obtenidos a partir de los termogramas TGA y DTA de las figuras 3.7(b) y 3.7(c) se muestran en la tabla 3.3. A partir de esta información se puede ver que existe una correlación entre las pérdidas de masa en cada uno de los eventos térmicos TGA y los máximos endotérmicos u exotérmicos que se observan en los termogramas DTA.

### 3.5. Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)

Las nanoestructuras de ZnO y *Au – ZnO* fueron analizadas por Espectroscopía Fotoeléctrica de Rayos X (XPS). La figura 3.8 muestra los espectros XPS de capas de *Au – ZnO*. Se observan las energías de enlace de Zn 2p, con una diferencia de energía entre ellas. Esto es debido a las diferentes morfologías superficiales en las cuales crecen las nanopartículas. Las dos energías de enlace se atribuyen a las interacciones de los átomos de la superficie con el ambiente químico y a la variación de la morfología superficial. El nivel base 2p de Nps de ZnO tiene dos picos localizados alrededor de 1043.7 eV y 1020.7 eV atribuidos a Zn 2p<sub>1/2</sub> y Zn 2p<sub>3/2</sub>, respectivamente. Estos resultados indican que los electrones de valencia de Zn en la superficie corresponden al nivel 2p<sub>3/2</sub>. La diferencia en la energía de enlace de 2p<sub>1/2</sub> y 2p<sub>3/2</sub> es 23 eV.

La figura 3.8 muestra los espectros XPS para las regiones 4f de Au y 3p de Zn. Hemos observado que los picos 4f de Au pueden ser vistos únicamente a 500°C, indicando que las nanopartículas migran a la superficie. Mientras el pico Au 4f<sub>7/2</sub> puede únicamente ser visto a 81.3 eV. El pico de Au 4f<sub>5/2</sub> localizado a 86.6 eV está parcialmente solapado con un fuerte pico de Zn 3p<sub>3/2</sub>. Esos dos picos indican la presencia de oro metálico Au<sup>0</sup> sobre la superficie de la capa de ZnO. Sin embargo, sus energías de enlace son mucho más bajas que las del material masivo (84.0 y 87.6 eV respectivamente). Este corrimiento negativo puede ser atribuido a la transferencia de electrones de ZnO a las nanopartículas de oro debido a su fuerte interacción

[14].

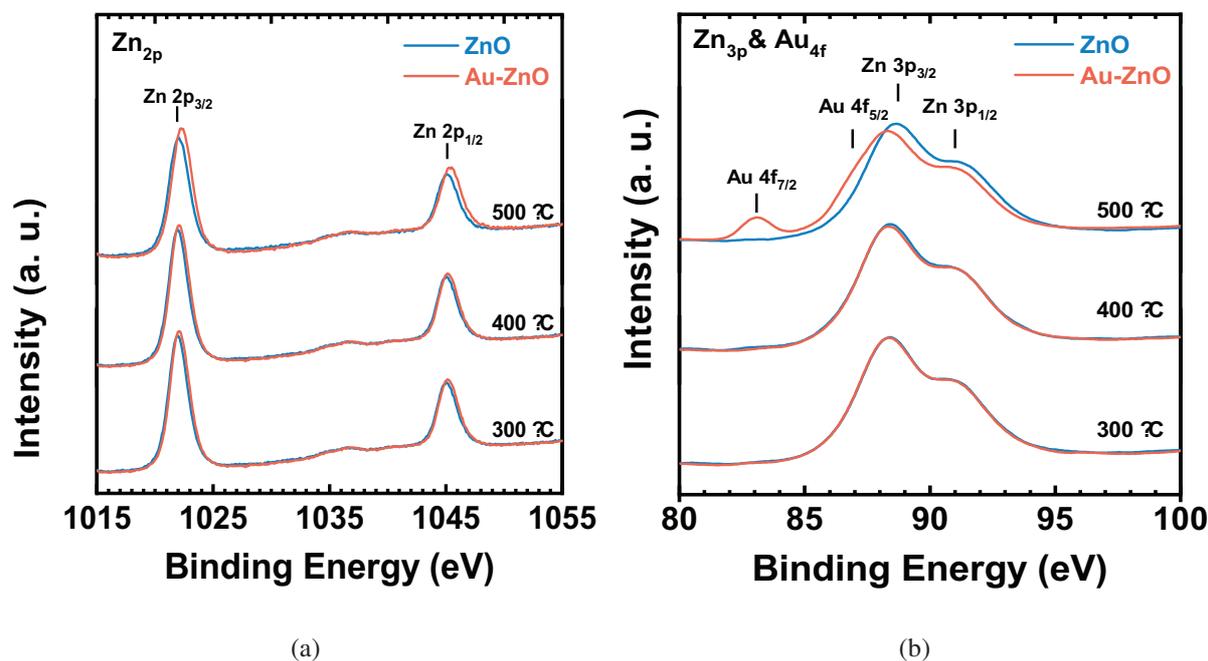


Figura 3.8: Espectros XPS de capas de ZnO y Au – ZnO

Otra posible razón del desplazamiento negativo podría ser atribuido a la forma esférica de las Nps de Au. Se ha reportado que las nanopartículas más esféricas tienen una menor energía de enlace y por tanto una menor energía de formación en comparación con otras superficies [15]. Para las temperaturas en las que hemos trabajado no hemos encontrado evidencia de la presencia de oro iónico  $Au^+$  y  $Au^{3+}$ .

## 3.6. Caracterización Óptica

### 3.6.1. Espectros de Absorción de Capas de ZnO y Au-ZnO

Las capas delgadas crecidas a través del método sol-gel por spin coating, presentan absorción debida, tanto a procesos excitónicos, como plasmónicos, que se describirán a continuación. En el caso del ZnO y de muchos semiconductores, las constantes ópticas, en la región que ocu-

En las transiciones entre bandas, dependen fundamentalmente de la estructura electrónica. En el ZnO la interacción excitónica en la vecindad del borde de la banda directa más baja del semiconductor cambia drásticamente los espectros ópticos y oscila alrededor de 3.22 eV [16, 17].

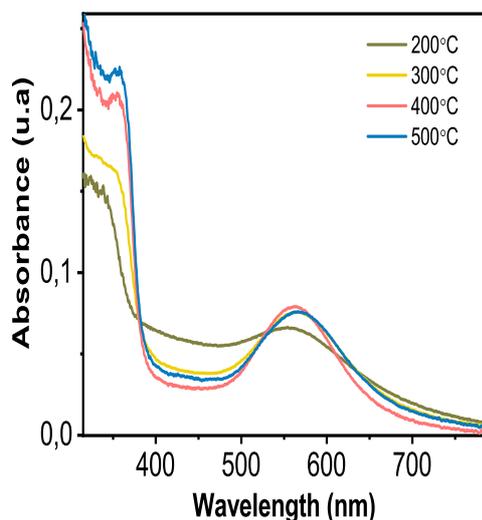


Figura 3.9: Espectros de Absorción de capas de  $Au - ZnO$  a diferentes temperaturas.

Las NPs de Au, también tienen su región de absorción, que depende de distintas características. El origen físico de la absorción de luz por parte de las NPs de Au es una oscilación coherente de los electrones de la banda de conducción, inducida por la interacción con el campo electromagnético, que ya describimos en la introducción (capítulo 1), como absorción LSPR. La mayor parte de los trabajos experimentales relativos a metales plasmónicos se han llevado a cabo con Cu, Ag y Au. Como se mencionó en el capítulo 1.

La figura 3.9 muestra el espectro de absorción de capas de  $Au - ZnO$  a diferentes temperaturas de recocido de las capas después del proceso de spin-coating de la disolución precursora. Se observa que el máximo de absorción excitónica se incrementa de 200°C - 500°C, junto con el incremento de la absorción, se observa un corrimiento del máximo de absorción excitónica del ZnO a 347 nm, aunque este corrimiento se puede deber a un mayor ensanchamiento de la resonancia excitónica. Sin embargo, no se observa un cambio significativo en la LSPR

para temperaturas superiores a 300°C. Los picos plasmónicos que aparecen a 566 nm con un ancho de banda e intensidad similar, indican que la reducción del Au<sup>3+</sup> a Au<sup>0</sup> se completa a una temperatura de unos 300°C, tabla 3.1. En general, el tamaño de grano de las capas crece con el incremento de la temperatura, tabla 3.1. Para las partículas de ZnO que han sido tratadas a 200°C hemos estimado el tamaño de los granos de ZnO alrededor de 14.6 nm, siendo el material aún amorfo. A bajas temperaturas de tratamiento térmico la nucleación de ZnO se controla cinéticamente porque la difusión de los reactivos es limitada y se forman pequeños granos. Cuando la temperatura se incrementa, la reacción está termodinámicamente controlada porque la difusión del reactivo es más rápida de forma tal que crecen granos más grandes [18]. Por medio de la temperatura se puede modificar el tamaño de los granos presentes en las capas. En este sentido, desde 300°C hasta 400°C, el tamaño de grano de ZnO aumenta de 26.8 nm a 34.6 nm (caracterización SEM), mientras que el tamaño cristalino crece de 16.1 nm a 28.9 nm (espectros de difracción de rayos X). A 500°C se observa que el tamaño de grano es de alrededor de 42 nm y coincide con el tamaño cristalino estimado por XRD, por lo que podemos decir que a esta temperatura los granos de la capa de ZnO son totalmente cristalinos. Tal aumento del tamaño de grano del ZnO cristalino es consistente con el aumento de la absorción excitónica, mostrada anteriormente. El proceso de cristalización de las NPs de Au también se completa a 500°C cuando vemos que el tamaño de la NP coincide con el tamaño cristalino deducido por XRD, de forma tal que la temperatura óptima de tratamiento térmico se encuentra alrededor de 500°C.

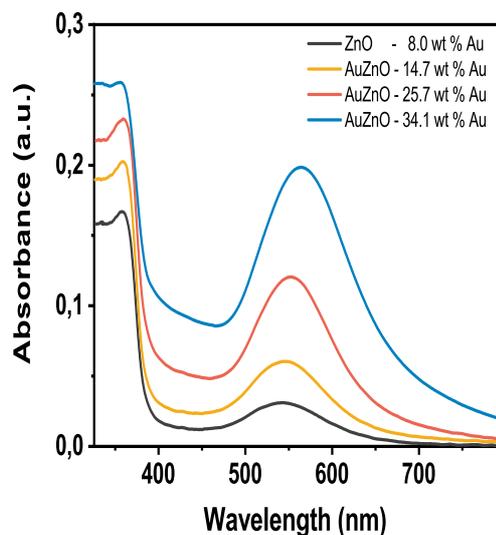


Figura 3.10: Espectros de Absorción de capas de  $Au - ZnO$  a diferentes concentraciones de  $Au^{3+}$ .

La figura 3.10 corresponde a los espectros de absorción UV-Vis del nanocomposite  $Au-ZnO$  para diferentes concentraciones del precursor de las NPs de Au, donde observamos que las propiedades ópticas se modulan modificando la concentración de los reactantes. La intensidad de la LSPR se incrementa linealmente a medida que se incrementa la cantidad de oro dentro de la capa.

Concentración Au (III) wt( %)	Excitón (nm)	Plasmón (nm)
8.0	361	542
14.7	361	544
25.7	361	553
34.2	361	570

Tabla 3.4: Relación de la concentración de  $Au^{3+}$  con la posición del excitón ZnO y del plasmón de Au, figura 3.10.

La banda de absorción LSPR presenta un corrimiento al rojo de 542 nm a 570 nm para concentraciones de 8.0 a 34.2 wt % de Au, respectivamente. Este cambio es debido al incremento

de diámetro de las NPs de Au, de 7.5 nm a 15 nm, medidos a partir de la anchura de los picos deducidos por XRD, pero también puede darse un cierto acoplamiento entre NPs de Au, por reducirse su distancia promedio. Para concentraciones mayores del precursor de Au el espectro de absorción del nanocomposite presenta una gran distorsión, por lo que podemos decir que se altera notablemente la estructura cristalina del nanocomposite y no lo consideraremos en este trabajo.

La banda de absorción excitónica se observa prácticamente a la misma longitud de onda para todas las concentraciones hasta 34.2 %. El tamaño de grano de ZnO medido es de 28.5 nm, 41.9 nm, 42.5 nm y 42.8 nm para concentraciones de oro de 8.0 wt %, 14.7 wt %, 25.7 wt % y 34.1 wt %, respectivamente. Se ha reportado que la cantidad de agua es importante en la síntesis del ZnO debido a que promueve la hidrólisis y la condensación del  $Zn(Ac)_2$  [19]. Cuando se incrementa la concentración de  $HAuCl_4 \cdot H_2O$  dentro de la solución precursora de  $Au - ZnO$ , se incrementa la cantidad de agua, lo cual acelera el crecimiento de los granos de ZnO.

### 3.6.2. Transmitancia de Capas ZnO y Au-ZnO

En la Figura 3.11(a), pueden observarse los espectros de transmitancia para distintas concentraciones de precursor de Zinc,  $Zn(CH_3COO)_2$ , (0.3M, 0.5M y 0.7M). El espesor de la capa se encuentra alrededor de 22 nm aproximadamente. Existen ciertas características compartidas entre los tres espectros. En primer lugar hay un comportamiento casi asintótico hacia longitudes de onda grande, entre 400 nm y 700 nm, influenciado por las franjas de interferencia entre los frentes de onda generados en las dos interfaces (aire y sustrato). En segundo lugar aparece un borde de absorción en la región de longitudes de onda entre 360 y 390 nm que se asocia con el ZnO. El óxido de Zinc (ZnO) es un semiconductor transparente y eso se verifica en los espectros de transmitancia, que muestran un porcentaje de transmitancia alrededor de 80 % y que disminuye para longitudes de onda por debajo de los 400 nm, debido al comienzo del borde de

absorción del ZnO [20].

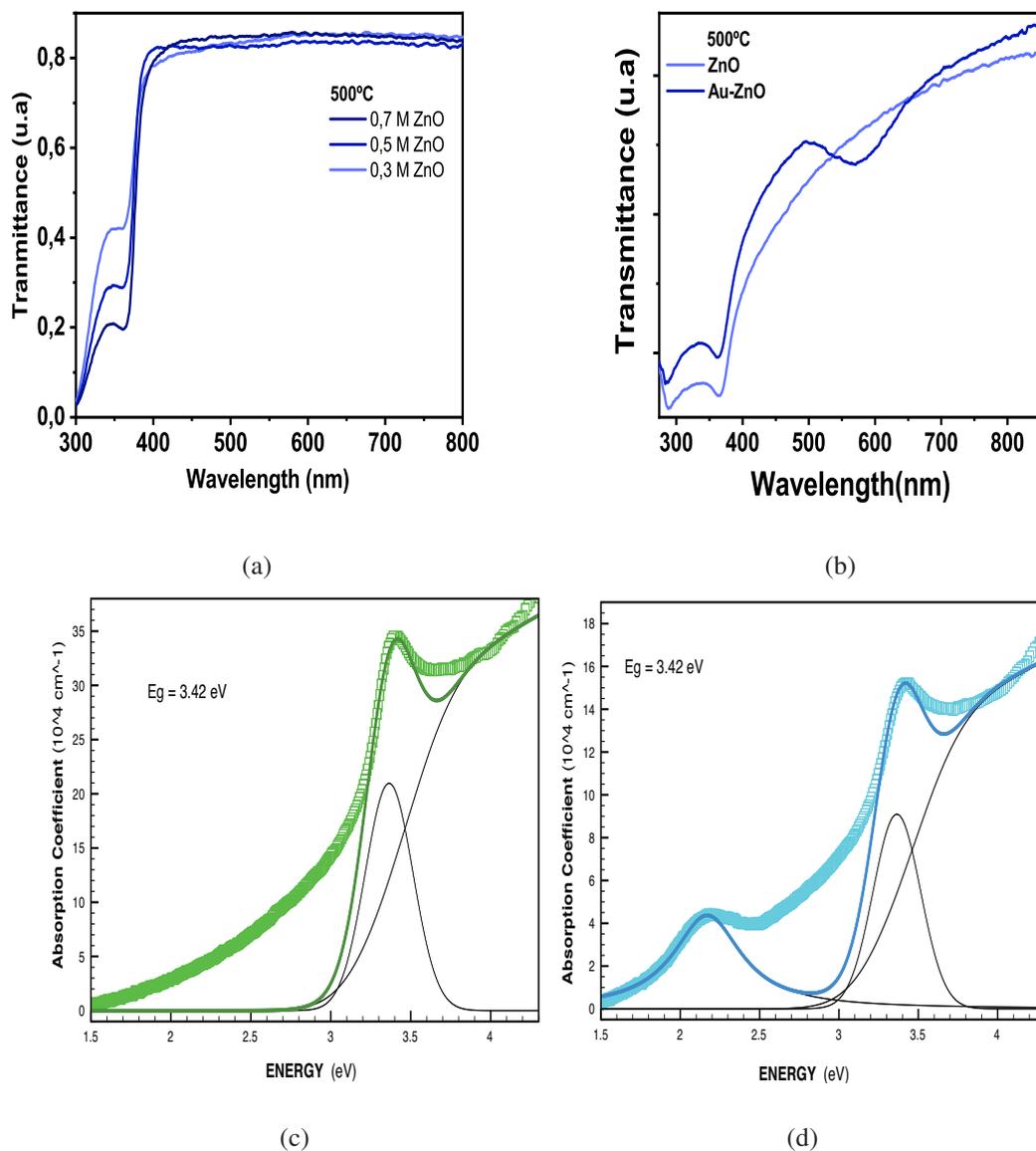


Figura 3.11: Espectros de transmitancia de capas de ZnO a diferentes concentraciones de precursor de Zinc, figura 3.11(a). Capa representativa de ZnO y Au – ZnO a partir de las cuales se evalúa el coeficiente de absorción, figura 3.11(b), temperatura de recocido 500 °C y 14.7 % en peso de Au. Finalmente coeficiente de absorción para capa representativa 0.7M de ZnO y Au – ZnO con 14.7 % en peso de Au, figuras 3.11(c) y 3.11(d) a una temperatura de recocido de 500°C.

En la figura 3.11(b), se muestran dos espectros de absorbancia de capas ZnO y Au – ZnO

que se utilizarán para determinar el coeficiente de absorción. El comportamiento de la capa ZnO presenta una ligera diferencia con las que aparecen en la figura 3.11(a), probablemente la capa ZnO de la figura 3.11(b) sea menos transparente debido a los efectos del sustrato y el espesor de la capa. Cabe destacar que las condiciones de preparación son las mismas y claramente la zona de absorción se encuentra para longitudes de onda inferiores a 400 nm. En las figuras 3.11(c) y 3.11(d) se muestra el coeficiente de absorción para una capa representativa de 0.7 M ZnO y Au – ZnO con 14.7 wt % en peso de Au. El coeficiente de absorción se obtiene a través de los espectros de transmitancia, figura 3.11(b) y el espesor de capa de 46 y 92 nm, respectivamente. Para las capas analizadas éste se encuentra alrededor de  $\approx 35,0 * 10^4 \text{ cm}^{-1}$  y  $16,0 * 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , en ZnO y Au – ZnO; valores que se midieron en el máximo del excitón  $\approx 3.35$  eV. Para normalizar el espectro de transmitancia se utilizó un valor aproximado del índice de refracción en la zona de no absorción, alrededor de 800 nm, de  $n=1.9$  aproximadamente [21] y las expresiones:

$$T_0 = \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2} \quad R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (3.7)$$

que permiten obtener el coeficiente de absorción  $\alpha$  en función de la transmitancia:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1 - R)^2}{2T} + \sqrt{\left( \frac{(1 - R)^2}{2T} \right)^2 + R^2} \right] \quad (3.8)$$

Para realizar el ajuste del coeficiente de absorción se utiliza la ecuación 3.9. Por tratarse de partículas cargadas, entre el electrón y el hueco generados por absorción del fotón existe una interacción electrostática, que, en determinadas condiciones puede dar lugar a estados ligados en los que el electrón y el hueco forman una especie de átomo hidrogenoide, llamado excitón. Sus estados ligados constituyen un espectro discreto que, para valores pequeños de la energía cinética, se sitúan en la banda prohibida y da lugar a picos de absorción situados inmediatamente por debajo del valor del gap. Los estados no ligados serán los correspondientes al espectro continuo de la interacción coulombiana, en los que las funciones de ondas se ven también

modificadas.

Los picos de absorción excitónicos aparecen con cierta anchura, tanto mayor cuanto mayor es la temperatura. Si éstos son muy anchos, el frente de absorción se puede modelizar (y ajustar) suponiendo que está constituido por una lorentziana centrada en el pico excitónico ( $E_1 = E_g - R_y^*$ ),  $R_y^*$  es la energía de enlace del excitón (Energía de Rydberg) y de anchura  $\Gamma_e$ , más una función arco tangente que representa a el continuo, centrada en  $E_g$  y con una anchura  $\Gamma_c$ :

$$\alpha(E) = A \left( \frac{\Gamma_e}{(E - E_1)^2 + \Gamma_e^2} \right) + B \left( \frac{\pi}{2} + \arctan \left( \frac{E - E_g}{\Gamma_c} \right) \right) \quad (3.9)$$

El valor de la energía de banda prohibida, para las tres capas analizadas se encuentra alrededor de 3.32 -3.35 eV y sigue estando de acuerdo con lo reportado en la literatura [22].

El borde de absorción fundamental en ZnO corresponde a la transición directa desde la banda de valencia más alta a la banda de conducción más baja en el punto  $\Gamma$  ( $\kappa = 0$ ). La figura 3.12 muestra un esquema de las estructuras de las bandas de conducción y valencia en el punto  $\Gamma$  de los cristales de zinc-blende (cúbico) y wurtzita (hexagonal). En la red hexagonal, la banda de conducción es similar a una s, con simetría  $\Gamma_7$ . La banda de valencia es similar a p, dividiéndose en tres bandas degeneradas con números cuánticos  $J_z = 1/2, 3/2, 1/2$ , debido a las interacciones espín-órbita y el campo cristalino. Por conveniencia, las denotaciones A, B y C se utilizan para estas tres bandas de valencia [23]. En la red cúbica, la banda de valencia similar a p se divide debido a la interacción espín-órbita en un estado  $\Gamma_5$  degenerado cuádruple y un estado  $\Gamma_7$  degenerado doble.

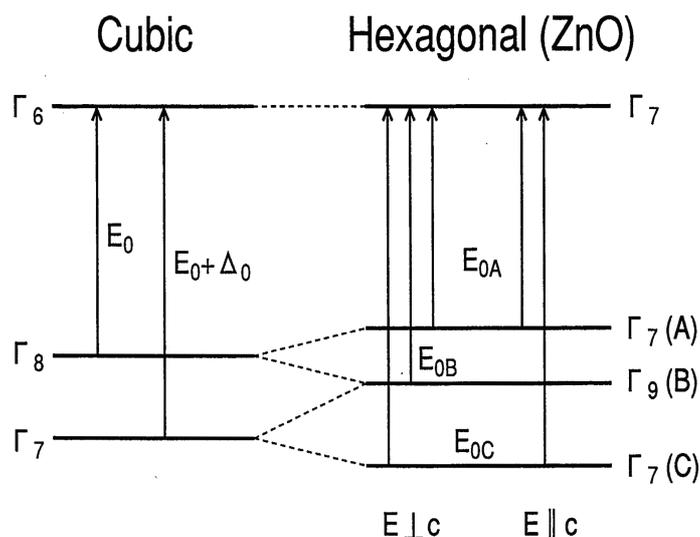


Figura 3.12: Banda de energía en el punto  $\Gamma$  de las redes zinc-blenda (cúbica) y wurtzita (hexagonal) [21].

Las constantes ópticas en la región de transición entre bandas de los materiales cristalinos dependen fundamentalmente de la estructura de bandas de energía electrónica de los materiales. Es bien sabido que la interacción excitónica en la vecindad del borde de la banda directa más baja del semiconductor cambia drásticamente los espectros ópticos. Las transiciones excitónicas juegan un papel importante en el proceso óptico fundamental, ya que las interacciones de coulomb siempre están presentes entre los electrones y los huecos.

La ecuación de masa efectiva proporciona las soluciones de las partes discreta y continua de los estados del excitón. Los fuertes picos en la parte real del índice de refracción ( $n$ ) y parte imaginaria ( $k$ ), aparecen alrededor de 3.4 eV y se deben principalmente a las transiciones excitónicas discretas [21]. En nuestro caso la energía que corresponde a las transiciones en el borde de absorción fundamental de ZnO, aparece alrededor de 3.32 eV, para capas únicamente con óxido de zinc.

En la figura 3.13 se muestra cómo varía la transmitancia de las capas de ZnO con la introducción de NPs de Au. Se incorporan nanopartículas en una concentración de 14.7 wt % de Au, variando la concentración de óxido de Zinc desde 0.3 M hasta 0.7 M.

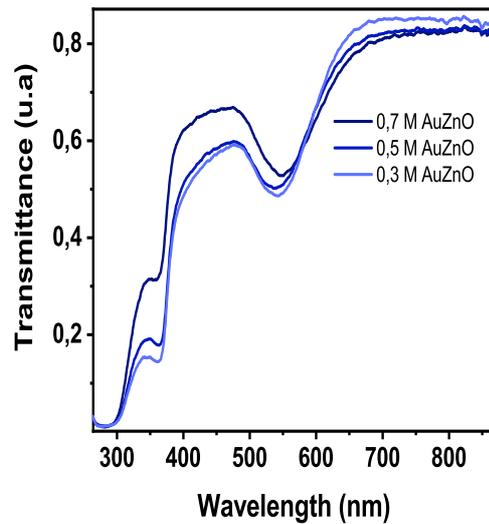


Figura 3.13: Espectros de transmittancia para distintas concentraciones de precursor de Zinc, 0.3 M hasta 0.7 M y una misma concentración de oro (14.7 % en peso de Au). El espesor de capa determinado a partir del ajuste es 20 nm y 22 nm, respectivamente.

El espesor correspondiente encontrado es de 20 nm, 22 nm, 20 nm. Los espesores de capa se han obtenido utilizando el formalismo de la matriz de transferencia [24]. Para la capa de 0.3 M ZnO, se observa que los mínimos de transmittancia ocurren alrededor de la absorción excitónica ( $\approx 370$  nm) del ZnO y la absorción plasmónica de las nanopartículas de oro (550 nm). Para la concentraciones de 0.5 M, se presentan mínimos de transmittancia en 365 nm y 539 nm. Finalmente para 0.7 M, 363 nm y 544 nm. Los valores de las absorciones plasmónicas y excitónicas, no varían considerablemente, el espesor de capa encontrado se encuentra alrededor de 21 nm.

La frecuencia de resonancia plasmónica (LSPR) depende fuertemente del tamaño, forma, interacciones interpartícula, propiedad dieléctrica y ambiente local de las nanopartículas. [25]. La frecuencia de oscilación está críticamente determinada por cuatro factores: la densidad de electrones, la masa efectiva de los electrones, la forma y el tamaño de la distribución de carga. Sin embargo, en el rango de concentraciones del precursor de oro no observamos una variación clara de la LSPR.

### 3.6.3. Reflectividad de Capas ZnO y Au-ZnO

La figura 3.14, corresponde a medidas de reflectividad hechas en capas variando la concentración de precursor de zinc de 0.3 - 0.7 M. Para 0.3 M y 0.5 M no se observan mínimos de reflectividad en el rango visible debido a que la capa no tiene un espesor suficiente. Para 0.7 M se observa que el mínimo de reflectividad se encuentra en 720 nm.

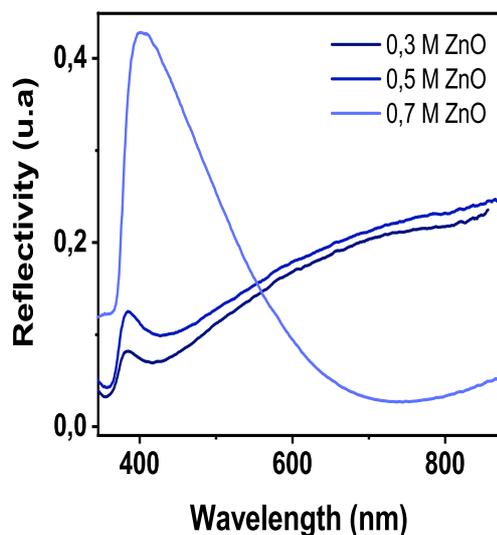


Figura 3.14: Reflectividad de capas para distintas concentraciones de precursor de Zinc, desde 0.3 M hasta 0.7 M. Espesor de capa 50 nm.

El efecto de variar la concentración de zinc en la capa es también la de modular el espesor de la misma como se observa a partir de los anteriores espectros. Existen otros mínimos de reflectividad alrededor de los 370 nm, asociados con las absorciones excitónicas del ZnO para esas concentraciones. El espesor de capa medido a través de los ajustes, utilizando el formalismo de la matriz de transferencia [24] (ver Sección 1.2 de la Introducción), es de 50 nm para concentraciones de 0.3 M y 0.5 M, mientras que aumenta a 95 nm para 0.7 M. De acuerdo con la figura 3.14 se identifica una reflectividad alrededor del 20 % a concentraciones inferiores a 0.5 M de ZnO y del 40 % para 0.7 M de ZnO. Esta variación en el valor de la reflectividad se puede deber a cambios en el índice de refracción de la capa con la variación de la concentración

de precursor de Zinc. Finalmente, es de destacar que el mínimo que se observa a la longitud de 720 nm coincide con la condición de mínimo de reflectividad en una lámina delgada,  $n\lambda/4$ , para el espesor de la capa (95 nm) con  $n = 1.9$ .

En la figura 3.14, el inicio del frente de la absorción óptica se identifica por el aumento en reflectancia. Por tanto, el pico a 3.86 nm en la curva de reflectividad corresponde al comienzo del borde de absorción. Además, la reflectividad disminuye bastante monótonamente con la longitud de onda hasta aproximadamente 178 nm [16, 17].

El mínimo de reflectividad observado sobre 370 nm en la muestra de 0.7 M, está de acuerdo con las medidas de reflectividad a temperatura ambiente realizadas por otros investigadores [16]. En este trabajo se observan picos a 3.77 nm para  $E \perp c$  y en 372 nm para  $E \parallel c$  que se pueden explicar como picos de excitón A, B ( $n = 1$ ) para  $E \perp c$  y C ( $n = 1$ ) para  $E \parallel c$ , de forma similar a lo observado a baja temperatura en las mediciones realizadas por Liang y Yoffe [26].

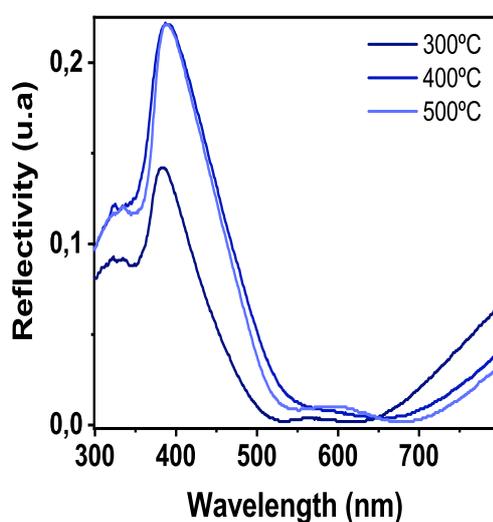


Figura 3.15: Reflectancia de capas de  $Au - ZnO$  para diferentes temperaturas, concentraciones de 0.7 M ZnO y 14.7 % en peso de Au para temperaturas de 300 - 500°C. El mejor ajuste realizado para estas curvas con el modelo de matriz de transferencia (ver Sección 1.2) nos da un espesor aproximado de unos 160 nm para las tres capas.

A continuación se presentan los espectros de reflectividad para una misma concentración de ZnO (0.7 M) y 14.7 % en peso de Au en función del tratamiento térmico de 300 a 500 °C

para seguir la evolución de la reflectividad alrededor de las absorciones excitónicas del óxido de Zinc (ZnO) y plasmónicas de las nanopartículas de oro.

Como se puede observar en la figura 3.15 el mínimo de reflectividad plasmónico se desplaza de unos 520 a 550 nm de 300 a 500°C, lo que pensamos que se puede deber a un cierto cambio en el índice de refracción efectivo del nanocomposite de ZnO (recordemos que el máximo de absorbancia apenas variaba en este mismo rango de temperatura, ver la figura 3.9), dado que el espesor de la capa apenas varía en este rango de temperatura. Al mismo tiempo, también observamos otro mínimo (probablemente el que asociábamos anteriormente al espesor  $d = n\lambda/4$ ) que se desplaza de 630 a casi 700 nm. Hay que tener en cuenta que ahora tenemos un nanocomposite con una constante dieléctrica efectiva de ZnO con una cierta contribución de las nanopartículas de oro, efecto que ya se había estudiado previamente en el grupo con capas plasmónicas de  $TiO_2$  [27]. En cuanto al mínimo de reflectividad asociado a la absorción excitónica, en el rango 350-360 nm, no podemos decir que haya una variación clara con la temperatura, probablemente por el menor efecto de la constante dieléctrica de las nanopartículas metálicas a longitudes de onda inferiores al plasmón [27].

Al aumentar la temperatura a 300°C, las capas mostraron estructura policristalina con fase de wurtzita hexagonal [6]. A alta temperatura de oxidación, los pequeños cristales se unen y forman cristalitos más grandes. El proceso de coalescencia provoca un crecimiento importante del grano, resultando en porosidad y rugosidad superficial [28], factores que pueden influir en el valor de la reflectividad especular y el índice de refracción efectivo del nanocomposite.

En la figura 3.16 se incluyen las curvas de reflectividad de tres capas de  $Au - ZnO$  con diferentes concentraciones del precursor de las NPs de Au: la misma que hemos mostrado arriba en la figura 3.15 para 14.7 % en peso de Au, en comparación a otra capa con menor concentración (8.0 % en peso de Au) y mayor (25.7 % en peso de Au), siendo la temperatura de tratamiento térmico de 500°C.

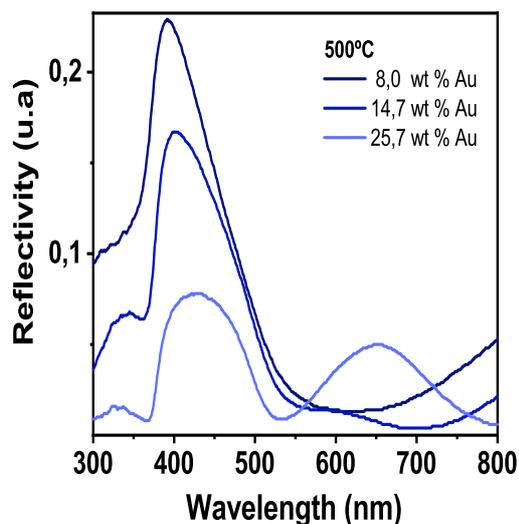


Figura 3.16: Reflectancia de capas de  $Au - ZnO$  variando la concentración de oro, 8.0 - 25.7% en peso de Au, usando una temperatura de tratamiento de 500°C. Los espesores de las capas serían aproximadamente de 160 nm, 165 nm y 345 nm. La figura destaca la presencia de la LSPR con una mayor intensidad en la concentración de 25.7% en peso de Au.

Con los ajustes realizados por el método de la matriz de transferencia los espesores de las capas serían aproximadamente de 160 nm, 165 nm y 345 nm (para la capa 0.7M y 14.7% en peso de Au, el espesor determinado por SEM de corte transversal es 136.4 nm, lo cual resulta en una buena aproximación), por lo que podríamos decir que el espesor de capa parece que se incrementa con la concentración de oro en la solución precursora, debido al aumento de la densidad de partículas en la capa, sin descartar un aumento de la viscosidad de la solución precursora, lo que afectaría directamente a la deposición por spin coating. Lo más destacable en las curvas de reflectividad medidas para estas capas de  $Au - ZnO$  parece ser la disminución global de la reflectancia por debajo de 0.1 y el acentuamiento del mínimo de reflectividad asociado a la absorción plasmónica, observado a unos 530 nm para la curva de la capa de  $Au - ZnO$  con 25.7% en peso de Au. Por otra parte, seguimos observando un mínimo de reflectividad de carácter excitónico bien definido para las capas de  $Au - ZnO$  con 14.7 y 25.7% en peso de Au en torno a los 370 nm (aunque en la figura 3.15 se veía en torno a los 350-370 nm, por lo que podríamos decir que la presencia de mayor o menor densidad de nanopartículas de Au no altera

la matriz cristalina del ZnO.

De acuerdo con mediciones de reflectancia difusa visible UV realizadas por otros investigadores, verifican igualmente que se mantiene el borde absorción del ZnO en torno a los 377 nm (3,30 eV) [29].

### 3.7. Índice de Refracción de Capas ZnO y Au-ZnO

A continuación se presenta la variación del índice de refracción con la longitud de onda para tres diferentes concentraciones de precursor de Zinc,  $Zn(CH_3COO)_2$ . Los valores de índice de refracción se han obtenido utilizando el método matriz de transferencia punto a punto manteniendo un valor de espesor constante. En la tabla 3.5 se muestra el índice de refracción para la capa de 0.3 M de ZnO. Para las concentraciones de 0.5 M de ZnO y 0.7 M de ZnO el índice no presenta mayores variaciones. En general el comportamiento es reproducible. Se observa que permanece constante después de los 400 nm, [30, 31]. En capas de ZnO el índice de refracción depende de la temperatura [32]. La principal variación se presenta alrededor del borde de absorción del ZnO [23]. Como se menciona en la referencia [21], los grandes cambios en la parte real del índice de refracción ( $n$ ) y parte imaginaria ( $k$ ), aparecen alrededor de 3.4 eV y se deben principalmente a las transiciones de excitones discretos. En nuestro caso la energía que corresponde a las transiciones en el borde de absorción fundamental de ZnO, aparece alrededor de 3.32 eV, para capas únicamente con óxido de zinc. Los excitones se clasifican en excitones libres y ligados. En muestras de alta calidad con bajas concentraciones de impurezas, el excitón libre puede exhibir transiciones de estado fundamental y estado excitado. Las propiedades extrínsecas están relacionadas con defectos o dopantes, que normalmente crean estados electrónicos discretos en la banda prohibida y, por lo tanto, influyen tanto en la absorción óptica como en el proceso de emisión. En teoría, el excitón podría unirse a donantes y aceptores neutrales o cargados [33].

Longitud de onda (nm)	índice de refracción 0.7 M de ZnO	índice de refracción 0.5 M de ZnO	índice de refracción 0.3 M de ZnO
150	1.80	1.60	1.70
200	1.88	1.99	1.99
400	1.98	1.89	1.95
600	1.99	1.99	1.98
800	1.99	2.09	2.10

Tabla 3.5: Variación del índice de refracción con la longitud de onda, concentración desde 0.3 M hasta 0.7 M de precursor de ZnO.

### 3.8. Propiedades Eléctricas de Capas ZnO y Al-ZnO

Para la preparación de las capas *Al – ZnO* se utilizó una disolución 0.7 M de acetato de zinc ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ); disolución de nitrato de aluminio  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ; metanol y mono-etanolamina (MEA) como precursor y ligando, respectivamente; mezclados en una relación 1:1. La deposición de las capas *Al – ZnO* se realizó por el método de sol gel spin coating. La concentración del material dopante en la solución se varió desde 0.0 - 1.0 % en peso de Al. Las disoluciones de acetato de zinc y nitrato de aluminio se agitaron a 40°C durante 10 minutos. La velocidad spin coating utilizada es 2200 rpm. La temperatura de recocido 500°C por espacio de 1 hora. Antes se realizó un proceso de secado a 120°C durante 10 minutos. El espesor promedio utilizado de las capas se encuentra alrededor de 160 nm, aproximadamente.

Es conocido que las propiedades estructurales y electrónicas del óxido de zinc pueden ser modificadas mediante el dopado con algunos materiales. Dentro de los materiales más usados actualmente para modificar las propiedades del ZnO, se encuentran los materiales del grupo III de la tabla periódica (B, Al, In, Ga). Las técnicas utilizadas para el proceso de dopado son tanto químicas como físicas. Dentro de las técnicas químicas la deposición por sol – gel es

importante ya que permite mayor simplicidad y control en el proceso de fabricación de las capas delgadas, homogeneidad de las partículas y baja temperatura de cristalización e introducción fácil de materiales dopantes.

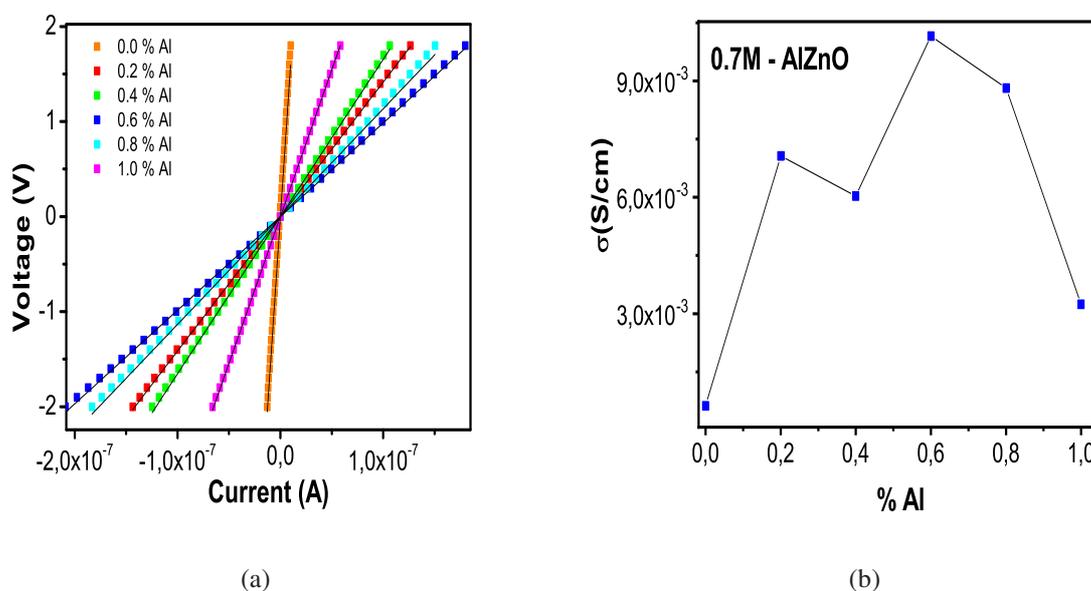


Figura 3.17: Conductividad de capas de ZnO dopadas con Aluminio.

Las propiedades eléctricas de los óxidos dependen críticamente del estado de oxidación del componente metálico (estequiometría del óxido, de la naturaleza y cantidad de impurezas incorporadas en las capas delgadas). Intersticios de zinc y sus complejos con vacantes de oxígeno, compensadas por electrones libres; son catalogados como los dos tipos de defectos responsables de la conductividad de tipo n que exhibe el óxido de zinc puro [34]. La conductividad eléctrica en las capas de  $Al-ZnO$  se debe inicialmente a la contribución de los iones  $Al^{3+}$  en los sitios de sustitución de los iones  $Zn^{2+}$  y los átomos intersticiales, así como vacantes de oxígeno y átomos intersticiales de Zn.

En la figura 3.17(a) se muestran las curvas características voltaje vs corriente medidas en el rango de -2 a +2 V para las capas producidas en función de la concentración de nitrato de aluminio en la disolución precursora. El comportamiento óhmico observado permite un ajuste

lineal de estas curvas V-I y así determinar la resistencia eléctrica que junto al espesor de las capas y de la ecuación 2.4, permite obtener la conductividad. Podemos observar que la conductividad de la capa se incrementa notablemente hasta una concentración de 0.6 %, para luego disminuir para 0.8 y 1 %, como podemos observar más claramente en la figura 3.17(b). Del ZnO puro producido por nuestro método, al *Al – ZnO* producido por la introducción de nitrato de aluminio, el incremento de conductividad es superior a un orden de magnitud, lo que nos hace pensar que el dopado ha sido efectivo. Aún así, en valor absoluto, el valor máximo de conductividad  $10^{-2} S/cm$  obtenido para *Al – ZnO*, es menor que el obtenido para capas por la técnica sputtering, lo que nos está diciendo que todavía hemos de resolver el problema de la limitación a la movilidad de los portadores por dispersión en las fronteras de grano (como mecanismo más probable limitando las propiedades eléctricas en nuestras capas) [35].

### 3.9. Conclusión del Capítulo

Se han fabricado con éxito capas de óxido de zinc (ZnO), a partir de un método químico (sol gel y spincoating) para la deposición de capas delgadas sobre sustratos de vidrio o cuarzo, dependiendo de la propiedad óptica que se desee medir. Para lo cual se ha utilizado una disolución precursora de acetato de zinc ( $Zn(CH_3COO)_2$ ) y monoetanolamina (MEA) como precursor y ligando, respectivamente. Las capas de ZnO se combinan con nanopartículas para mejorar las propiedades ópticas de la capa. Como precursor de nanopartículas de oro, se ha empleado el ácido cloroáurico ( $HAuCl_4$ ) disuelto en metanol, seguido de un tratamiento térmico en un rango de temperatura de 200°C – 500°C por dos horas.

La formación de nanoestructuras de ZnO depende de diferentes condiciones incluídas en la síntesis: tipo de solvente, ligando, temperatura, tiempo, etc. La formación del óxido de Zinc (ZnO), se produce vía descomposición de grupos acetato en función de la temperatura. Se ha obtenido una temperatura óptima de trabajo de 500°C para tener capas cristalinas con crecimiento

en las direcciones (100) y (101). Los resultados del análisis térmico sugieren que a 500°C se ha completado la descomposición del acetato de zinc y del ácido cloroaúrico, dando origen a la formación del óxido de Zinc (ZnO) y de las nanopartículas de oro. En los espectros de XPS, los niveles 4f del oro sólo pueden ser vistos a 500°C, indicando que las partículas migran a la superficie.

El máximo de absorción excitónica aumenta de 200°C - 500°C. Para temperaturas entre 400°C - 500°C, aparecen bandas plasmónicas de intensidad similar, que corresponden a la reducción del  $Au^{3+}$  a  $Au^0$ . A medida que se incrementa la concentración de oro, la intensidad de absorción plasmónica se incrementa y se produce un desplazamiento al rojo de 542 nm a 570 nm, que se podría deber a un ligero incremento del tamaño de las nanopartículas, sin descartar un posible efecto de agregación de nanopartículas (el cual produce un incremento del acoplamiento plasmónico entre nanopartículas).

El índice de refracción aumenta en la región cercana al borde de banda por encima de 3,2 eV. El valor de la energía de banda prohibida en el óxido de zinc que se ha obtenido, varía entre 3.32 -3.35 eV, lo cual está de acuerdo con los valores que reportan en la literatura [22], en la cual puede variar entre 3.100 eV y 3.370 eV.

## Bibliografía

- [1] Jason A. Rohr, Jacinto Sá, and Steven J. Konezny. The role of adsorbates in the green emission and conductivity of zinc oxide. *Communications Chemistry*, 2(52), 2019.
- [2] Marco Kohls, Marc Bonanni, Lubomir Spanhel, Dangsheng Su, , and Michael Giersig. Green er luminescence in fractal ZnO nanolattices. *Appl. Phys. Lett.*, 81:3858, 2002.
- [3] MS Tokumoto, V Briois, CV Santilli, and SH Pulcinelli. Preparation of ZnO nanoparticles: structural study of the molecular precursor. *Journal of sol-gel science and technology*, 26(1-3):547–551, 2003.
- [4] M. Bonanni, L. Spanhel, M. Lerch, E. Fuglein, G. Muller, and F. Jermann. Conversion of colloidal ZnO  $wo_3$  heteroaggregates into strongly blue luminescing  $ZnWO_4$  xerogels and films. *Chem. Mater.*, 10(1):304–310, 1998.
- [5] Shoji Yamanaka, Toshiharu Sako, Katsuya Seki, and Makoto Hattori. Anion exchange reactions in layered basic copper salts. *Solid State Ionics*, 53-56:527–533, 1992.
- [6] Raid A Ismail, Selma MH Al-Jawad, and Naba Hussein. Preparation of n-ZnO/p-Si solar cells by oxidation of zinc nanoparticles: effect of oxidation temperature on the photovoltaic properties. *Applied Physics A*, 117(4):1977–1984, 2014.
- [7] Sul Lee, Sunho Jeong, Dongjo Kim, Sookhyun Hwang, Minhyon Jeon, and Jooho Moon. ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis. *Superlattices and Microstructures*, 43(4):330–339, 2008.
- [8] ZB Fang, ZJ Yan, and YS Tan. Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films. *Applied Surface Science*, 241:303–308, 2005.

- [9] Raid A Ismail, Selma MH Al-Jawad, and Naba Hussein. Preparation of n-ZnO/p-Si solar cells by oxidation of zinc nanoparticles: effect of oxidation temperature on the photovoltaic properties. *Applied Physics A*, 117(4):1977–1984, 2014.
- [10] G Patwari and PK Kalita. Quantum confinement in  $H_2O_2$  induced ZnO nanostructures. *Nanosci. Nanotechnol*, 2:13–17, 2012.
- [11] B.D. Cullity. *Elements of X - ray Diffractions*. Addison Wesley, Reading, MA., (1978).
- [12] Tadashi Arie and Akira Kishi. The effect of humidity on thermal process of zinc acetate. *Thermochimica Acta*, 400:175–185, 2003.
- [13] C-K Tsung, WB Hong, QH Shi, XS Kou, Man Hau Yeung, JF Wang, and Galen D Stucky. Shape-and orientation-controlled gold nanoparticles formed within mesoporous silica nanofibers. *Advanced Functional Materials*, 16(17):2225–2230, 2006.
- [14] Mashkooor Ahmad, Shi Yingying, Amjad Nisar, Hongyu Sun, Wanci Shen, Miao Wei, and Jing Zhu. Synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructures and their functionalization by Au nanoparticles for improved photocatalytic and high performance Li-ion battery anodes. *J. Mater. Chem.*, 21:7723–7729, 2011.
- [15] Jorg Radnik, Christian Mohr, and Peter Claus. On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles and dependence of pretreatment and material synthesis. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:172–177, 2003.
- [16] R Klucker, H Nelkowski, YS Park, M Skibowski, and TS Wagner. Optical anisotropy of ZnO in the ultraviolet region. *physica status solidi (b)*, 45(1):265–272, 1971.
- [17] RL Hengehold, RJ Almassy, and FL Pedrotti. Electron energy-loss and ultraviolet-reflectivity spectra of crystalline ZnO. *Physical Review B*, 1(12):4784, 1970.

- [18] Bozena Sikora, Krzysztof Fronc, Izabela Kaminska, Anna Baranowska-Korczync, Kamil Sobczak, Piotr Dluzewski, and Danek Elbaum. The growth kinetics of colloidal ZnO nanoparticles in alcohols. 61:197–205, 2012.
- [19] Lubomir Spanhel. Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: A survey. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 39(1):7–24, 2006.
- [20] Lijun Wang and N. C. Giles. Temperature dependence of the free-exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy. 94:973–978, 2003.
- [21] Hisashi Yoshikawa and Sadao Adachi. Optical constants of ZnO. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(10R):6237, 1997.
- [22] Klinton Davis, Ryan Yarbrough, Michael Froeschle, Jamel White, and Hemali Rathnayake. Band gap engineered zinc oxide nanostructures via a sol–gel synthesis of solvent driven shape-controlled crystal growth. *RSC advances*, 9(26):14638–14648, 2019.
- [23] M Mihailovic, A-L Henneghien, S Faure, P Disseix, J Leymarie, A Vasson, DA Buell, F Semond, C Morhain, and J Zúñiga Pérez. Optical and excitonic properties of ZnO films. *Optical Materials*, 31(3):532–536, 2009.
- [24] Steven J Byrnes. Multilayer optical calculations. *arXiv preprint arXiv:1603.02720*, 2016.
- [25] PK Aravind and Horia Metiu. The enhancement of raman and fluorescent intensity by small surface roughness.changes in dipole emission. *Chemical Physics Letters*, 74(2):301–305, 1980.
- [26] WY Liang and AD Yoffe. Transmission spectra of ZnO single crystals. *Physical Review Letters*, 20(2):59, 1968.
- [27] Esteban Pedrueza, José L Valdés, Vladimir Chirvony, Rafael Abargues, Jesús Hernández-Saz, Miriam Herrera, Sergio I Molina, and Juan P Martínez-Pastor. Novel method of pre-

- paration of gold-nanoparticle-doped  $TiO_2$  and  $SiO_2$  plasmonic thin films: Optical characterization and comparison with maxwell-garnett modeling. *Adv. Funct. Mater.*, 21:3502–3507, 2011.
- [28] Frank C Porter. *Zinc handbook: properties, processing, and use in design*. Crc Press, 1991.
- [29] Asmaa A Atwan, Ibrahim M Elmehasseb, Naser Talha, and Maged El-Kemary. Parameters affecting carbofuran photocatalytic degradation in water using ZnO nanoparticles. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 67:1833–1842, 2020.
- [30] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, and M. Jacquet. Structural and optical properties of sputtered ZnO films. *Thin Solid Films*, 348:165–172, 1999.
- [31] S Bandyopadhyay, GK Paul, and SK Sen. Study of optical properties of some sol-gel derived films of ZnO. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 71(1):103–113, 2002.
- [32] XW Sun and Hoi Sing Kwok. Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition. *Journal of applied physics*, 86(1):408–411, 1999.
- [33] Handbook of zinc oxide and related materials, 2013.
- [34] K. Bandopadhyay and J. Mitra. Zn interstitials and O vacancies responsible for n-type ZnO: what do the emission spectra reveal? 5:23540–23547.
- [35] Ke Zhu, Ye Yang, Jia Li, and Weijie Song. Physical properties of Al-doped ZnO and Ga-doped ZnO thin films prepared by direct current sputtering at room temperature. 32:85–88, 2017.

## CAPÍTULO 4

---

### Nanovarillas de ZnO y Au-ZnO

---

Las nanovarillas de ZnO han atraído el interés de la comunidad científica debido a sus propiedades semiconductoras, piezoeléctricas, optoelectrónicas, las cuales son fundamentales para aplicaciones en electrónica, fotónica, etc [1–3]. Dentro de las características que resultan atractivas para aplicaciones en fotónica se incluyen: energía prohibida elevada ( $3,37eV$ ), gran energía de enlace excitónica ( $60meV$ ), índice de refracción alto ( $n > 2$ ) y varias posibilidades de fabricación, incluyendo la de cubrir gran parte del sustrato a un costo relativamente bajo. Adicionalmente, el ZnO exhibe abundantes configuraciones de nanoestructuras que se pueden crecer a través varios métodos de baja temperatura. Dentro de las potenciales aplicaciones se encuentran: interconexiones ópticas [4, 5], láseres ultravioleta [5–9], células solares [10–14], diodos emisores de luz [15, 16], fotodetectores [17–22]. El ZnO es un material con buen acople

mecánico - óptico y buenas propiedades eléctricas que proveen nuevas oportunidades para la fabricación de dispositivos funcionales [9, 23–26] con respecto a los mecanismos electrónicos ya existentes [25, 26]. Todas las anteriores ventajas han motivado un intenso interés en las nanovarillas de ZnO. A continuación se describirá el método utilizado para obtener nanovarillas de ZnO y *Au – ZnO*.

## 4.1. Fabricación de Nanovarillas de ZnO

En la fabricación de nanovarillas de ZnO se ha utilizado una capa semilla de ZnO (ó *Au – ZnO* si se desea incorporar nanopartículas de oro). La capa de ZnO ó *Au – ZnO* ha sido previamente fabricada por sol–gel y spin–coating, tal como se mencionó en el capítulo anterior. Como reactivos se utiliza acetato de zinc ( $Zn(CH_3COO)_2$ ), nitrato de zinc ( $Zn(NO_3)_2$ ), hexamethylenetetramine ( $C_6H_{12}N_4$ )(HTMA), Ethanolamina ( $C_2H_7NO$ ) (MEA), Ethanol ( $C_2H_6O$ ) y agua ( $H_2O$ ).

### 4.1.1. Preparación de Una Capa semilla de ZnO ó Au-ZnO

Según se describió en el capítulo anterior, la receta consiste en los siguientes pasos:

- \* Se prepara una solución 0.7M de acetato de Zinc ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ) en metanol , utilizando como aditivo ethanolamina ( $(C_2H_7NO)$ ) ( $80 \mu l$  por cada 5ml de solución de acetato). La solución se deja en un baño térmico a  $50^\circ C$  durante 24h para su posterior utilización.
- \* Si la capa lleva nanopartículas de oro, se prepara una solución 0.05M de  $Au^{3+}$  ( $HAuCl_4$ ) en etanol.
- \* La solución de acetato de zinc y de  $Au^{3+}$  se mezclan en una relación 1:1.

- \* Las capas se depositan por spin – coating a 2200 rpm a 500°C realizando un tratamiento térmico a 200°C por 10 minutos entre ciclos de deposición; variando de esta forma el espesor de la capa; para finalmente realizar el proceso de recocido a 500°C.

#### 4.1.2. Formación de Nanovarillas de ZnO Sobre la Capa Semilla

La receta consta de los siguientes pasos:

- \* Se prepara una solución 0.025M ó 0.050M de Nitrato de Zinc ( $Zn(NO_3)_2$ ) y Hexamethylenetetramine (HMTA) en agua. La proporción de la nueva solución es 1:1. El precursor de la capa semilla sigue siendo el acetado. Esta nueva solución es para la inmersión de la capa semilla que posteriormente junto con HTMA permiten el crecimiento de la nanovarilla.
- \* Se Deja 15 minutos en un baño con ultrasonido hasta obtener una mezcla homogénea.
- \* Se introduce la capa semilla previamente obtenida en la solución crecedora de nitrato de zinc y posteriormente se aplica un baño térmico a 90°C durante 2 – 6h.

A presión y temperatura ambiente, el ZnO cristaliza en la estructura hexagonal wurtzita, figura 4.1, donde cada ion  $Zn^{2+}$  está rodeado por cuatro iones  $O^{2-}$  en coordinación tetraédrica (un indicador de la presencia de un enlace covalente  $sp^3$ ) y viceversa. Esta estructura hexagonal pertenece a la clase  $C_6V^4$  (notación de Schoenflies) y el grupo espacial  $P_{63mc}$  (notación de Hermann-Mauguin). La distribución espacial de los tetraedros interpenetrados de  $Zn^{2+}$  y  $O^{2-}$  y el carácter mixto iónico-covalente del enlace Zn-O (con una contribución casi igual de cada tipo de enlace) son responsables de la polaridad intrínseca en el cristal de ZnO a lo largo del eje c.

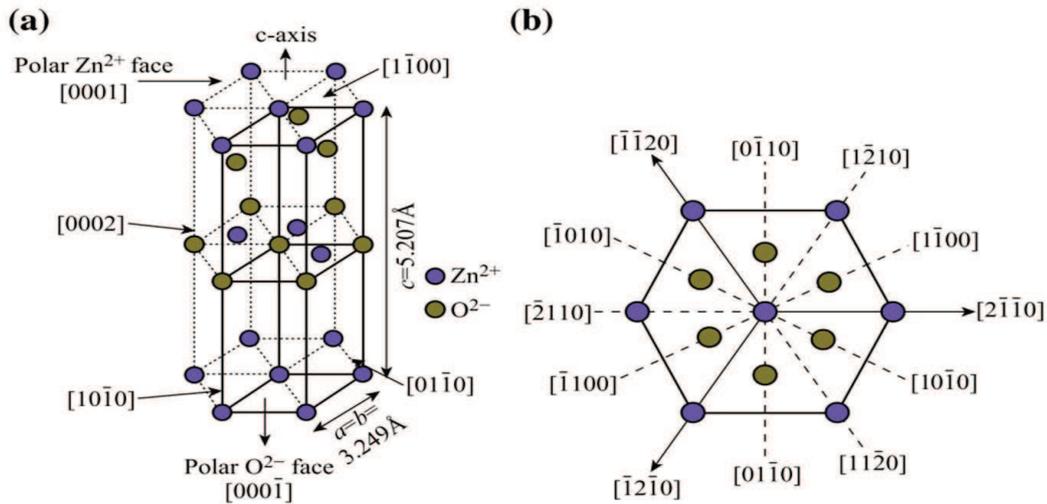


Figura 4.1: Celda unitaria de ZnO con estructura de Wurtzita (a) y varios planos de la estructura cristalina Wurtzita del ZnO [27, 28].

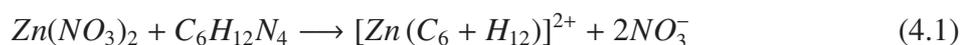
Esta polaridad es responsable de las propiedades de polarización piezoeléctrica y espontánea del ZnO y también es un factor crítico en el crecimiento cristalino y la generación de defectos [29]. Esta característica da lugar a algunas reacciones químicas interesantes que son posibles con este óxido semiconductor. La red hexagonal de ZnO tiene cuatro caras de cristal características, características (ver figura 4.1): (i) las orientadas a lo largo del eje **c**, Zn-(0001) y O-(000 $\bar{1}$ ), ambas con carácter polar y (ii) las orientados a lo largo del eje **a**, (11 $\bar{2}$ 0) y (10 $\bar{1}$ 0), que tienen el mismo número de átomos de Zn y O [30]. A pesar de la inestabilidad inherente de las caras polares, las orientaciones más comunes de la estructura de ZnO corresponden a los planos (0001) y (000 $\bar{1}$ ); por lo tanto, se requieren cargas positivas o negativas adicionales para estabilizar la superficie [31]. Los parámetros de red determinados a temperatura ambiente por XRD son: **a** = 3,25 Å y **c** = 5,20 Å con la relación **c** / **a** = 1,6 en una estructura de wurtzita perfecta [27]. Los valores del parámetro **a** normalmente oscilan entre 3,2475 y 3,2501 Å y entre 5,2042 y 5,2075 Å el parámetro **c**. Las variaciones en los parámetros de red son el resultado de efectos de dopado, defectos, deformaciones o temperatura [32].



crecedora basada en nitrato de zinc y Hexametenetetramine (HMTA), cuya proporcionalidad es 1:1. La capa semilla a partir de la cual crecen las nanovarillas se deposita sobre sustratos de vidrio o silicio, se utiliza el método de sol – gel y ultrasonido como se explicó anteriormente.

Estos autores predicen que el crecimiento a lo largo del eje c de las nanovarillas está influenciada por el proceso de ultrasonido realizado a la solución crecedora antes de sumergir la capa, pues su efecto es dispersar y mezclar el nitrato de zinc con el HMTA. Este proceso rompe los aglomerados de partículas de zinc y crea un complejo basado en HMTA y zinc, permitiendo que los iones  $Zn^{2+}$  reaccionen con el HMTA. El volumen de la solución crecedora influye en la longitud final de las nanovarillas, debido al continuo suministro de iones  $Zn^{2+}$  en la parte superior de las nanovarillas [33].

La reacción que se produce puede ser:



El Hexametenetetramine HMTA es muy importante durante el crecimiento alineado de las nanovarillas. Cuando se une a los iones  $Zn^{2+}$  los aglomerados de partículas se reducen y la formación de ZnO se hace más lenta. Adicionalmente, el crecimiento de matrices de nanovarillas orientadas puede darse según la orientación cristalográfica de la capa semilla [34]. Durante el proceso, la capa semilla de ZnO provee la base a partir de la cual crecen las nanovarillas siguiendo un proceso de nucleación heterogénea en la superficie de la capa, produciendo cadenas de nanovarillas bien alineadas sobre los sustratos.

En la nucleación heterogénea, como ocurre en la superficie, la barrera de energía libre para la nucleación es baja. Es porque, en la superficie (interfaz), el área de superficie del núcleo que está en contacto con el fluido circundante es menor (el área superficial que contribuye al crecimiento del núcleo es alta en la nucleación homogénea). Esto reduce la barrera de energía libre y, por lo tanto, el proceso de nucleación se acelera exponencialmente.. La reacción general

que ocurre durante el proceso es:



Inicialmente cuando los iones  $Zn^{2+}$  y  $OH^-$  superan la sobresaturación, se forman núcleos de ZnO en la superficie de la capa semilla, iniciándose el crecimiento alineado de las nanovarillas. Se ha sugerido que el HMTA actúa como un quelante no polar, formando compuestos con los iones  $Zn^{2+}$ , que se adhieren a las caras no polares de la nanovarilla de ZnO. Esta adhesión facilita el crecimiento a lo largo del eje c, ya que únicamente el plano (0001) está expuesto durante el proceso de crecimiento. La velocidad de crecimiento en la dirección (0001) es más rápida y por tanto, las nanovarillas de ZnO crecen preferencialmente a lo largo de ésta dirección verticalmente alineada con el sustrato.

Basados en experimentos realizados, se ha concluido que las nanovarillas crecen más rápido a lo largo del eje c para grandes volúmenes de precursor, debido al continuo suministro de iones  $Zn^{2+}$  en la parte superior de las nanovarillas, figura 4.2. El crecimiento heterogéneo de ZnO llega a ser dominante cuando existen iones  $Zn^{2+}$  en gran cantidad debido a la condición de equilibrio, reacción 4.6, dando origen a la nanovarilla. Así, la formación de nanovarillas orientadas a lo largo del eje c es más rápida con grandes cantidades de precursor debido al equilibrio cinético de la solución.

La buena dispersión y mezcla entre el estabilizador con ultrasonidos podría ayudar al control del diámetro de la nanovarilla, ya que el HMTA puede fijarse dentro de las caras no polares (seis planos laterales) después del proceso de nucleación de las nanovarillas de ZnO sobre la capa

semilla. La rápida fijación del HMTA sobre la superficie del ZnO previene el crecimiento de nanovarillas en la dirección no polar, dificultando así un aumento del diámetro de la nanovarilla, teniendo únicamente una cara polar para crecer, a lo largo de la dirección c.

## 4.2. Morfología de Capas Basadas en Nanovarillas

En la figura 4.3 se muestran 4 imágenes que corresponden a la capa semilla a partir de la cual crecen las nanovarillas ZnO, vista transversal y superficial. La capa semilla tiene un espesor de 92 nm. La concentración de acetato de zinc utilizada fue de 0.7 M. Las otras dos imágenes corresponden a una capa de nanovarillas de ZnO, vista superficial y transversal. La longitud de las nanovarillas es de 1.8  $\mu\text{m}$  para un tiempo de crecimiento de 12 horas. La solución crecedora fue de 0.025 M de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  y HMTA en 40  $\mu\text{l}$  de agua. El tamaño de los granos de ZnO se encuentra alrededor de 34 nm.

La figura 4.4 muestra una capa semilla de espesor 150 nm y tamaño de grano de 43 nm a partir de la cual hemos crecido nanovarillas de unos 560 nm (este valor corresponde a una de las nanovarillas que, aproximadamente representa al promedio, esto es, no hemos realizado una medida estadística, lo mismo aplica para los valores que hemos listado en la tabla 4.1) en una solución crecedora de 0.050 M de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  y HMTA en 40  $\mu\text{l}$  de agua durante 6 h. La cantidad de oro en la capa, se obtiene a partir de una solución 0.05M de  $\text{Au}^{3+}$  ( $\text{HAuCl}_4$ ) preparada en etanol. Las diferentes características de las capas obtenidas, variando la concentración de HMTA y el tiempo del baño térmico se muestra en la tabla 4.1.

Muestra (Semilla)	Tiempo (h)	Concentración Solución precursora (HMTA) (M)	Longitud NWs (nm)	Diámetro NWs (nm)
ZnO	6	0.050	750	56
ZnO	12	0.050	1800	75
<i>Au – ZnO</i>	6	0.050	720	82
<i>Au – ZnO</i>	12	0.050	1300	100
ZnO	6	0.025	-	-
ZnO	12	0.025	-	-
<i>Au – ZnO</i>	6	0.025	500	71
<i>Au – ZnO</i>	12	0.025	700	76

Tabla 4.1: Relación entre la concentración de la solución precursora , el tiempo , el diámetro y la longitud de las nanovarillas de ZnO y *Au – ZnO*

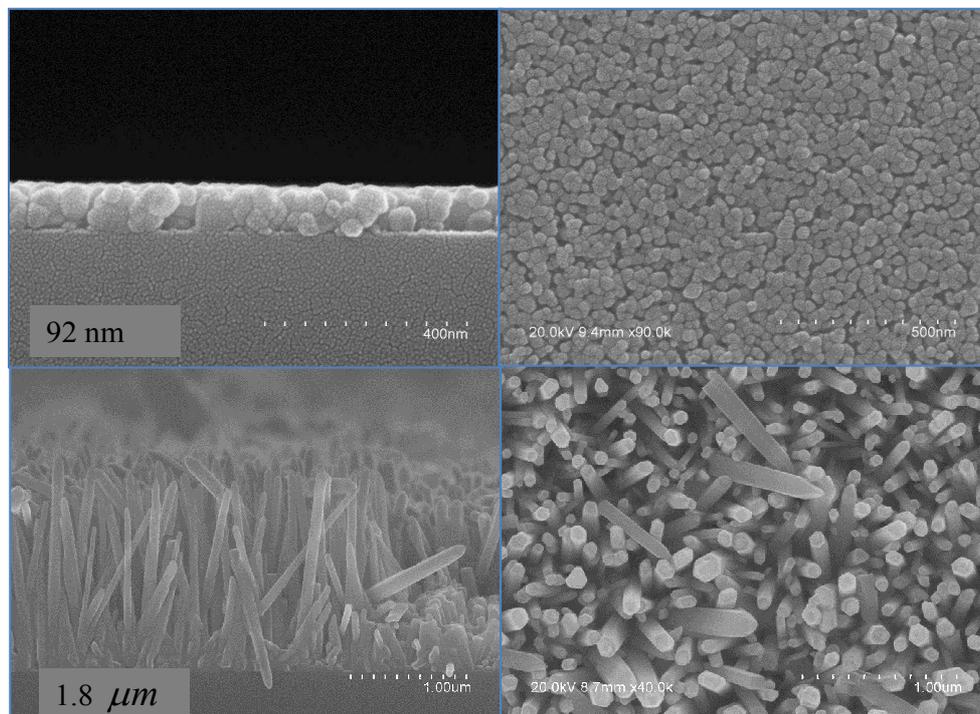


Figura 4.3: Capa semilla ZnO y nanovarillas de ZnO.

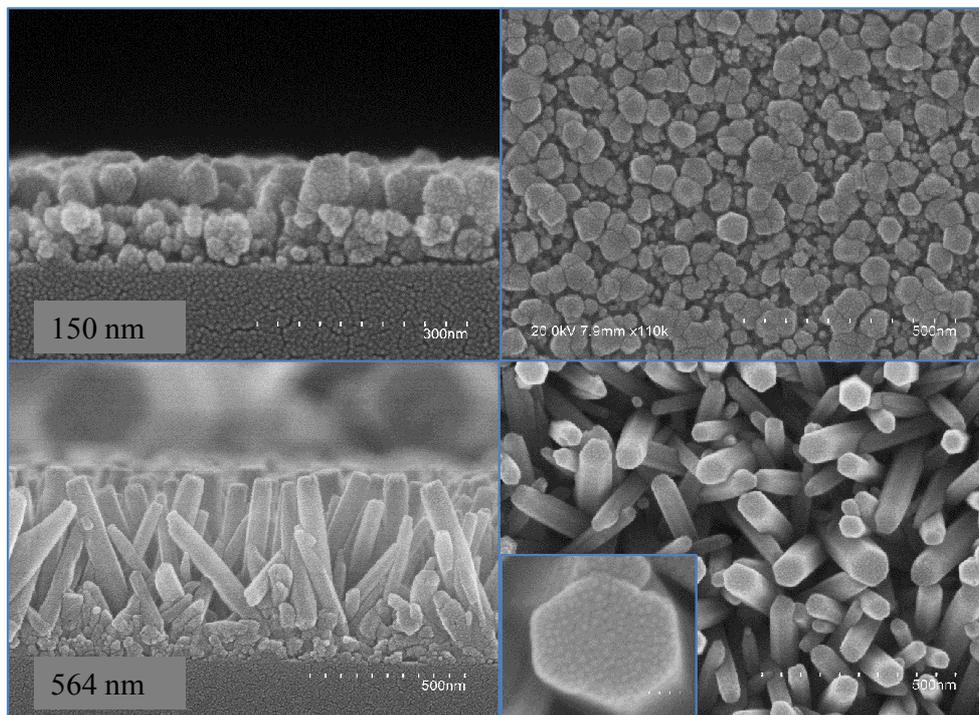


Figura 4.4: Capa semilla y nanovarillas de  $Au - ZnO$ .

La figura 4.5(a) corresponde a una imagen TEM de  $Au - ZnO$  junto al espectro de rayos X 4.5(b) de dos capas crecidas con nanovarillas de ZnO y nanovarillas de ZnO con oro. El espectro presenta picos de difracción en  $2\theta = 31.8^\circ, 33.0^\circ, 36.3^\circ, 47.7^\circ, 54.6^\circ$ . La capa que contiene solamente nanovarillas de ZnO se orienta preferentemente en la dirección (002) y (100), que son los picos de mayor intensidad en el espectro. También aparecen otros planos a una menor intensidad los cuales corresponden a los planos (101), (102) y (110). La capa que contiene oro tiene como principales planos de crecimiento los planos (101) y (102). Los picos que han sido indexados corresponden a los cristales ZnO de la estructura wurtzita hexagonal (JCPDS card no. 36 - 1451). En este espectro se distingue también el plano (111) que corresponde al oro. En la tabla 4.1 se muestran las diferentes características de las capas obtenidas; longitud, diámetro, concentración solución precursora. La tendencia que se muestra en la tabla es que la longitud de las nanovarillas depende del tiempo de inmersión (dependencia casi lineal) de la capa semilla en la disolución precursora y de la concentración de la disolución precursora. El diámetro de

las nanovarillas también depende de la concentración de la disolución precursora.

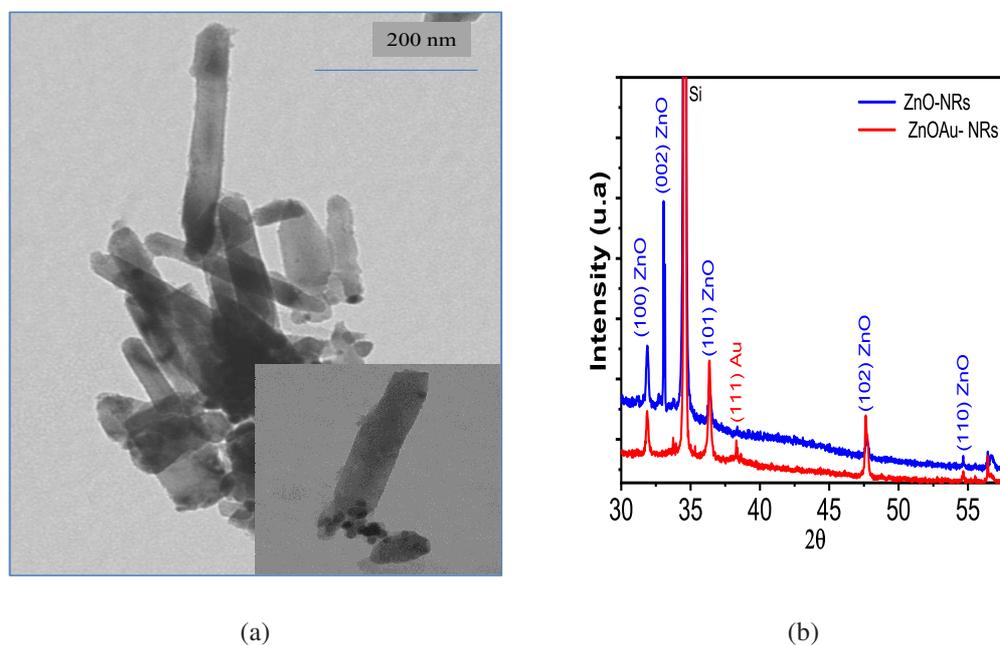
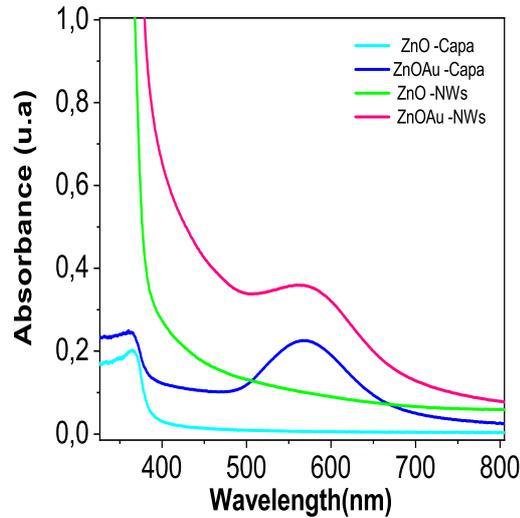


Figura 4.5: Imágen TEM y espectro de Rayos X de nanovarillas de  $Au - ZnO$

### 4.3. Absorción Capa Nanowires ZnO y Au-ZnO

La figura 4.6(a) es una comparación entre las diferentes espectros de absorbancia de capas semilla y nanovarillas de óxido de zinc (ZnO). El efecto principal de la nanovarilla en la capa ZnO y en la capa  $Au - ZnO$ , es incrementar la intensidad de absorción, por el mayor espesor efectivo. Para la fabricación de las capas semilla ZnO y  $Au - ZnO$  medidas en la figura 4.6(a) se ha utilizado una concentración (0.3) M de ZnO + 8 % en peso de Au, respectivamente. La intensidad excitónica de la capa con mayor contenido de zinc (la de  $Au - ZnO$ ) se incrementa en un 50 %.



(a)

Figura 4.6: Absorción en capas de nanovarillas de ZnO y Au – ZnO (verde y rosa) y absorción en capas ZnO y Au – ZnO, formando nanoesferas (azul claro y azul oscuro). En la capa semilla se utilizó una disolución 0.3M de acetato de Zinc en metanol y etanolamina (1 ml por cada 5ml de solución de acetato); la disolución se dejó en un proceso de envejecimiento 24h a 50°C. Para incorporar nanopartículas de oro, se preparó una disolución 8 % en peso de Au, en etanol y posteriormente se mezclaron las dos disoluciones en una relación 1:1. La deposición se realizó a 2200 rpm y temperatura de recocido a 500°C. En la formación de las nanovarillas se preparó una disolución 0.025M de Nitrato de Zinc y HMTA en agua y se dejó 15 minutos en un baño con ultrasonido hasta obtener una mezcla homogénea; posteriormente se introdujo la capa semilla previamente obtenida en la disolución crecedora de nitrato de zinc; en un baño térmico a 90°C durante 6h, figura 4.6(a).

La figura 4.6(a) muestra el efecto de cambio de nanoestructuración en la capa: (i) granos más o menos esféricos en la semilla de ZnO (curva azul celeste) y granos + nanoesferas de oro sobre semilla de Au – ZnO (curva azul marino) y (ii) dominio de nanovarillas sobre ambas semillas (curva verde para ZnO y curva rosada para Au – ZnO). En las capas de Au – ZnO (sin y con nanovarillas) podemos identificar claramente la absorción LSPR en torno a 570-580 nm, como ya observamos en el capítulo anterior. La presencia de nanovarillas sobre la semilla Au – ZnO introduce un mayor efecto de la dispersión de luz por debajo del borde de absorción del ZnO, de ahí que la absorbancia en la zona de la LSPR sea mayor que en la capa semilla. Al igual que en el capítulo 3, observamos la absorción excitónica del ZnO en torno a 360-370 nm en las capas semillas de ZnO y Au – ZnO, mientras que la presencia de nanovarillas satura la

absorbancia (la transmitancia tiende a cero y apenas llega señal al detector del espectrómetro), porque el espesor efectivo de ZnO se incrementa notablemente (aún teniendo en cuenta que las nanovarillas no cubren totalmente la superficie).

#### **4.4. Fabricación de Patrones Basados en Columnas de ZnO y Au-ZnO**

La síntesis de nanovarillas de ZnO con control preciso de su alineación, distribución y relación de aspecto sería deseable por sus aplicaciones potenciales en matrices de sensores, dispositivos fotónicos de alta eficiencia, láseres UV y estructuras 3D más complejas. Para la fabricación de patrones basados en nanovarillas de ZnO utilizaremos un microplotter en el que podemos trazar diferentes formas micrométricas para las semillas de ZnO. En principio pueden ser formas circulares, lineales, continuas o discontinuas, tal y como se muestra en la figura 4.8. Este es un sistema de dosificación de fluidos de precisión, muy utilizado en electrónica de polímeros y materiales en general, con ventajas significativas en cuanto a tamaño y tipo de características depositadas, regularidad de los volúmenes dosificados y flexibilidad en las formas de impresión.

En nuestro caso hemos preparado una solución 0.7 M ZnO con 14.7% en peso de Au, mezcladas en una proporción 1:1. Posteriormente se realiza con ayuda del microplotter la deposición de los diferentes patrones. La síntesis de la capa semilla de ZnO tiene una pequeña modificación, ya que es necesario utilizar un solvente con una tensión superficial alta. Para la fabricación de la capa semilla hemos utilizado etilenglicol, solvente con una tensión superficial superior a la del metanol. Los solventes con bajas tensiones superficiales no permiten el diseño de nanoestructuras sobre los sustratos ya que al depositar las gotas de solución sobre los sustratos colapsan; rompiéndose y dispersándose en el sustrato. El procedimiento es el mismo que se ha descrito en la sección anterior. El único cambio tiene que ver con el hecho de que nuestra capa semilla se ha transformado en una capa de diferentes patrones, con diversas formas como

se muestra en la figura 4.8. Es decir, se prepara a continuación la solución crecedora de nitrato y HMTA en relación 1:1 y se deja en el baño térmico por 6h.

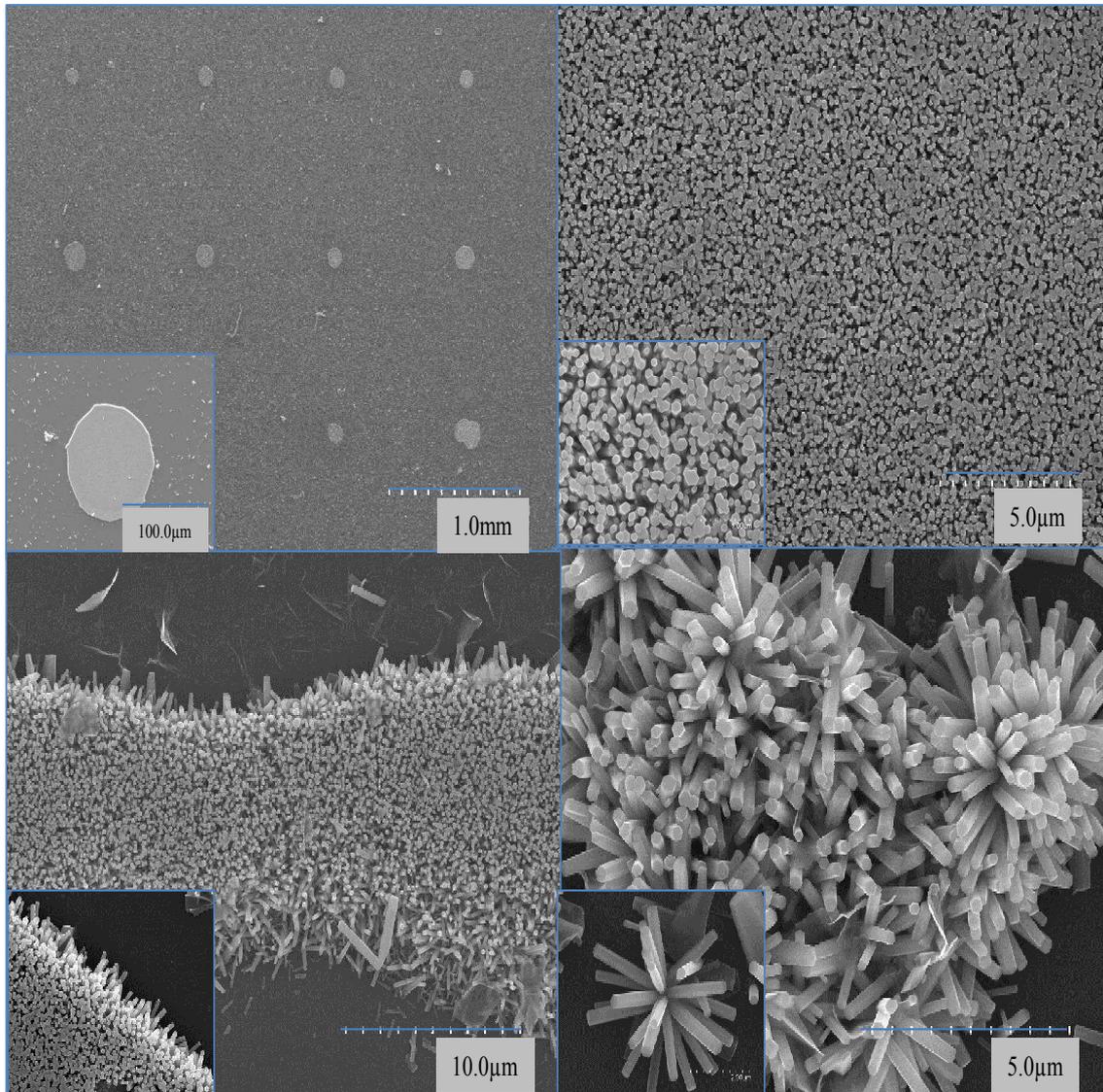


Figura 4.7: Patrones de Au - ZnO recrecidos con nanovarillas, impresos sobre substratos de vidrio.

La figura 4.7 corresponde a una capa de  $Au - ZnO$  formando nanovarillas de ZnO, las cuales poseen un diámetro medio de 130 nm. Estas nanovarillas han sido fabricadas sumergiendo la muestra con los patrones realizados en una solución crecedora 50 mM de nitrato de zinc y HMTA, como hemos descrito en la sección 4.1.

En la figura 4.8 se muestran las imágenes de microscopio óptico realizadas en capas  $Au - ZnO$ ; en este punto sólo es la capa semilla. Los diferentes patrones que se observan se trazaron con el microplotter; puntos, líneas y rectángulos. Esta capa se dejará 6h en la solución crecedora de nitrato y HMTA, produciendo nanovarillas en la zona de deposición de los diferentes patrones como se observa en la figura 4.7.

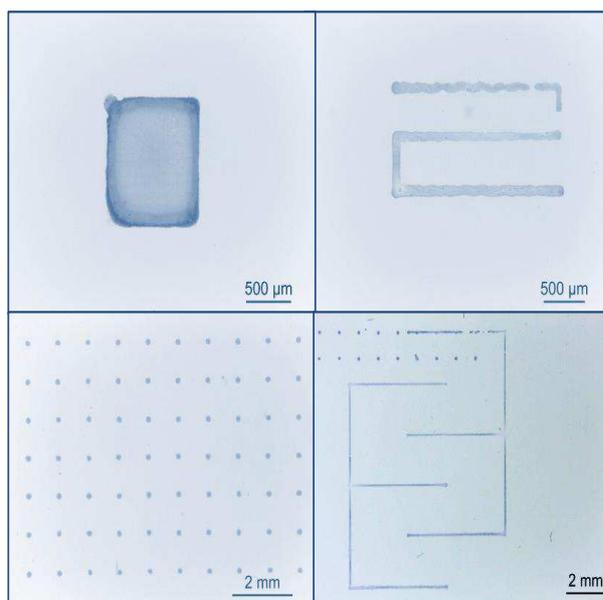


Figura 4.8: Imágenes de microscopio óptico, disponible en la universidad de Valencia; que muestran diferentes patrones basados en nanovarillas  $ZnO$  y  $Au - ZnO$ , trazados con el microplotter.

## 4.5. Fotocorriente

Hace cuatro décadas que se conoce la fotorespuesta del óxido de zinc ( $ZnO$ ) tipo n. El  $ZnO$  exhibe procesos de decaimiento lento en la fotoconductividad limitada por los efectos superficiales [35, 36]. La fotoconducción en capas de  $ZnO$  se rige principalmente por la desorción y adsorción de oxígenos. En ausencia de UV, el oxígeno se adsorbe en su superficie al extraer electrones libres de ésta para formar estados químicos de superficie. Cuando incide la luz sobre la superficie, los huecos producidos por la absorción descargan los iones de oxígeno inicialmente cargados negativamente. Los electrones producidos al mismo tiempo aumentan la

fotoconductividad en las capas.

La fotoconducción ha sido investigada por muchos grupos de investigación para diversos tipos de ZnO incluyendo monocristales, [37], películas cristalinas, [38, 39] y películas policristalinas [40–42]. La fotocorriente en capas de nanovarillas de ZnO no ha sido ampliamente estudiada todavía. Recientemente, podemos encontrar un estudio relativo a la fotocorriente de una única nanovarilla de ZnO bajo iluminación con luz UV [43]. La fabricación de dispositivos basados en capas de nanovarillas conectadas por electrodos es necesaria para mejorar la sensibilidad de los fotodetectores o sensores a base de nanovarillas de ZnO.

### Tiempo de Respuesta y Decaimiento

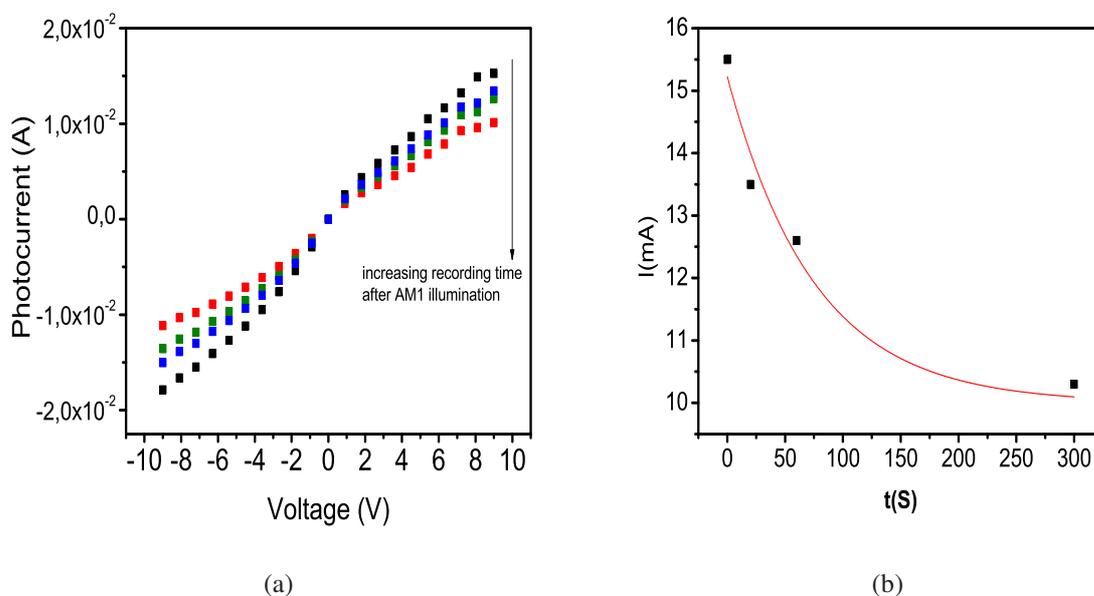


Figura 4.9: Fotocorriente en ZnO-NWs, figura 4.9(a) y Fotocorriente-tiempo, figura 4.9(b)

Al realizar las medidas de fotoconductividad se observó que era necesario esperar un cierto tiempo para que la fotocorriente alcanzara valores estables. Estos tiempos eran de varios minutos, lo cual era una clara evidencia de la presencia de trampas profundas que se llenaban durante la etapa inicial de la iluminación. La determinación de los tiempos de respuesta fue realizada a través del ajuste a modelos de tipo exponencial:

$$I = I_{\infty} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \right] \quad (4.7)$$

Para la respuesta y

$$I = I_o \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (4.8)$$

para el decaimiento.

A partir del ajuste exponencial de la figura 4.9(b) se obtiene el tiempo de respuesta bajo iluminación, el cual corresponde a  $\approx 75$  segundos.

Para el ZnO la fotocorriente está relacionada con los electrones fotoexcitados de iones de oxígeno cargados negativamente. A medida que se introduce luz con energía por debajo de la energía de banda prohibida, los electrones capturados en los estados de defecto relacionados con la adsorción de oxígeno se fotoexcitan y transfieren a la banda de conducción, lo que aumenta la densidad de electrones y reduce la barrera de potencial del proceso. El oxígeno adsorbido puede salir de la superficie de las nanovarillas por activación térmica a temperatura ambiente. A medida que se retira la luz, las moléculas de oxígeno de los gases del ambiente se absorben en la superficie de la nanovarilla de nuevo. Este oxígeno recién adsorbido se convierte en oxígeno quimisorbido al capturar electrones de la banda de conducción [43]. Esto da como resultado el decaimiento de la fotocorriente, como se muestra en la figura 4.9(b).

## 4.6. Conclusión del Capítulo

En la síntesis de nanovarillas (nanowires) de ZnO se ha utilizado una capa semilla de ZnO (ó  $Au - ZnO$  si se desea incorporar nanopartículas de oro). La capa semilla provee la base a partir de la cual crecen las nanovarillas a través de un proceso de nucleación heterogénea en la superficie de la capa, produciendo cadenas de nanovarillas bien alineadas sobre los sustratos,

debido a la fijación de HMTA sobre la superficie no polar de las nanovarillas de ZnO en crecimiento y el suministro continuo de iones  $Zn^{2+}$  [33].

La longitud de las varillas depende del tiempo de inmersión de la capa en la solución precursora, alcanzando longitudes de unos 700 nm para 6 horas de inmersión.

La deposición sol-gel de las capas semilla de ZnO y  $Au - ZnO$  usando precursores moleculares nos ha permitido formular tintas adecuadas, basadas en disoluciones  $Au - ZnO$ , para la deposición con microplotter de patrones micrométricos con diferentes formas geométricas. Sobre estos patrones podemos obtener fácilmente el crecimiento selectivo de nanovarillas (sólo crecen donde hay semillas). Las capas fabricadas a través de este procedimiento pueden tener aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

## Bibliografía

- [1] Y.W. Heo, D.P Norton, L.C. Tien, Y. Kwon, B.S. Kang, F. Ren, S.J. Pearton, and J.R. LaRoche. ZnO nanowire growth and devices. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 47(1-2):1–47, December 2004.
- [2] Zhong Lin Wang. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 64(3):33–71, 2009.
- [3] Zhong Lin Wang, Rusen Yang, Jun Zhou, Yong Qin, Chen Xu, Youfan Hu, and Xu Sheng. Lateral nanowire/nanobelt based nanogenerators, piezotronics and piezo-phototronics. *Materials Science and Engineering R*, 70:320–329, 2010.
- [4] Matt Law, Donald J. Sirbuly, Justin C. Johnson, Josh Goldberger, Richard J. Saykally, and Peidong. Yang. Nanoribbon waveguides for subwavelength photonics integration. *Science*, 305:1269, 2004.
- [5] Justin C. Johnson, Haoquan Yan, Peidong Yang, , and Richard J. Saykally. Optical cavity effects in ZnO nanowire lasers and waveguides. *J. Phys. Chem. B*, 107(34):8816–8828, August 2003.
- [6] Michael H. Huang, Samuel Mao, Henning Feick, Haoquan Yan, Yiying Wu, Hannes Kind, Eicke Weber, Richard Russo, and Peidong Yang. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, 292:1897, 2001.
- [7] Qing Yang, Xiaoshun Jiang, Xin Guo, Yuan Chen, and Limin. Tong. Hybrid structure laser based on semiconductor nanowires and a silica microfiber knot cavity. *Appl. Phys. Lett.*, 94:101108, 2009.

- [8] Ye Ding, Qing Yang, Xin Guo, Shanshan Wang, Fuxing Gu, Jian Fu, Qing Wan, Jipeng Cheng, and Limin. Tong. Nanowires/microfiber hybrid structure multicolor laser. *Opt. Express*, 17(24):21813.
- [9] Mariano A. Zimmler, Jiming Bao, Federico Capasso, Sven Muller, and Carsten. Ronning. Laser action in nanowires: Observation of the transition from amplified spontaneous emission to laser oscillation. *Appl. Phys. Lett.*, 93:051101, 2008.
- [10] Matt Law, Lori E. Greene, Justin C. Johnson, Richard Saykally, and Peidong . Yang. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature Materials*, 4:455 – 459, 2005.
- [11] Yaguang Wei, Chen Xu, Sheng Xu, Cheng Li, Wenzhuo Wu, and Zhong Lin Wang. Planar waveguide nanowire integrated three-dimensional dye-sensitized solar cells. *Nano Lett.*, 10(6):2092–2096, May 2010.
- [12] Benjamin Weintraub, Yaguang Wei, and Zhong Lin . Wang. Optical fiber/nanowire hybrid structures for efficient three-dimensional dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(47):8981–8985, November 2009.
- [13] Feng Xu, Yinong Dai, Minand Lu, and Litao Sun. Hierarchical ZnO nanowire nanosheet architectures for high power conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C.*, 114(6):2776–2782, 2010.
- [14] Irene Gonzalez Vallsa and Monica Lira Cantu. Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: a review. *Energy Environ. Sci.*, 2(1):19–34, 2009.
- [15] Won Il Park and G-C Yi. Electroluminescence in n-ZnO nanorod arrays vertically grown on p-GaN. *Advanced Materials*, 16(1):87–90, 2004.

- [16] Xiao Mei Zhang, Ming Yen Lu, Yue Zhang, Lih. J Chen, and Zhong Lin. Wang. Fabrication of a high-brightness blue-light-emitting diode using a ZnO-nanowire array grown on p-GaN thin film. *Advanced Materials*, 21(27):2767–2770, July 2009.
- [17] C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, J. Park, X. Y. Bao, Y. H. Lo, and D. Wang. ZnO nanowire uv photodetectors with high internal gain. *Nano Lett.*, 7(4):1003–1009, March 2007.
- [18] R. S. Aga, D. Jowhar, A. Ueda, Z. Pan, W.E Collins, and R. Mu. Enhanced photoresponse in ZnO nanowires decorated with CdTe quantum dot. *Applied Physics Letters*, 91(23):232108, December 2007.
- [19] Jun Zhou, Yudong Gu, Youfan Hu, Wenjie Mai, Ping-Hung Yeh, Gang Bao, Ashok K Sood, Dennis L Polla, and Zhong Lin Wang. Gigantic enhancement in response and reset time of ZnO UV nanosensor by utilizing Schottky contact and surface functionalization. *Applied Physics Letters*, 94(19):191103, 2009.
- [20] Woong Kim and Kyo Seon Chu. Zno nanowire field - effect transistor as a uv photodetector; optimization for maximum sensitivity. *Phys. Status Solidi A - Appl. Mater.*, 206(1):179–182, January 2009.
- [21] Ming Wei Chen, Cheng Ying Chen, Der Hsien Lien, Yong Ding, and Jr Hau He. Photoconductive enhancement of single ZnO nanowire through localized Schottky effects. *Optics Express*, 18(14):14836–14841, 2010.
- [22] Wei Dai, Qing Yang, Fuxing Gu, and Limin Tong. ZnO subwavelength wires for fast-response mid-infrared detection. *Optics Express*, 17(24):21808–21812, 2009.
- [23] Zhong Lin Wang. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. *Materials Science and Engineering R*, 64(3-4):33–71, 2009.

- [24] Matt Eichenfield, Jasper Chan, Ryan M. Camacho, Kerry J. Vahala, and Oskar Painter. Optomechanical crystals. *Nature*, 462(7269):78–82, October 2009.
- [25] Youfan Hu, Yan Zhang, Yanling Chang, Robert L. Snyder, and Zhong Lin Wang. Optimizing the power output of a ZnO photocell by piezopotential. *ACS Nano*, 4(7):4220–4224, June 2010.
- [26] Qing Yang, Xin Guo, Wenhui Wang, Yan Zhang, Sheng Xu, Der Hsien Lien, and Zhong Lin. Wang. Enhancing sensitivity of a single ZnO micro-/nanowire photodetector by piezo-phototronic effect. *ACS Nano*, 4(10):6285–6291, October 2010.
- [27] Andres Galdámez-Martínez, Guillermo Santana, Frank Guell, Paulina R. Martínez-Alanis, and Ateet Dutt. Photoluminescence of ZnO nanowires: A review. *Nanomaterials*, 10:857.
- [28] Rajesh Kumar, Girish Kumar, O. Al-Dossary, and Ahmad Umar. ZnO nanostructured thin films: Depositions, properties and applications:a review. *Materials Express*, 5:3–23, 2015.
- [29] Morasae Samadi, Mohammad Zirak, Amene Naseri, Elham Khorashadizade, and Alireza Z. Moshfegh. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films*, 605:2–19, 2016.
- [30] Chennupati Jagadish and Stephen J Pearton. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier, 2011.
- [31] Yuxin Wang, Xinyong Li, Ning Wang, Xie Quan, and Yongying Chen. Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities. *Separation and Purification Technology*, 62(3):727–732, 2008.
- [32] Hadis Morkoc and Umit Ozgur. *Zinc oxide: Fundamentals, materials and device technology*, 2009.

- [33] Mohamad Hafiz Mamat, Zuraida Khusaimi, and Musa Mohamed. Zahidi. Controllable growth of vertically aligned aluminum-doped zinc oxide nanorod arrays by sonicated sol-gel immersion method depending on precursor solution volumes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50:06GH04, 2011.
- [34] Apurba Dev, Soumitra Kar, Supriya Chakrabarti, and Subhadra Chaudhuri. Optical and field emission properties of ZnO nanorod arrays synthesized on zinc foils by the solvothermal route. *Nanotechnology*, 17:1533–1540, 2006.
- [35] Yasutaka Takahashi, Masaaki Kanamori, Akiko Kondoh, Hideki Minoura, and Yutaka Ohya. Photoconductivity of ultrathin zinc oxide films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 33(12R):6611, 1994.
- [36] RJ Collins and DG Thomas. Photoconduction and surface effects with zinc oxide crystals. *Physical Review*, 112(2):388, 1958.
- [37] CH Seager and SM Myers. Quantitative comparisons of dissolved hydrogen density and the electrical and optical properties of ZnO. *Journal of applied physics*, 94(5):2888–2894, 2003.
- [38] JW Tomm, B Ullrich, XG Qiu, Y Segawa, A Ohtomo, M Kawasaki, and H Koinuma. Optical and photoelectrical properties of oriented ZnO films. *Journal of Applied Physics*, 87(4):1844–1848, 2000.
- [39] T Koida, SF Chichibu, A Uedono, A Tsukazaki, M Kawasaki, T Sota, Y Segawa, and H Koinuma. Correlation between the photoluminescence lifetime and defect density in bulk and epitaxial ZnO. *Applied Physics Letters*, 82(4):532–534, 2003.
- [40] DH Zhang. Fast photoresponse and the related change of crystallite barriers for ZnO films deposited by rf sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28(6):1273, 1995.

- [41] Parmanand Sharma, K Sreenivas, and KV Rao. Analysis of ultraviolet photoconductivity in ZnO films prepared by unbalanced magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 93(7):3963–3970, 2003.
- [42] SA Studenikin, Nickolay Golego, and Michael Cocivera. Carrier mobility and density contributions to photoconductivity transients in polycrystalline ZnO films. *Journal of Applied Physics*, 87(5):2413–2421, 2000.
- [43] Hannes Kind, Haoquan Yan, Benjamin Messer, Matthew Law, Peidong Yang, et al. Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches. *Advanced materials*, 14(2):158, 2002.

---

### Síntesis y Caracterización Estructural y Óptica de Capas Delgadas de Au-NiO

---

#### 5.1. Formación de Nanopartículas de Au en NiO

Las capas de *Au – NiO* fueron preparadas utilizando el mismo método de fabricación de las capas de *Au–ZnO*. Los precursores utilizados son el acetato de níquel ( $Ni(CH_3COO)_2$ ) y el ácido cloroáurico ( $HAuCl_4$ ). Además, se ha utilizado monoetanolamina (MEA) y 2 – metoxietanol ( $C_3H_8O_2$ ), como ligando y solvente, respectivamente.

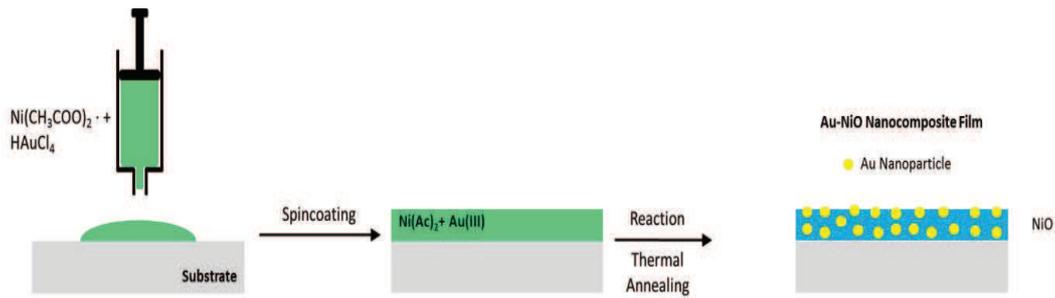


Figura 5.1: Esquema de preparación de capas de  $\text{Au} - \text{NiO}$

Se han utilizado sustratos de vidrio, silicio o cuarzo, dependiendo del tipo de medida a realizar o de la técnica de caracterización a utilizar. La fabricación de las capas se hizo utilizando una concentración de 0.9 M de acetato de níquel y diferentes concentraciones de oro; 8.0 % en peso hasta 50.9 % en peso. El procedimiento típico consiste en tomar 5 mL de una disolución 0.9 M de acetato de níquel a la cual se le adicionan 40  $\mu\text{l}$  de monoetanolamina y se deja durante 2h a 70°C en agitación constante. Para la preparación de la capas se mezclan en una relación 1:1 las disoluciones precursoras de níquel y oro (ver el método ilustrado en la Figura 5.1). Posteriormente se depositan sobre los sustratos mediante centrifugación a 2200 rpm durante 30 segundos. La capa delgada resultante se trata térmicamente a 200°C para evaporar el solvente y los residuos orgánicos. Finalmente reciben un tratamiento térmico entre 400°C - 700°C durante 2h para que el material precursor se descomponga y cristalice totalmente; el  $\text{Au}^{3+}$  se reduzca; dando como resultado la capa de óxido de Zinc (ZnO) y nanopartículas de oro,  $\text{Au} - \text{ZnO}$ . La síntesis del material ha sido monitorizada mediante espectroscopía UV - Vis, de forma tal que cada 10 minutos se registra un espectro de absorción. En la figura 5.2(a), se muestra el comportamiento de la absorción con el tiempo para una capa de  $\text{Au} - \text{NiO}$  recocida a 500°C, se observa que después de 5 minutos las capas de  $\text{Au} - \text{NiO}$  exhiben dos bandas de absorción centradas torno a 331 nm y 615 nm, asignadas a las absorciones excitónicas y plasmónicas, del NiO y de la LSPR de las nanopartículas de oro, respectivamente. Hay que notar que la longitud de onda de pico de la absorción LSPR en Au-NiO es algo mayor que para el caso de  $\text{Au} - \text{ZnO}$ , lo que podríamos asociar a un mayor índice de refracción del NiO. Cuando

la reacción se produce, estas bandas incrementan su intensidad. Después de unos 40 minutos aproximadamente la reacción de formación del  $Au - NiO$  se ha completado y ya no varía la intensidad de los picos mencionados, como se aprecia en la Figura 5.2(b). Más adelante se mostrará el seguimiento térmico a las capas de  $Au - NiO$ , preparadas en similares condiciones a las presentadas anteriormente en las capas de  $Au - ZnO$ .

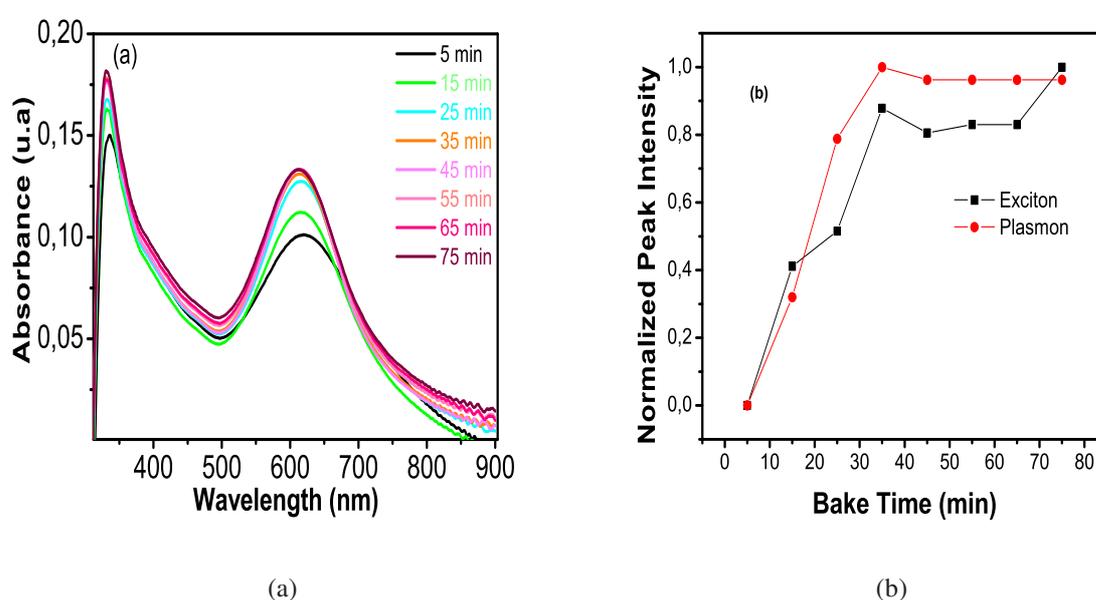


Figura 5.2: Absorción en función del tiempo para capas de  $Au - NiO$  tratadas a  $500^{\circ}C$ , figura 5.2(a) y desplazamiento del excitón - plasmón en función del tiempo, figura 5.2(b)

El mecanismo de formación del  $NiO$  puede ser explicado a través del efecto Kirkendall en la interfase  $Ni/NiO$  o difusión rápida de especies  $NiO$  como consecuencia de la diferencia en las tasas de difusión. La difusión de los iones de níquel es mucho más rápida que la de iones de oxígeno [1–3]. El mecanismo de formación del óxido de níquel ( $NiO$ ) es similar a otros óxidos, tales como los de  $Co$ ,  $Zn$ ,  $Al$  y  $Cu$  [4].

## 5.2. Caracterización Estructural

El análisis estructural de las capas de NiO ha sido realizado utilizando la línea  $CuK\alpha_1$  de longitud de onda  $\lambda=1.54056\text{\AA}$  como fuente de rayos X. Los patrones de difracción han sido almacenados con un ángulo de barrido de  $2\theta=20^\circ - 80^\circ$ . La figura 5.3(a) muestra los patrones de difracción de NiO y Au – NiO entre  $400^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$ . Los picos indexados corresponden a una estructura cúbica con parámetros de red  $a = b = c = 4,1678\text{\AA}$ . El óxido de níquel crece preferentemente según las direcciones (111), (200), (220), (311) y (222)(los picos que se indexaron están de acuerdo con los espectros estándar reportados para el NiO, JCPDS card No. 47-1049).

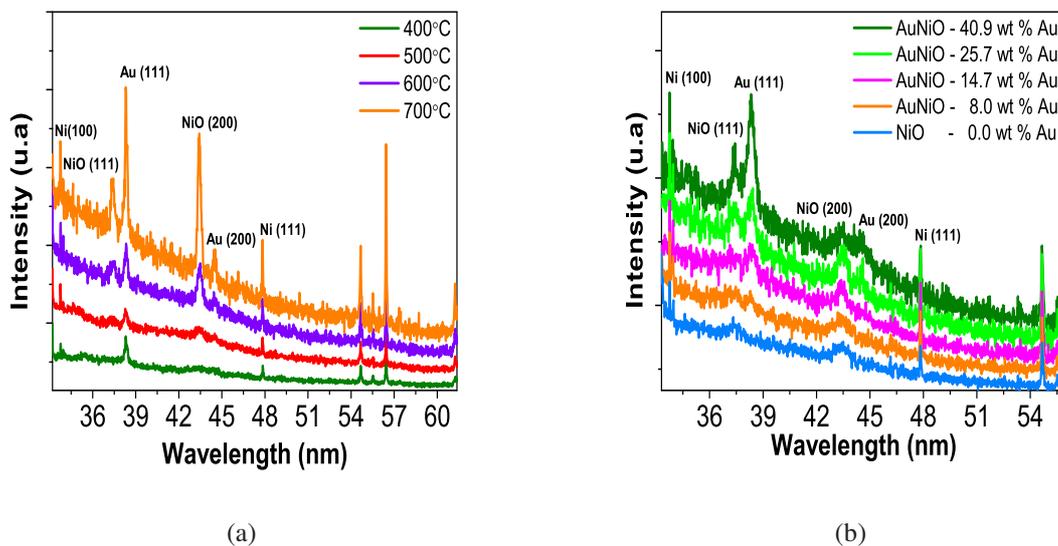


Figura 5.3: Espectros de rayos X de capas de Au – NiO con proporción fija de los precursores (Acetato de Níquel 0.9 M y del ácido cloroáurico de 14.7% en peso de Au) en función de la temperatura de recocido (dos horas), 5.3(a) y de Au – NiO a temperatura fija ( $500^\circ\text{C}$ ) en función de la concentración del precursor de Au (Acetato de Níquel 0.9 M), figura 5.3(b).

Los espectros de rayos X presentan cierto ensanchamiento, lo cual es un indicador de que las partículas presentes en la capa son pequeñas. El tamaño de los cristales aumenta con la temperatura de tratamiento térmico, lo que puede ser entendido teniendo en cuenta que el proceso de coalescencia de los granos con la temperatura. El pico asociado al plano (200) aumenta su

intensidad con la temperatura, de 400°C a 700°C, mientras que el valor de su FWHM tiende a disminuir, lo que puede atribuirse a la coalescencia de granos a mayor temperatura [5]. Esto implica que la cristalinidad de las partículas de NiO mejora con el tratamiento térmico a temperaturas superiores a 400°C. Otros autores también han observado que la cristalinidad de las capas delgadas de NiO mejora con el aumento de la temperatura [6, 7]. Por otra parte, la temperatura proporciona energía suficiente para privilegiar la reorganización de los granos en una dirección determinada, la (200) en nuestro caso.

Muestra	Temperatura (°C)	$2\theta$	FWHM	Tamaño (nm)	
NiO	400	43.3	2,67728	3.0 <sup>1</sup>	12.3 <sup>2</sup>
NiO	500	43.3	0,66548	12.2 <sup>1</sup>	16.6 <sup>2</sup>
NiO	600	43.3	0,47551	17.0 <sup>1</sup>	27.8 <sup>2</sup>
NiO	700	43.3	0,30135	26.8 <sup>1</sup>	29.0 <sup>2</sup>
<i>Au – NiO</i>	400	38.3	-	-	42.3 <sup>2</sup>
<i>Au – NiO</i>	500	38.3	0,73528	11.0 <sup>3</sup>	46.3 <sup>2</sup>
<i>Au – NiO</i>	600	38.3	0,40786	19.7 <sup>3</sup>	39.0 <sup>2</sup>
<i>Au – NiO</i>	700	38.3	0,30286	26.6 <sup>3</sup>	74.4 <sup>2</sup>

Tabla 5.1: Tamaño de Partícula. <sup>1</sup>SEM, <sup>2</sup>XRD, <sup>3</sup>TEM. Los tamaños de partícula se determinan a través de las imágenes SEM, TEM y espectros XDR, como se realizó en el capítulo 3.

El tamaño de los cristales se ha obtenido utilizando la anchura de los picos (002) del NiO y (111) del Au, respectivamente. Ahora, el tamaño de los cristales de NiO en el nanocomposite es bastante mayor a 400°C, más de un factor tres, que el que dedujimos antes para la capa pura de NiO, mientras que a 700°C el incremento de tamaño es de un factor 2.5 (tamaño promedio de 74 nm). Podríamos decir entonces que la introducción del precursor de oro, dando lugar a las nanopartículas de Au a menores temperaturas de proceso (ver más abajo), favorece la cristalización del NiO (disminuyendo la temperatura de cristalización e incrementando el tamaño de grano).

De esta forma, observamos un tamaño de grano cristalino de NiO en la capa de apenas 12.3 nm a 400°C, que se incrementa notablemente a partir de 500°C: de 16.6 nm a 29 nm entre 500 y 700°C (los tamaños deducidos por SEM son algo menores que los obtenidos por la fórmula de Scherrer [8], ver tabla 5.1). La conversión de  $Ni(OH)_2$  a NiO ocurre alrededor de 250°C y los espectros de difracción de rayos X revelan que la estructura cúbica del NiO empieza a formarse a esa temperatura.

### 5.3. Morfología y Estructura de las capas Au-NiO

La presencia de las nanopartículas en las capas de  $Au - NiO$  se verifica mediante imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y de alta resolución (HRTEM). La figura 5.4(a) corresponde a una imagen TEM de  $Au - NiO$  a 500°C, la cual muestra la presencia de las nanopartículas de NiO y Au dentro de la capa. El tamaño de partícula para el NiO se encuentra alrededor de 12 nm - 16 nm y para las nanopartículas de oro alrededor de 46 nm. Las partículas de más contraste corresponden al oro y la de menos contraste corresponden al NiO. La figura 5.4(b) es una imagen HRTEM de alta resolución en la cual aparecen dos partículas de NiO. La partícula más grande corresponde a NiO (111) y la más pequeña corresponde a NiO (200). La identificación de los planos cristalinos se hace con la ayuda de la FFT de la gráfica.

Las nanopartículas de oro crecen preferentemente según la dirección (111) de distancia interplanar  $d(111)=0.232$  nm), figura 5.4(c), mientras que la dirección preferente para el NiO es la (200) de distancia interplanar  $d(200)=0.207$  nm. Tanto el NiO como el oro pueden presentar planos secundarios de crecimiento, entre los cuales se encuentra el plano (110). La figura 5.4(d) es una imagen de HRTEM transversal de una capa de  $Au - NiO$ . Una inspección de la microestructura de la capa revela que ésta se encuentra formada por pequeñas partículas interconectadas, tanto de NiO como de oro. El tamaño promedio de partícula de los granos de NiO se puede obtener, como hemos hecho en los capítulos anteriores, a partir de los espectros de

difracción de rayos X, y resulta ser de unos 46 nm (ver la tabla 5.1 para la capa  $Au - NiO$  procesada a  $500^{\circ}C$ ), del orden de la mitad del espesor de la capa, que es de unos 92 nm.

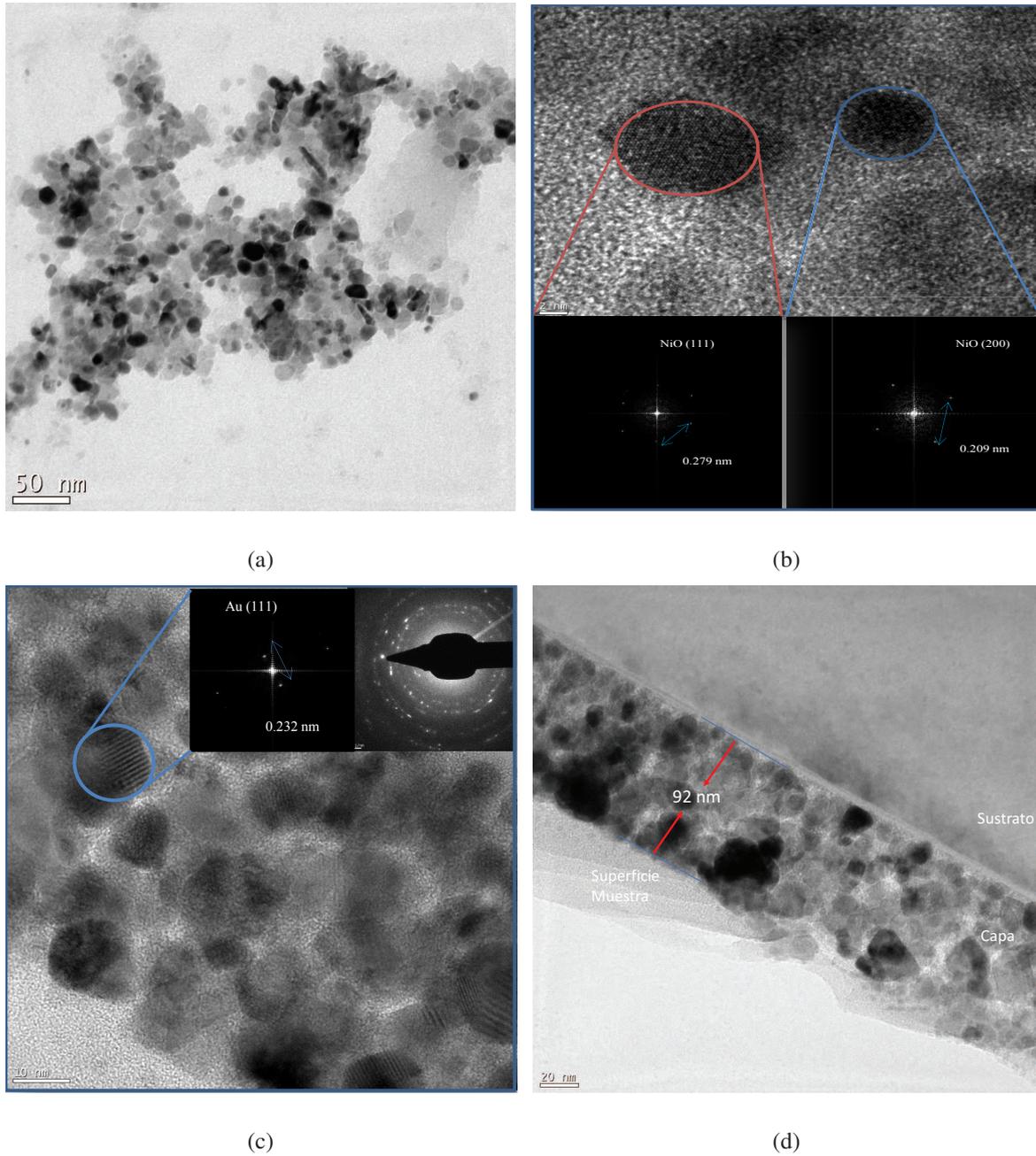


Figura 5.4: Imágen de TEM de una capa de  $Au - NiO$  preparada a  $500^{\circ}C$ , 5.4(a) y FFT de la capa  $Au - NiO$  para la identificación de los planos cristalinos de capas de  $Au - NiO$  preparada a  $500^{\circ}C$ , 5.4(b) y 5.4(c); e imágen de HRTEM transversal con espesor de capa de 92 nm 5.4(d).

La figura 5.5(a) corresponde a una imágen TEM de una capa  $Au - NiO$  preparada a 500

°C con 40.9 % en peso de Au, a partir de la cual se ha realizado un mapa composicional con el fin de establecer una diferencia entre los distintos elementos presentes en la capa. El equipo permite hacer un microanálisis en un área de 2 nm cuadrados. En las figuras 5.5(b) - 5.5(c) se muestran los mapas composicionales de Au en verde 5.5(b) y de Ni en rojo 5.5(c), en una zona de la capa de *Au-NiO* donde hay varias nanopartículas de oro (identificadas en la imagen 5.5(a) por su mayor contraste oscuro), consistente con la alta densidad de verde observada en 5.5(b), y rodeadas de NiO en la capa (rojo en 5.5(c)).

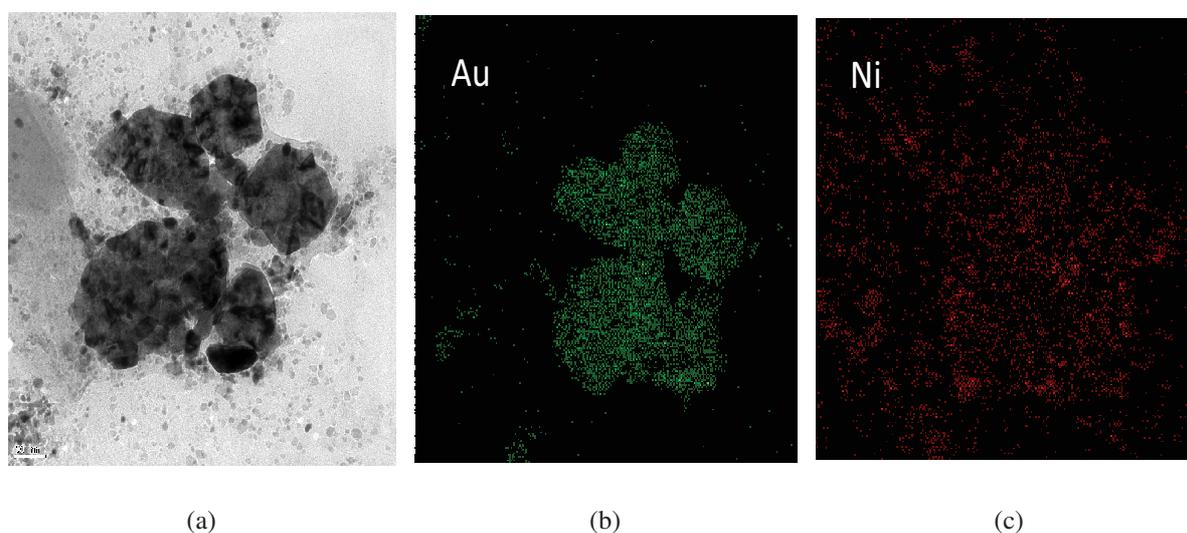


Figura 5.5: Imágen HRTEM de *Au-NiO* con 40.9 % wt de Au 5.5(a). Mapas composicionales de Au 5.5(b), color verde, y Ni 5.5(c), color rojo, para la capa de *Au-NiO*.

La composición química elemental se determinó mediante un Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo de 200 kV (FEG) con una resolución de 0.24 nm. Está equipado con una cámara CCD GATAN y software de adquisición y tratamiento de imágenes "DigitalMicrograph". Este equipo permite realizar imágenes HRTEM, patrones de difracción de electrones y técnicas espectroscópicas como EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy). Mediante la imagen de electrones secundarios se eligieron áreas con una distribución homogénea de la muestra y se ejecutaron rutinas cuantitativas con corrección ZAF (sin muestra estándar de comparación), se adquirieron los espectros EDS y mapas de rayos X para cuatro elementos (Au, Ni,

O, Si), con la finalidad de conocer la variación composicional.

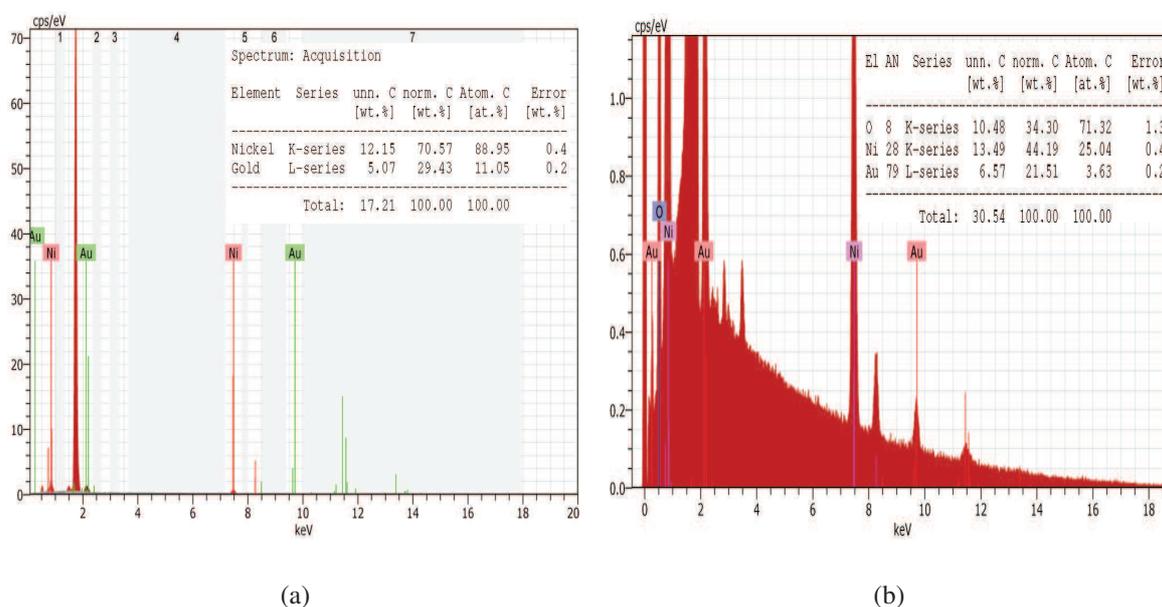


Figura 5.6: Microanálisis para verificar la presencia de partículas de Au y Ni. La figura 5.6(a), muestra la concentración normalizada en porcentaje en peso del elemento Ni de 70.57 % y porcentaje de peso atómico de 88.95 %, para una región de bajo contraste, con presencia de NiO y microanálisis para las regiones de mayor contraste en las imágenes de TEM, figura 5.6(b), con una concentración normalizada en porcentaje en peso del elemento Ni de 44.19 % , 21.51 % en peso de Au y 34.30 % en peso de O.

El resultado composicional lo vimos arriba (figura 5.5), mientras que estudio de microanálisis, figura 5.6(a), muestra la concentración normalizada en porcentaje en peso del elemento Ni de 70.57 % y porcentaje de peso atómico de 88.95 %, para una región de bajo contraste, con presencia de NiO, correspondiente a las zonas marcadas en rojo de la figura 5.5(c). En esa misma región habría una concentración normalizada en porcentaje en peso del elemento Au 29.43 % y porcentaje de peso atómico 11.05 % de O. Para las regiones de mayor contraste en las imágenes de TEM, también se realizó microanálisis, figura 5.6(b), correspondiente al mapa composicional en color verde de la figura 5.5(b). En esta región hay una concentración normalizada en porcentaje en peso del elemento Ni de 44.19 %, 21.51 % en peso de Au y 34.30 % en peso de O. Por lo descrito anteriormente podemos confirmar la presencia tanto de NiO como de Au las capas delgadas que hemos fabricado.

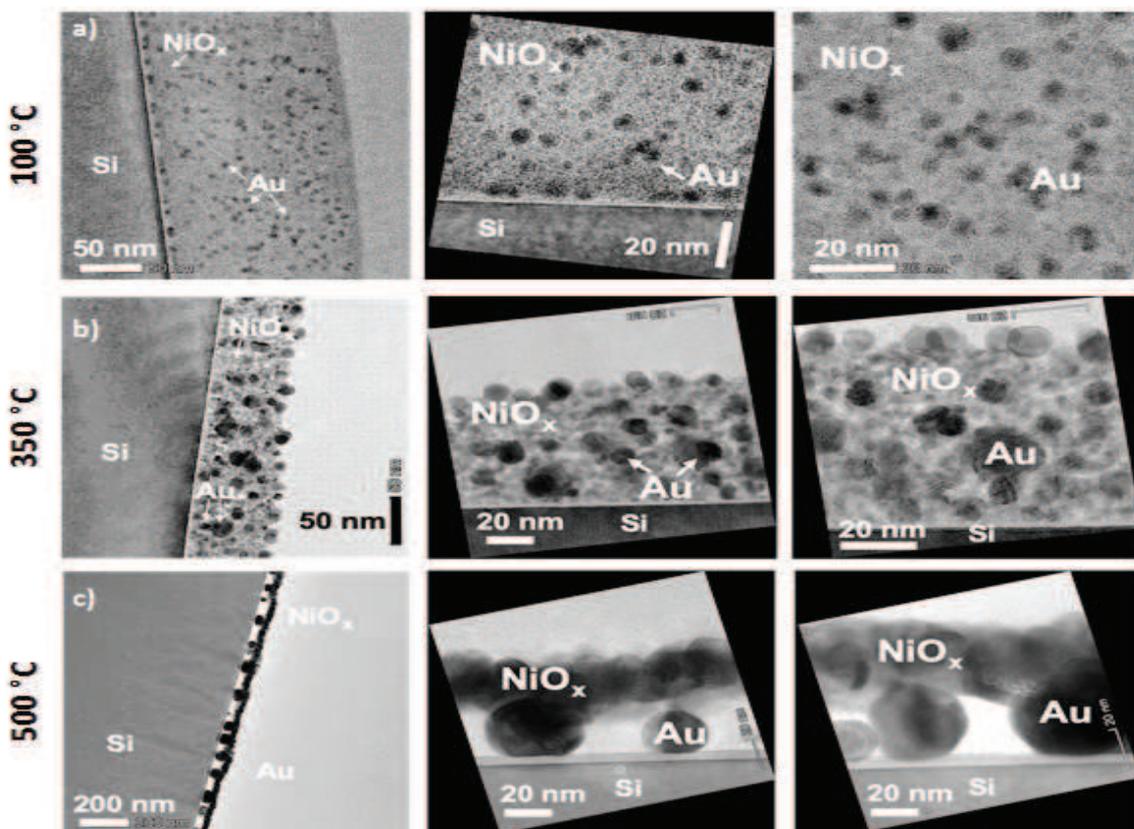


Figura 5.7: Imágenes HRTEM de sección transversal de capas de  $Au - NiO_x$  (11 % en peso de  $Au$ ) tratadas, a)  $100^\circ C$  b)  $350^\circ C$  y c)  $500^\circ C$ . La composición de la solución precursora era  $Ni(OAc)_2$  0.45 M, MEA 0.45 M y 0.05 M  $H AuCl_4$  en 2-metoxietanol.

La figura 5.7 muestra las imágenes HRTEM de sección transversal de capas de  $Au-NiO_x$  tratadas a 100, 350 y  $500^\circ C$ . Las NPs de  $Au$  se pueden distinguir fácilmente de las de  $NiO_x$  porque el  $Au$  es un metal más pesado que el  $Ni$  y las imágenes presentan un mayor contraste. Se observa que las NPs de  $Au$  de  $5.3 \pm 0.6$  nm están incrustadas dentro de una capa continua de 150 nm de espesor de  $Au - NiO_x$  tratada a  $100^\circ C$ , figura 5.7(a); donde los granos nanocristalinos de  $NiO_x$  no se pueden distinguir en la capa. Como se verá más abajo, debajo de  $300^\circ C$  los acetatos no se descomponen completamente; por lo que la capa contiene principalmente compuestos acetato de  $Ni$  y metoxietóxido. A  $350^\circ C$ , figura 5.7(b), observamos NP de  $Au$  con un tamaño medio de  $8.3 \pm 0.8$  nm que se distribuyen aleatoriamente dentro de una capa policristalina homogénea de 80 nm de espesor de  $NiO_x$ . Aquí, la capa de  $NiO_x$  parece estar compuesta

ahora por nanocristales de  $NiO_x$  interconectados con forma esférica de 15 nm. Sin embargo, el resultado más destacable se encuentra a una temperatura de 500°C, figura 5.7(c); las NPs de Au ya no están incrustados en la capa de  $NiO_x$ , pero están completamente segregadas unas de otras. Observamos una bicapa, donde las NPs de Au aparecen ahora encima del sustrato con un tamaño significativamente mayor ( $43 \pm 4$  nm) y recubierto con un capa de NiOx compacto de 40 nm de espesor. El aumento de tamaño de las NPs de Au, de 5.3 a 43 nm, al aumentar la temperatura, de 100 a 500 °C, estaría regido por el fenómeno de crecimiento de Ostwald, donde las NPs grandes crecen a expensas de las pequeñas, mediante la formación y descomposición de especies químicas intermedias, impulsadas por la estabilidad dependiente del tamaño de las partículas. La estabilidad a largo plazo de una colección de nanopartículas confinadas depende de eventos similares a la nucleación, donde pocas partículas atraviesan las paredes de los poros al principio del proceso y luego crecen a expensas de todas las demás partículas que normalmente se encuentran dispersas en soportes porosos con los que interactúan mecánicamente. Lo anterior tiende a minimizar la relación superficie / volumen y permite alcanzar un estado más estable termodinámicamente, ya que las nanopartículas son termodinámicamente inestables hacia el crecimiento debido a sus grandes proporciones de superficie a volumen [9].

Además, la temperatura también tiene una influencia en el espesor de la capa; la capa de Au- $NiO_x$  se contrae 5 veces, de 150 a 40 nm, a medida que la temperatura de recocido aumenta de 100 a 500°C; porque la materia orgánica gradualmente se descompone. Las explicaciones mencionadas anteriormente están respaldadas por las imágenes HAADF-STEM y Espectroscopía de rayos X dispersivos de energía STEM (STEM-EDS) del nanocomposite que se mostrarán a continuación, figura 5.8).

La figura 5.8 muestra un mapa elemental STEM-EDS de capas delgadas Au –  $NiO_x$  tratadas a 100°C, figura 5.8(a); 350°C, figura 5.8(b) y 500°C, figura 5.8(c); las cuales confirman la presencia de los elementos esperados: Au, Ni, O y Si (del sustrato). La composición atómica muestra claramente cómo las NPs de Au (imágenes en amarillo) se distribuyen homogénea-

mente en una capa de  $NiO_x$  (imágenes en verde y rojo) a 100°C y 350°C y cómo se produce la segregación de fase entre Au y NiOx a 500°C. Además, el tamaño de las NPs de Au aumenta con la temperatura. Un análisis cuidadoso revela que la relación O-Ni es de alrededor 1.4 para 100°C. Esta inusual relación se atribuye a la presencia de O de 2- metoxietanol y acetato antes de que haya tenido lugar la evaporación y la descomposición por tratamiento térmico a 350 y 500°C. Una vez finalizada la descomposición de los compuestos orgánicos, la proporción de Ni disminuye a 1.06 y 1.12, respectivamente. Probablemente, las temperaturas de tratamiento conducen a cambios en la estequiometría de la capa al promover el estado de oxidación de los iones  $Ni^{2+}$  a  $Ni^{3+}$  en la red de NiO.

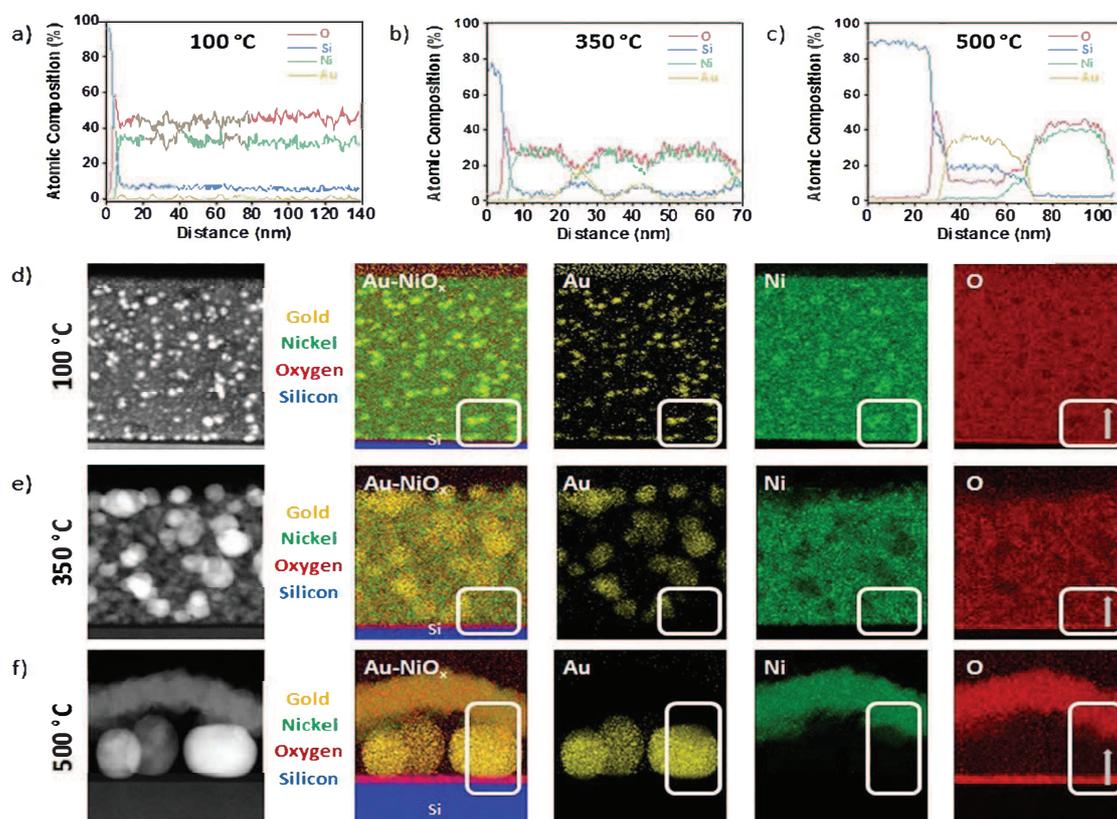


Figura 5.8: Análisis EDS de capas de Au-NiO<sub>x</sub> (11 % en peso de Au) tratadas a a) 100°C b) 350°C y c) 500°C. Imágenes de corte transversal HAADF-STEM y STEM-EDS de capas de Au-NiO<sub>x</sub> (11 % en peso de Au) horneadas en d) 100 °C E) 350 °C y F) 500 °C.

En realidad, esto es coherente con la bibliografía [10]. El NiO tiende a ser un factor no este-

quiométrico (NiOx), es decir, no mantiene proporciones simples y enteras entre los elementos que lo constituyen, sino mixtas y variables. Es un semiconductor de tipo p porque normalmente se muestra rico en oxígeno, debido a la formación de vacantes de níquel. Para mantener la neutralidad de carga, cerca de las vacantes de Ni, dos iones de  $Ni^{2+}$  se oxidan a  $Ni^{3+}$ . Por tanto, un par de huecos se generan por cada vacante de Ni cerca de la banda de valencia causando el típico comportamiento tipo p y la absorción en el visible [10, 11].

## 5.4. Análisis Térmico

La figura 5.9 muestra los diagramas TGA (línea azul) y ADT (línea verde) de dos muestras de óxido de níquel (NiO); puro y con nanopartículas de oro. La figura 5.9(a) corresponde a una muestra de 0.9M NiO y la figura 5.9(b) corresponde a 0.9M NiO y 8.0% en peso de Au. Las medidas fueron realizadas a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un rango de temperatura de 30°C - 700°C. El termograma TGA muestra que la descomposición ocurre en tres etapas, dos de las cuales corresponden a reacciones de disociación de agua y una tercera asociada a la formación de cristales de NiO [12]. Las tres fases de la descomposición ocurren para los rangos de temperatura de 140°C - 190°C, 191°C - 274°C y 274°C - 323°C. Las anteriores pérdidas de peso tienen asociados picos exotérmicos u endotérmicos en los diagramas DTA que aparecen para las temperaturas de 163°C - 199°C y 289°C - 331°C, por tanto existe una correlación entre los eventos térmicos TGA y los eventos térmicos DTA, indicando la presencia de algún tipo de transición de fase en la capa. El pico endotérmico en el rango de temperatura de 289°C - 331°C está asociado a la cristalización de NiO.

La muestra de  $Au-NiO$ , figura 5.9(b) presenta más eventos térmicos en relación con la capa que sólo contiene óxido de níquel. El proceso de descomposición de la capa de  $Au-NiO$  se presenta en forma escalonada. El primer evento térmico corresponde a la evaporación de agua no ligada entre 60°C - 201°C. En el termograma aparecen otras pérdidas de peso escalonadas en

el rango de temperatura de 201°C - 295°C, 296°C - 324 °C. La más importante pendiente está alrededor de 326°C y finalmente puede ser observada una última pérdida de peso entre 327°C - 387°C. Los anteriores eventos térmicos están relacionados con los picos que se muestran en las gráficas DTA, las cuales muestran picos endotérmicos entre 30°C - 117°C, 187°C - 209°C, 308°C - 333°C, 333°C - 367°C, 367°C - 386°C y 386°C - 410°C.

Dado que para mejorar la cristalinidad y eliminar la fase de hidróxido, la capa es tratada térmicamente durante dos horas, la capa de NiO se forma después del tratamiento térmico a través del siguiente mecanismo. El mecanismo de la disociación del agua en la formación del NiO vía sol – gel puede ser descrito como:

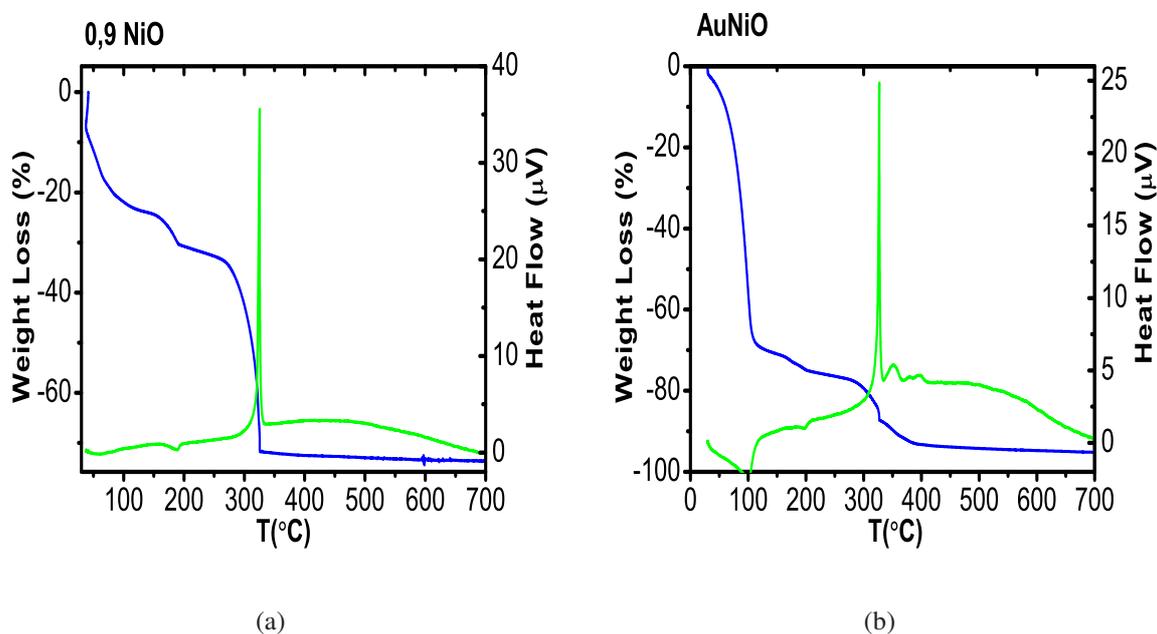
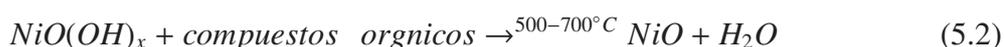
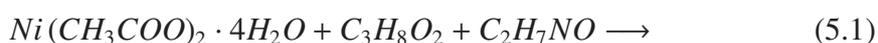


Figura 5.9: Diagramas de pérdida de peso (TGA, línea azul) en función del tiempo y flujo de calor (DTA, línea verde) para una capa de NiO 5.9(a), y una capa de Au – NiO 5.9(b)

Como resultado, tanto el grado de reacción del NiOx como en general, las NPs de Au no se

completan hasta alcanzar más de 400°C, lo que se confirma por caracterización térmica. A través de análisis Termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) de la solución precursora de  $Au - NiO_x$  (una solución de 0.45 M  $Ni(OAc)_2$ , MEA 0.45 M y  $HAuCl_4$  0.05 M, en 2-metoxietanol) se muestran en la figura 5.11(a).

Desde 30 a 140°C, TGA muestra una pérdida de masa del 31 % y DTA exhibe un pico endotérmico en 105°C debido a la evaporación de solventes (2-metoxietanol y agua) y ácido acético. De 150 a 200°C, la pérdida de masa es de aproximadamente un 8.1 % que se puede atribuir a la evaporación o descomposición de MEA. Se produce una importante pérdida de masa del 49.8 % de 250 a 400°C. Esto se atribuye a la desorción y descomposición de grupos acetato [13] a partir de conglomerados Ni durante la formación de  $NiO_x$ , similar al observado para la formación de ZnO [14].

Además, dentro de este intervalo también observamos la pérdida de HCl y  $Cl_2$  por la reducción de  $HAuCl_4$  a  $Au^0$  [15]. Esto es consistente con lo observado en espectros UV-Vis donde la banda de absorbancia excitónica y LSPR aumenta significativamente por encima de los 200°C. De 400 a 700°C, solo observamos una pérdida de masa del 4.1 %, como resultado de la combustión de residuos orgánicos. Aparecen dos picos exotérmicos a 327 y 355°C, que se atribuyen a la formación de nanoestructuras cristalinas de  $NiO_x$  y Au, respectivamente.

Lo que hemos observado en el análisis TGA y DTA se puede correlacionar perfectamente con las observaciones que hemos descrito en el apartado anterior: comienzo de formación de NPs de Au a 100°C, cristalización de  $NiO_x$  y NPs de Au a 350°C. El crecimiento de Ostwald de las NPs de Au y la segregación de éstas con respecto al  $NiO_x$  a 500°C, no lo podemos observar aquí. Más abajo realizaremos una comparación más directa con las propiedades ópticas de las capas.

## 5.5. Propiedades Ópticas

La figura 5.10 muestra los espectros de absorción UV - Vis de capas de Au - NiO a diferentes temperaturas y diferentes concentraciones. De acuerdo con la figura 5.3(a) se puede observar que la intensidad de la absorción excitónica se incrementa significativamente de 400°C - 700°C, sin observarse un desplazamiento significativo hacia el azul. La resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR) para 400°C, 500°C y 600°C se mantiene alrededor de 600 nm. Haciendo una descripción más detallada se observan pequeños desplazamientos en los máximos de absorción plasmónicos, para las temperaturas mencionadas anteriormente (600nm, 593 nm y 586 nm). Sólo para la temperatura de 700°C, el desplazamiento es considerable, 50 nm hacia el azul aproximadamente y se sitúa alrededor de 550 nm.

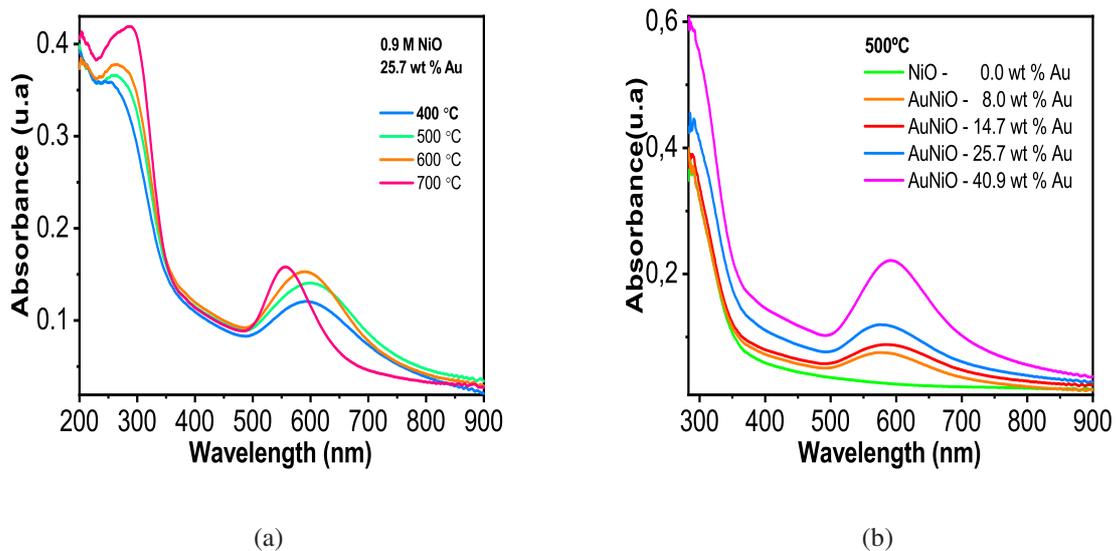


Figura 5.10: Espectros de Absorción de *Au - NiO*; capas preparadas a una concentración 0.9 M a diferente temperatura 5.10(a) y diferentes concentraciones 5.10(b), a una temperatura de recocido de 500°C.

Para temperaturas entre 400°C y 700°C, el máximo de absorción excitónica se encuentra alrededor de 290 nm aproximadamente. En general durante el tratamiento térmico a 500°C - 700°C se observa que la capa cambia su coloración, lo cual es debido a que el  $\text{Ni}^{2+}$  se oxida y

transforma en  $\text{Ni}^{3+}$  [16]. A continuación podremos relacionar la variación del tamaño de grano del NiOx y tamaño de las NPs de Au (determinados a partir de XRD, SEM y TEM), según se recoge en la tabla 5.1, con los espectros de absorción óptica de la capa de *Au – NiO* al aumentar la temperatura de 400 a 700°C.

El incremento de tamaño del grano cristalino observado en la sección 5.2 (tabla 5.1) es consistente con el incremento de la intensidad de la absorbancia excitónica (figura 5.10(a)), al igual que el incremento del tamaño promedio de las nanopartículas de oro (deducido también de los espectros de DRX, ver tabla 5.1) con la temperatura del proceso. En el caso de las NPs de Au, su tamaño apenas cambia para 400°C (42 nm), 500 °C (46 nm) y 600°C (39 nm), mientras que se produce un incremento abrupto a 700°C, pasando a tener un tamaño de 74 nm. El óxido de níquel (NiO) tratado térmicamente a 400°C, cuando empieza su cristalización, tenía una distribución de partículas uniforme con un diámetro promedio de 3 nm (tabla 5.1), de ahí que la resonancia excitónica apenas se aprecia (espectro en color azul en la figura 5.10(a)). Entre 500 y 700°C el incremento del tamaño de grano del NiO de 12 a 26 nm es consistente con la mayor definición y absorbancia de la resonancia excitónica (espectros verde-naranja-rojo en la figura 5.10(a)).

De la gráfica 5.10(a) se observa que esencialmente la LSPR de las nanopartículas de oro se mantiene a 600 nm aproximadamente, pero a 700°C se desplaza al azul, hasta 550 nm. Habida cuenta que la resonancia LSPR se desplazaría al rojo con el aumento del tamaño de NP (ver capítulo 1), la explicación más plausible es que entre 600 y 700°C las NPs de Au están prácticamente rodeadas por aire, y no por NiO de forma homogénea, lo que concuerda con la observación de la segregación del NiO hacia la superficie, que habíamos señalado en la sección 5.3. En cuanto a la resonancia excitónica, esta se observa más o menos definida en torno a 290 nm y su incremento de intensidad se puede correlacionar con la mayor cristalización de la capa de NiO con la temperatura.

Las propiedades ópticas del nanocomposite pueden ser modificadas sintonizando las con-

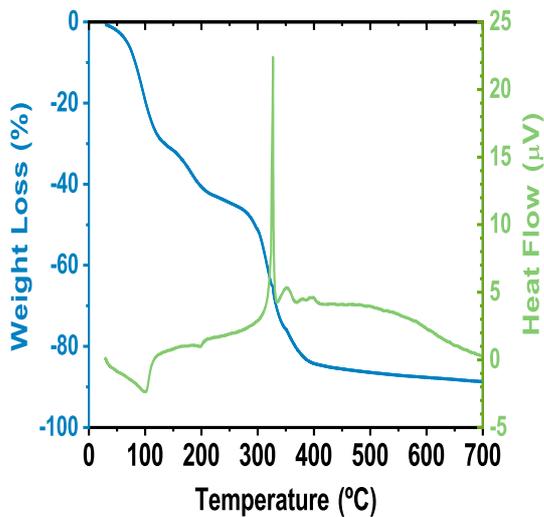
diciones de la reacción durante la preparación. En la figura 5.10(b) se muestra el espectro de absorción a diferentes concentraciones de  $\text{Au}^{3+}$ , desde 8.0 % hasta 40.9 % en peso de Au. La absorción excitónica aparece a unos 290 nm y la intensidad de picos incrementa sensiblemente para concentraciones superiores a 25.7 % en peso de Au. La mayor absorción plasmónica y excitónica se observa para 40.9 % en peso de Au. Aunque la intensidad de la LSPR se incrementa linealmente con la concentración de  $\text{Au}^{3+}$  y presenta un pequeño desplazamiento hacia longitudes de onda mayores (578 nm a 591 nm, al pasar de 8.0 % a 40.9 % en peso de Au, respectivamente). El corrimiento hacia el rojo que se observa en la LSPR, se puede deber a un incremento del tamaño medio de las NPs de Au, producido y acentuado por el crecimiento Ostwald.

### 5.5.1. Optimización de la Síntesis de Au-NiO a 350°C

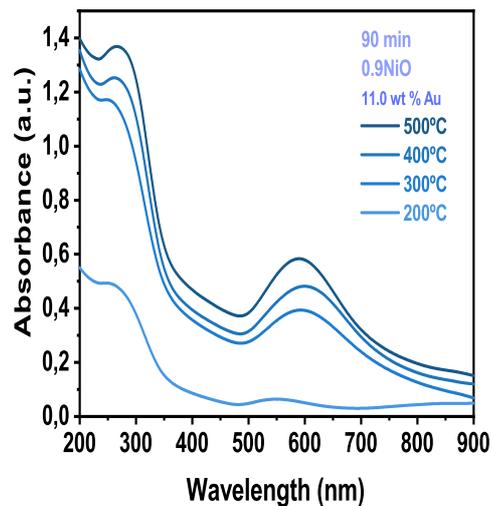
Con lo que ya hemos visto más arriba en relación a la evolución de las capas de *Au – NiO* preparadas con la temperatura para diferentes concentraciones de Au, ahora queríamos señalar que la espectroscopia UV-Vis también nos sirve para seguir, de forma más simple y rápida, la síntesis in situ de NP de Au y  $\text{NiO}_x$ . Para ello, en la figura 5.11, partiendo de los espectros TGA y DTA (5.11(a)); se presenta la dependencia de la absorción en función de la temperatura de recocido (5.11(b)) usando una concentración de Au de 50 mM de  $\text{HClAu}_4$  (14.7.0 % en peso) y 30 minutos de tratamiento; el tiempo de recocido (5.11(c)) con una concentración de Au de 14.7 % en peso y temperatura de 350°C; así como el espesor de la capa (5.11(d)), preparada con una concentración de Au de 14.7 % en peso a una temperatura de recocido a 350°C durante 30 minutos; finalmente observamos que la variación de la intensidad de LSPR es perfectamente lineal, por lo que no tenemos efectos de agregación (5.11(d)).

Como se observa en la figura 5.11(a) y como ya comentamos en las secciones 5.4 y previas, si realizamos un tratamiento térmico a 350°C, éste podría ser suficiente para obtener capas de NiO y *Au – NiO* de calidad estructural adecuadas. Efectivamente, la Figura 5.11(b) nos

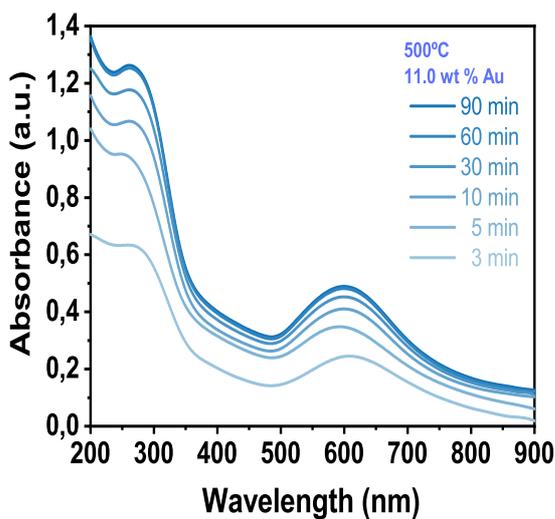
muestra que de 200 a 300°C se produce un cambio sustancial en el espectro UV-vis de la capa de *Au-NiO*; aunque ya observamos las resonancias excitónica y LSPR; su valor de absorbancia es muy pequeña, indicando una baja cristalinidad de la capa, en comparación a los espectros de absorbancia de la misma capa a 300-400°C, para los que la absorbancia es muy similar (inferior a un 10 % de diferencia) y casi un factor 2.5 superior al espectro medido a 200°C. Finalmente a 500°C se observa un ligero desplazamiento al azul de la resonancia LSPR, respecto a las temperaturas de recocido de 300-400°C, que se puede correlacionar con la segregación de la capa de NiO y las NPs de Au.



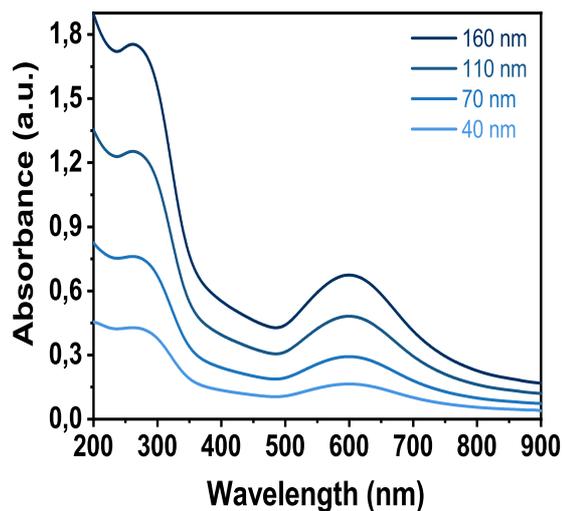
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.11: Diagrama de pérdida de peso y flujo de calor en una muestra (0.9 M y 11.0 % en peso de Au) de  $Au-NiO$ , a alrededor de  $350^{\circ}C$  se observa la mayor pérdida de peso en la muestra y el pico endotérmico mostrado, se asocia con la cristalización del NiO 5.11(a); dependencia de la absorción con la temperatura, capa 0.9 M de NiO y 11.0 % en peso de Au 5.11(b); dependencia de la absorción con el tiempo, capa 0.9 M de NiO y 11.0 % en peso de Au y temperatura de recocido de  $500^{\circ}C$  5.11(c); variación de la intensidad de LSPR con el espesor de cada 5.11(d).

En la Figura 5.11(c) se muestran los espectros de absorción de una capa delgada de

*AuNiO*, preparada con una solución que contiene 14.7 % en peso de Au de  $HAuCl_4$  y 0,45 M  $Ni^{2+}$ , en función del tiempo de tratamiento térmico realizado a 350°C. Ya a los 3 minutos observamos las resonancias excitónica y LSPR, alrededor de 290 y 600 nm, cuya intensidad aumenta ostensiblemente hasta los 30 min de tratamiento, para el cual la absorbancia de ambas resonancias se incrementa en un factor 2, aproximadamente. Para 60 y 90 minutos de tratamiento, apenas aumenta la intensidad, menos de un 10 %, respecto al tratamiento a 30 min, luego se puede decir que la reacción de síntesis de las capas de *Au – NiO<sub>x</sub>* se ha completado. Finalmente, con el espesor de la capa (figura 5.11(d)) y la concentración de Au constante, los espectros de absorbancia son similares (las resonancias excitónica y LSPR se observan en torno a 290 y 600 nm), observándose un aumento de intensidad perfectamente lineal con ambos parámetros, espesor y concentración de Au. Hay que decir aquí que el espesor de la película de *Au – NiO* se controló con la concentración de  $Ni^{2+}$  y el volumen de la disolución, manteniendo la relación molar  $Au^{3+}/Ni^{2+}$  (mismo contenido de Au de 11 % en peso).

### 5.5.2. Borde de Absorción en Capas de *NiO<sub>x</sub>* y *AuNiO<sub>x</sub>*

El coeficiente de absorción se obtuvo través de los espectros de transmitancia y un espesor de la capa  $d = 30$  nm. Para normalizar el espectro de transmitancia se utilizó un valor aproximado del índice de refracción  $n=1.95$  en la zona de no absorción, alrededor de 800 nm [17]. En la figura 5.12, se muestra el coeficiente de absorción para capas de NiO con distintas concentraciones de precursor de níquel (figura 5.12(a)), recocidas a 500°C y distintas temperaturas (figura 5.12(b)), preparadas a una concentración 0.9 M NiO. El valor máximo del coeficiente de absorción es  $\approx 1,8 * 10^5 cm^{-1}$  para capas entre 0.3 - 0.9 M de ZnO. Para las capas recocidas entre 400-600°C, el valor se encuentra en  $\approx 1,4 * 10^5 cm^{-1}$ ; valores que se midieron en el máximo del excitón. El borde de absorción, como ya hemos dicho al principio, manifestaba una variación abrupta y una absorción excitónica, similar al espectro de absorción para el ZnO. De esta manera, es de esperar que la energía de enlace del excitón será similar o mayor que para ZnO (ya

era alto, 60 meV). Por ello, en primera aproximación, se podría realizar un ajuste en la zona mostrada usando solo la lorentziana excitónica centrada en el pico excitónico ( $E_1 = E_g - R_y^*$ ),  $R_y^*$  es la energía de enlace del excitón (Energía de Rydberg) y de anchura  $\Gamma_e$ :

$$\alpha(E) = A \left( \frac{\Gamma_e}{(E - E_1)^2 + \Gamma_e^2} \right) \quad (5.3)$$

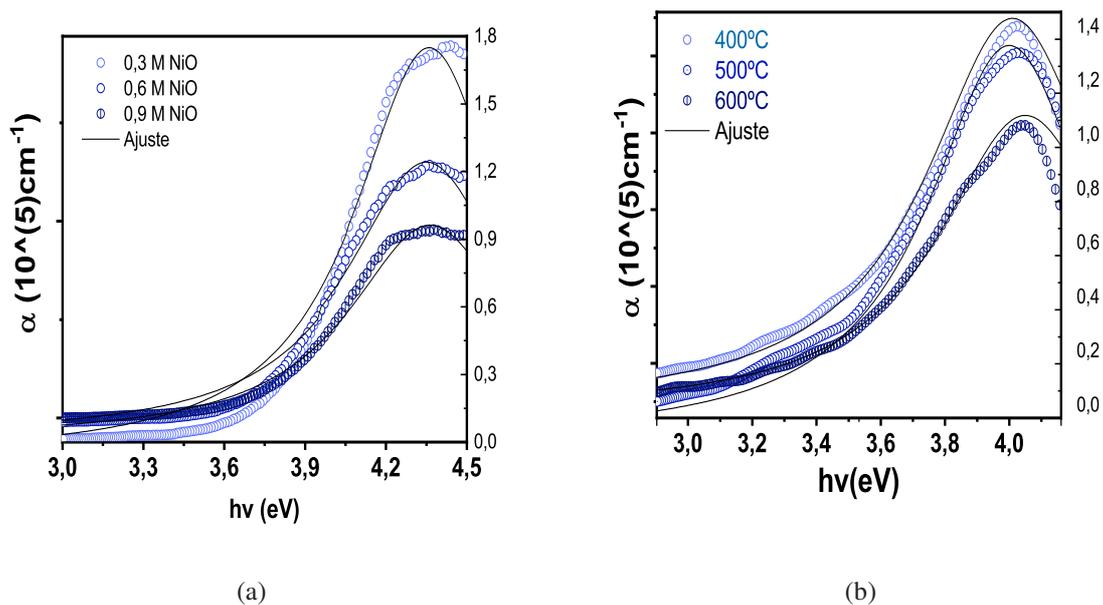


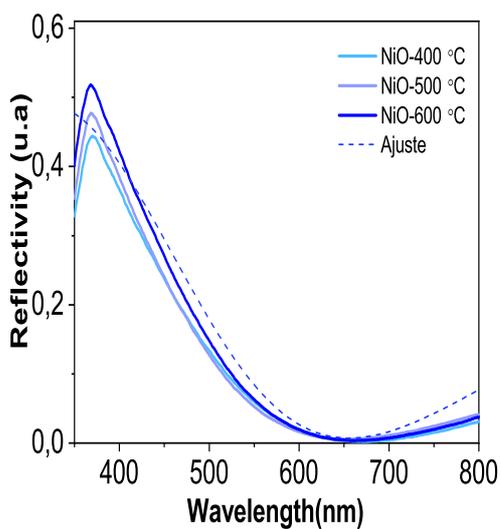
Figura 5.12: Coeficiente de absorción de capas vs concentración de precursor de acetato de NiO, figura 5.12(a) y diferentes temperaturas, figura 5.12(b)

El coeficiente de absorción  $\alpha$  depende de la energía del fotón incidente, la energía de banda prohibida del semiconductor y el tipo de transición electrónica. La figura 5.12 muestra el cambio del coeficiente de absorción para capas de NiO, se observa que aumenta gradualmente con la energía, lo que indica la fuerte posibilidad de transiciones electrónicas directas [18].

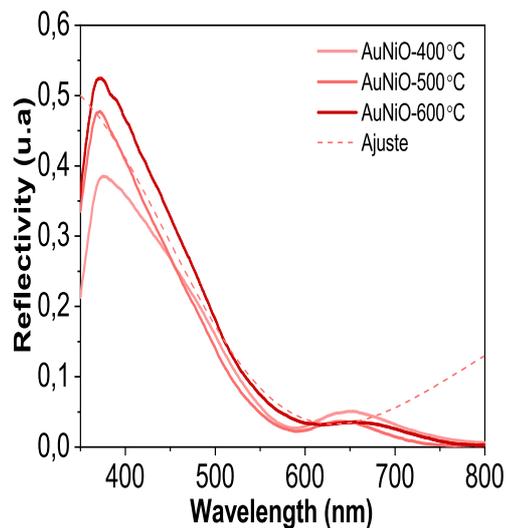
El ajuste de estas curvas a una Lorentziana, representativa de la resonancia excitónica (ecuación 5.3), nos proporciona energías de excitón de 4.2-4.3 eV para las curvas en 5.12(a) y 4.0-4.1 eV para las curvas en 5.12(b). El borde de absorción de nuestras capas de NiO es pues excitónico y, por tanto, representativo de una transición electrónica directa, en acuerdo con lo esperado

para este material con una banda prohibida en el UV [19,20].

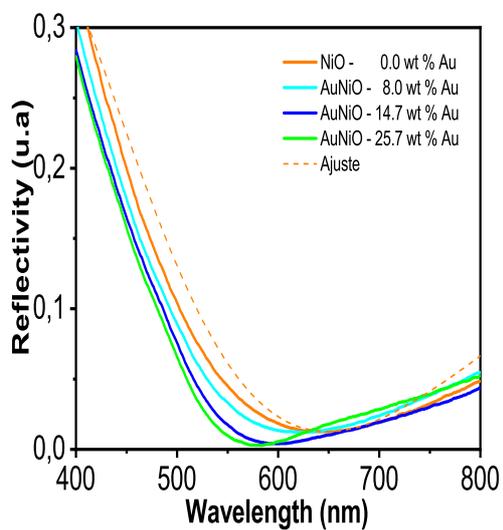
### 5.5.3. Reflectividad en Capas de $NiO_x$ y $AuNiO_x$



(a)



(b)



(c)

Figura 5.13: Reflectividad en Función de la temperatura para capas NiO, figura 5.13(a), Capas Au – NiO, figura 5.13(b) y reflectividad vs Concentración de oro a una temperatura de 500°C, figura 5.13(c)

En la figura 5.13(a) se muestran los espectros de reflectividad para diferentes temperaturas de recocido (90 minutos), usando una solución precursora con 0.9 M Ni. El espesor elegido de 85 nm (obtenido a través del formalismo de la matriz de transferencia) permite obtener un mínimo de reflectividad (condición de interferencia destructiva  $n\lambda/4$  para una lámina delgada) alrededor de 650 nm para la capa de NiO [21]. El índice de refracción utilizado para la capa durante en el ajuste es  $1,896 + 0,00011i$  (valor experimental para todo el rango de  $\lambda$ ) y para el sustrato de silicio  $n = 4,756 + 0,011i$  (valor experimental para todo el rango de  $\lambda$ ). El espesor de las capas también se determinó utilizando imágenes SEM de corte transversal y se obtuvo que para las muestras recocidas a temperaturas entre 400°C - 600°C el espesor de las capas se encuentra alrededor de 103 nm - 111 nm.

En la figura 5.13(b) se muestran los espectros de reflectividad para capas de  $Au - NiO$  a diferentes temperaturas de 400°C - 600°C, para analizar el efecto de la temperatura cuando se modifican las propiedades de la capa de óxido de níquel (NiO) introduciendo nanopartículas de oro, usando una concentración de precursor de oro de 25,7. Para el óxido de níquel se mantiene la concentración de a 0.9 M NiO. Se encontró que para un espesor de capa de 95 nm (obtenido a través del ajuste utilizando la matriz de transferencia), los espectros de reflectividad presentan dos mínimos en 580 y 800 nm, aproximadamente.

A continuación se analiza la reflectividad de las capas de  $Au - NiO$ , manteniendo constante una temperatura de 500°C y la misma concentración 0.9 M de NiO, figura 5.13(c). Se utilizan concentraciones de oro de 8.0% en peso Au, 14.7% en peso Au, 25.7% en peso Au. Los espesores de capa encontrados a través del ajuste son 83 nm, 82 nm y 80 nm respectivamente. El espesor de las capas no ha variado significativamente, se ha mantenido alrededor de los 80 nm, por tanto los mínimos de la reflectividad tienen valores comparables a medida que aumenta la concentración de oro en la capa, como se resume en la tabla 5.2.

Muestra	min 1
wt % Au	(nm)
0	627
8.0	596
14.7	571
25.7	564

Tabla 5.2: Reflectividad de capas de *Au – NiO* con diferentes concentraciones de  $Au^{3+}$ , figura 5.13(c).

## 5.6. Propiedades Eléctricas de las capas de NiO y Au-NiO

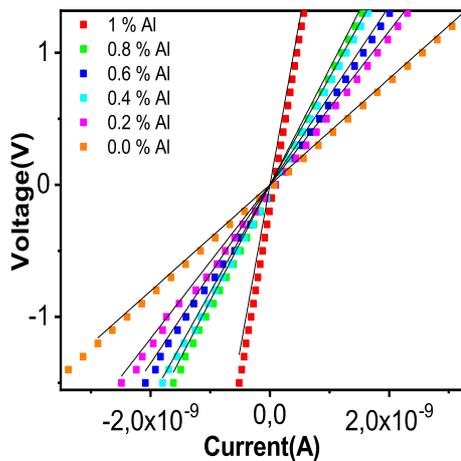
La conductividad eléctrica del NiO no dopado intencionalmente tiene una fuerte dependencia con la formación de defectos microestructurales, tales como vacantes de níquel y oxígeno intersticial en los cristales de NiO [22].

Con un apropiado tratamiento térmico, el NiO llega a ser no estequiométrico adquiriendo un exceso de oxígeno, lo cual se compensa por la oxidación de una parte de  $Ni^{2+}$  a  $Ni^{3+}$ . En el estado base, las cargas extras de  $Ni^{3+}$  están atrapadas cerca de las vacantes de  $N_i$  y pueden moverse únicamente en un proceso activado mediante saltos que exhiben las especies iónicas durante la difusión. La no estequiometría y la conductividad tipo p se pueden mejorar mediante dopado con iones metálicos de Li o Al [23, 24].

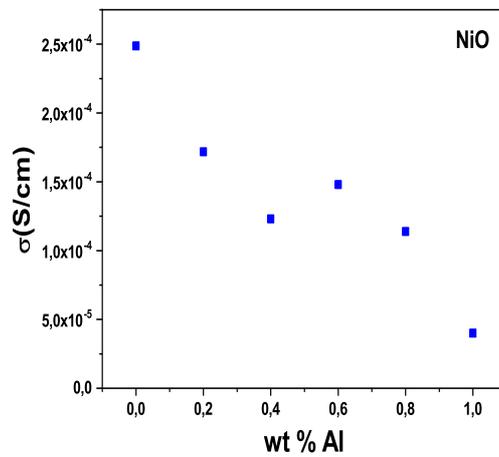
En la figura 5.14(a) se muestran las curvas de corriente vs voltaje a para capas de NiO con diferentes niveles de dopado con aluminio, 0 – 1 % en peso, figura 5.14(b).

La conductividad del NiO es del orden  $2,5 \cdot 10^{-4} S/cm$  y no mejora mediante la introducción de aluminio, sino que disminuye un orden de magnitud ( $\approx 10^{-5} S/cm$ ) para el 1 %. Este resultado es consistente con el carácter p del NiO, dado que la introducción de Al en la red debería conducir a dopado n, como ya hemos visto en el caso de ZnO (que es de tipo n de forma nativa). Esto es, al introducir Al estamos compensando el semiconductor, por lo que su conductividad

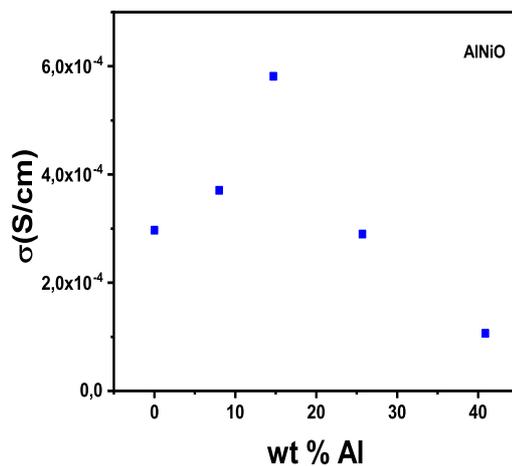
irá disminuyendo hasta que invirtamos el signo de la conductividad, cosa que observamos en la figura 5.14(c). Al incrementar la concentración de Al en la capa, desde 8.0 % en peso de Al hasta 40.9 % en peso de Al, se observa un aumento de conductividad, alcanzando un máximo para la concentración de 14.7 % en peso de Al, hasta un valor del orden de  $6,0 \approx 10^{-4} S/cm$ , que es un factor dos mayor a la conductividad de la capa sin dopar.



(a)

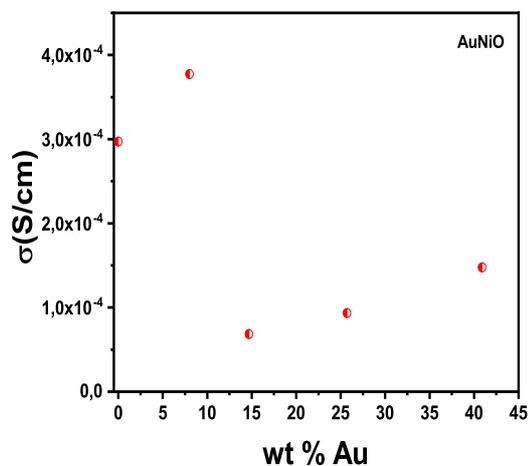


(b)



(c)

Figura 5.14: Conductividad de capas de NiO dopadas con Aluminio



(a)

Figura 5.15: Conductividad de capas de *Au – NiO*

En la figura 5.15(a), se muestra el comportamiento de la conductividad con la introducción de nanopartículas de oro en la capa, preparada con concentraciones de 8.0 % en peso de Au, 14.7 % en peso de Au Au, 25.7 % en peso de Au y 40.9 % en peso de Au. La conductividad parece mejorar ligeramente hasta  $4,0 \approx 10^{-4} S/cm$  para la menor concentración de NPs de Au, para luego caer a valores un factor dos inferiores al NiO puro. Una opción de futuro es formular soluciones precursoras con Li, pues pruebas preliminares recientes parecen conducir a una mejora notable de la conductividad de tipo p. De acuerdo a lo reportado por otros investigadores el óxido de níquel podría alcanzar una conductividad eléctrica próxima a un valor máximo de  $0.0896 S/cm$  [20].

## 5.7. Formación de patrones

Las capas que hemos preparado con óxido de níquel (NiO) y óxido de níquel con nanopartículas de oro (*Au–NiO*), en general se pueden fabricar a través del método Slot-die coating o por impresión con microplotter, dependiendo de la funcionalidad requerida. De hecho, el método

de Slot-die coating es el que se usó para el estudio del seguimiento de la síntesis de las capas mediante espectroscopia UV-vis (figura 5.11). Es un método de impresión en húmedo usando precursores moleculares líquidos, de forma similar al caso de spin coating, pero en este caso extendiendo la capa por el sustrato con una especie de cuchilla. La Figura 5.16 muestra el método utilizado para la síntesis de capas nanocompuestas de  $Au - NiO_x$ . Esta se lleva a cabo a partir de una solución mediante un método de un sólo paso procesado en solución. Inicialmente, la solución de  $Ni(OAc)_2$  y MEA en 2 metoxietanol se envejece a  $50^\circ C$  durante 60 min. Durante el proceso de envejecimiento, la policondensación de  $Ni(OAc)_2$  tiene lugar para la formación de especies basadas en  $Ni^{2+}$  de alto peso molecular. Como resultado, la viscosidad de esta solución aumenta. Posteriormente, se agrega  $HAuCl_4$  a la solución de  $Ni(OAc)_2$  y se recubre un sustrato de vidrio con la solución precursora por el método de slot-die coating (figura 5.16(a)). La capa delgada resultante se hornea a diferentes temperaturas, entre  $200^\circ C$  y  $500^\circ C$  y las capas delgadas de  $Au - NiO_x$  se sintetizan in situ (figura 5.16(b)), como ya hemos visto en este capítulo. Durante el tratamiento térmico,  $HAuCl_4$  se reduce rápidamente a  $Au^0$  para formar nanopartículas (NPs), en presencia de la descomposición de acetatos, MEA y de especies basadas en  $Ni^{2+}$ , para formar capas delgadas de  $Au - NiO_x$ . En consecuencia, las capas delgadas de Au NPs y  $NiO_x$  se sintetizan simultáneamente in situ formando capas homogéneas que exhiben un color rojizo en transmitancia. Parámetros como la concentración de NPs de Au y el espesor de la película se pueden controlar fácilmente modificando la concentración de  $HAuCl_4$  y  $Ni(OAc)_2$  en la solución precursora. Además, la solución precursora [25, 26] también se puede formular como una tinta para generar micropatrones mediante técnicas de impresión digital como el microplotter, como se ilustra en las figuras 5.16(c)-(d) [27]. La composición de estas tintas es bastante similar a la que hemos usado en este capítulo para preparar capas por spin o slot-die coating, con ligeras diferencias reológicas (viscosidad, densidad, tensión superficial, etc.), para adecuarlas a la técnica de impresión de que se trate (microplotter, chorro de tinta, etc.).

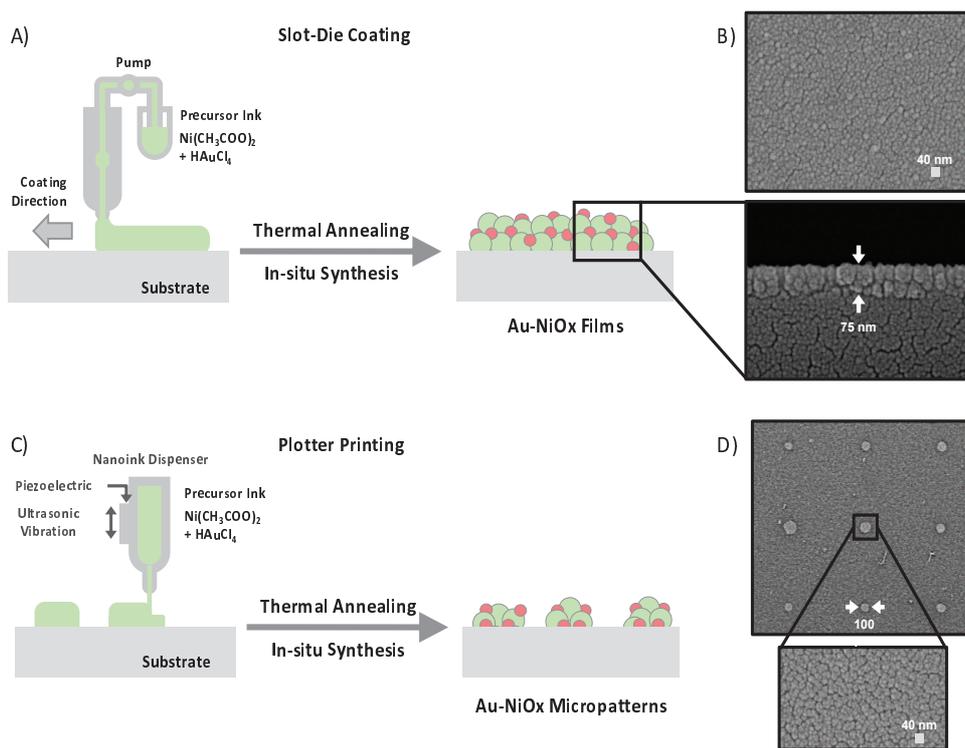


Figura 5.16: Impresión de imágenes de Au-NiOx y SEM mediante a) Recubrimiento con Slot-die coating y b) Impresión con plotter

## 5.8. Conclusión del Capítulo

Se han sintetizado con éxito capas de óxido de níquel (NiO) a partir de un método químico (sol gel) para la deposición de capas delgadas sobre sustratos de vidrio o cuarzo, dependiendo de la propiedad óptica que se desee medir. Para ello, se ha utilizado una solución precursora de acetato tetrahidratado de níquel ( $Ni(CH_3COO)_2$ ), monoetanolamina (MEA) y 2 – metoxietanol ( $C_3H_8O_2$ ), como precursor y ligando, respectivamente. Las capas de NiO se combinan con nanopartículas para mejorar las propiedades ópticas de la capa pensando en una mayor eficiencia para su aplicación en fotocatalisis. Como precursor de nanopartículas de oro, se ha empleado el ácido cloroáurico ( $HAuCl_4$ ) disuelto en metanol, seguido de un tratamiento térmico en un rango de temperatura de  $200^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$  por dos horas.

A partir de los termogramas DSC y TGA, se observa que la conversión de los grupos ace-

tatos de  $Ni(OH)_2$  ocurre para temperaturas superiores a  $250^\circ\text{C}$  y los espectros de reflexión de rayos X revelan que la estructura cúbica del NiO empieza a formarse a esa temperatura. Algunos autores consideran que es posible tener espectros  $\beta - Ni(OH)_2$  a temperaturas anteriores a la formación del NiO. El grado de evolución de la reacción del NiOx y de las NPs de Au no se completa hasta alcanzar más de  $400^\circ\text{C}$ , lo que se confirma por caracterización térmica. La Formación del NiO se presenta para temperaturas entre  $350^\circ\text{C} - 370^\circ\text{C}$ , rango de temperatura donde las muestras de NiO y  $Au - NiO$ , absorben la mayor cantidad de calor y a su vez presentan la mayor pérdida de peso. Estos eventos térmicos se relacionan con los procesos de formación del NiO cristalino a partir de los grupos acetato.

El estudio de los espectros de absorción en función del tiempo permitió determinar que después de 5 minutos se empiezan a observar las bandas de absorción excitónicas y plasmónicas del NiO y de las nanopartículas de oro y, después de unos 40 minutos aproximadamente, la reacción de formación del  $Au - NiO$  se ha completado. A partir de los espectros de rayos X se puede afirmar que la temperatura de trabajo adecuada para la capa sería de  $>400^\circ\text{C}$ , idealmente proponemos  $500^\circ\text{C}$ , debido a que el máximo de absorción plasmónica del oro y el máximo de absorción excitónica del NiO, tienen el valor máximo para esta temperatura. La dirección de crecimiento del NiO se encuentra a lo largo del plano (200) de distancia interplanar  $d(200)=0.207$  nm. Tanto el NiO como el oro pueden presentar planos secundarios de crecimiento, entre los cuales se encuentra el plano (110).

El óxido de níquel (NiO) también tiene un fuerte incremento en la transmitancia en el rango visible (400-500nm) del espectro y alcanza un máximo valor ( $\approx 85,0\%$ ) alrededor de 400 nm para una muestra de NiO puro y decae con la incorporación de nanopartículas. El coeficiente de absorción se obtuvo través de los espectros de transmitancia y el espesor de la capa  $d = 30$  nm. El valor máximo del coeficiente de absorción sería de  $\approx 1,8 * 10^5 \text{cm}^{-1}$  para capas entre 0.3 - 0.9 M de ZnO y de  $\approx 1,4 * 10^5 \text{cm}^{-1}$  para las capas recocidas entre  $400-600^\circ\text{C}$ . El ajuste de estas curvas nos proporcionan energías de excitón de 4.2-4.3 eV para las curvas en NiO vs

concentración de precursor y 4.0-4.1 eV para las curvas NiO vs temperatura de recocido.

La conductividad del NiO es del orden  $2,5 \cdot 10^{-4} S/cm$  y no mejora mediante la introducción de aluminio, sino que disminuye un orden de magnitud ( $\approx 10^{-5} S/cm$ ) para el 1 %, lo que es consistente con el carácter p del NiO, esto es, el efecto del Al es el de compensar el semiconductor y, por tanto, disminuir la conductividad. En este sentido, si la concentración de Al se aumenta suficientemente, 14.7 % en volumen, conseguimos incrementar la conductividad hasta  $\approx 6,0 \cdot 10^{-4} S/cm$ , probablemente invirtiendo el dopado de p a n.

## Bibliografía

- [1] Abdel-Aziz El Mel, Ryusuke Nakamura, and Carla Bittencourt. The kirkendall effect and nanoscience: hollow nanospheres and nanotubes. *Beilstein journal of nanotechnology*, 6(1):1348–1361, 2015.
- [2] K Maier, H Mehrer, E Lessmann, and W Schüle. Self-diffusion in nickel at low temperatures. *Physica status solidi (b)*, 78(2):689–698, 1976.
- [3] R Nakamura, J-G Lee, H Mori, and H Nakajima. Oxidation behaviour of Ni nanoparticles and formation process of hollow NiO. *Philosophical Magazine*, 88(2):257–264, 2008.
- [4] R Nakamura, D Tokozakura, H Nakajima, J-G Lee, and H Mori. Hollow oxide formation by oxidation of Al and Cu nanoparticles. *Journal of applied physics*, 101(7):074303, 2007.
- [5] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Zhengwei Pan, and Zhong L. Wang. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts. *Appl. Phys. Lett.*, 81:1869, 2002.
- [6] SA Studenikin, Nickolay Golego, and Michael Cocivera. Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis. *Journal of Applied Physics*, 84(4):2287–2294, 1998.
- [7] K. Gurumurugan, D. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass, and Y. Nakanishi. DC reactive magnetron sputtered CdO thin films. *Mater. Lett.*, 28(4-6):307–312, 1996.
- [8] B.D. Cullity. *Elements of X - ray Diffractions*. Addison Wesley, Reading, MA., (1978).
- [9] Cedric J. Gommès. Ostwald ripening of confined nanoparticles: chemomechanical coupling in nanopores. *Nanoscale*, 11(15):7386–7393, 2019.

- [10] Raisul Islam, Gang Chen, Pranav Ramesh, Junkyo Suh, Nobu Fuchigami, Donovan Lee, Karl A. Littau, Kurt Weiner, Reuben T. Collins, and Krishna C. Saraswat. Investigation of the changes in electronic properties of nickel oxide (NiO<sub>x</sub>) due to UV/Ozone treatment. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9:17201–17207, 2017.
- [11] Chunfeng He, Fayin Zhang, Xin Zhao, Changjian Lin, and Meidan Ye. Interface engineering of BCP buffer layers in planar heterojunction perovskite solar cells with NiO<sub>x</sub> hole transporting layers. *Front. Phys*, 6:99, 2018.
- [12] A Van der Ven, D Morgan, YS Meng, and G Ceder. Phase stability of nickel hydroxides and oxyhydroxides. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(2):A210–A215, 2006.
- [13] BS Ong, C Li, Y Li, Y Wu, and R Loutfy. High performance solution-processed indium oxide thin-film transistors. *J. Am. Chem. Soc.*, 129:2750, 2007.
- [14] Eiji Hosono, Shinobu Fujihara, Toshio Kimura, and Hiroaki Imai. Non-basic solution routes to prepare ZnO nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 29:71–79, 2004.
- [15] C. K. Tsung, W. B. Hong, Q. H. Shi, X. S. Kou, M. H. Yeung, J.F. Wang, and G. D. Stucky. Shape- and orientation-controlled gold nanoparticles formed within mesoporous silica nanofibers. *Advanced Functional Materials*, 16:2225–2230, 2006.
- [16] Robert I Haines and A McAuley. Synthesis and reactions of nickel (iii) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 39(1-2):77–119, 1981.
- [17] K. O. Ukoba, A. C. Eloka-Eboka, and F. L. Inambao. Review of nanostructured NiO thin film deposition using the spray pyrolysis technique. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(3):2900–2915, 2018.

- [18] Nyle C. Brady and Ray R. Weil. The nature and properties of soils. 11th edition. 12:45–45, 1997.
- [19] David Adler and Julius Feinleib. Electrical and optical properties of narrow-band materials. *Phys. Rev.*, 2:3112–3134, 1970.
- [20] P. S. Patil and L. D. Kadam. Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films. *Applied Surface Science*, 199:211–221, 2002.
- [21] Esteban Pedrueza, José L Valdés, Vladimir Chirvony, Rafael Abargues, Jesús Hernández-Saz, Miriam Herrera, Sergio I Molina, and Juan P Martínez-Pastor. Novel method of preparation of gold-nanoparticle-doped  $TiO_2$  and  $SiO_2$  plasmonic thin films: Optical characterization and comparison with maxwell-garnett modeling. *Adv. Funct. Mater.*, 21(18):3502–3507, September 2011.
- [22] P. Mallick and N. C. Mishra. Evolution of structure, microstructure, electrical and magnetic properties of nickel oxide (NiO) with transition metal ion doping. *American Journal of Materials Science*, 2(3):66–71, 2012.
- [23] Jungkyu Kim, Michael Junkin, Deok-Ho Kim, Seunglee Kwon, Young Shik Shin, Pak Kin Wong, and Bruce K. Gale. Applications, techniques, and microfluidic interfacing for nanoscale biosensing. *Microfluidics and Nanofluidics*, 7(2):149, August 2009.
- [24] Tanachat Eknapakul, Prasit Thongbai, Teerapon Yamwong, and Santi Maensiri. Effects of Ti and Li doping on synthesis of nanocrystalline (Li, Ti)-doped NiO powders, 2010.
- [25] KR Patil, SD Sathaye, YB Kholam, SB Deshpande, NR Pawaskar, and AB Mandale. Preparation of  $TiO_2$  thin films by modified spin-coating method using an aqueous precursor. *Materials letters*, 57(12):1775–1780, 2003.

- [26] Shankar Prasad Shrestha, Rishi Ghimire, Jeevan Jyoti Nakarmi, Young-Sung Kim, Sabita Shrestha, Chong-Yun Park, and Jin-Hyo Boo. Properties of ZnO: Al films prepared by spin coating of aged precursor solution. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 31(1):112–115, 2010.
- [27] Rafael Abargues, Pedro J Rodriguez-Canto, Sandra Albert, Isaac Suarez, and Juan P Martínez-Pastor. Plasmonic optical sensors printed from Ag-PVA nanoinks. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(5):908–915, 2014.

---

### Fotocatálisis en Capas de ZnO y Au-ZnO

---

#### 6.1. Fotocatálisis en Capas de ZnO y Au – ZnO

La degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos utilizando semiconductores ha sido ampliamente investigada para resolver problemas ambientales y energéticos. Los semiconductores como ZnO y  $TiO_2$  son reconocidos como materiales fotocatalizadores por su alta fotosensibilidad, naturaleza no tóxica, gran banda prohibida y estabilidad química. La separación de carga fotoinducida, lograda usando la excitación de banda prohibida del semiconductor es crucial en los procesos fotocatalíticos. Una limitación importante para lograr una alta eficiencia fotocatalítica en sistemas de nanopartículas semiconductoras es la rápida recombinación de portadores de carga. Se ha descrito que la combinación de metales de transición (Au, Ag, Pt y

Fe) y semiconductores mejora la transferencia de carga y la actividad fotocatalítica [1, 2]. La doble capa de carga alrededor de las nanopartículas de metal facilitan el almacenamiento de los electrones. Recientemente las investigaciones han demostrado que los compuestos metal-semiconductor exhiben un cambio en el nivel de Fermi a un potencial más negativo, resultando en la mejora de la eficiencia interfacial de transferencia de carga. Las nanopartículas semiconductoras fotoexcitadas experimentan un equilibrio de carga cuando están en contacto con nanopartículas metálicas. Tal distribución de carga tiene una influencia directa en el dictado de la energía del compuesto cambiando el nivel de Fermi a potenciales más negativos, debido a que la transferencia de electrones del semiconductor excitado hacia la nanopartícula de Au continúa hasta que los dos sistemas alcanzan el equilibrio. Dado que la acumulación de electrones aumenta el nivel de Fermi de Au a potenciales más negativos, el nivel de Fermi resultante del compuesto se desplaza más cerca de la banda de conducción del semiconductor. El cambio negativo en el nivel de Fermi es un indicación de una mejor separación de carga y más poder reductor para el sistema compuesto [3].

## **6.2. Fotodegradación de Naranja de Metilo (MO) en Capas de ZnO y Au-ZnO**

La actividad fotocatalítica de las capas de *Au – ZnO* fue analizada utilizando un simulador solar y Naranja de Metilo (MO) ( $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ ); un colorante ampliamente utilizado para evaluar la actividad fotocatalítica de capas fotosensibles. El experimento ha sido realizado utilizando 5ml de una solución  $3 \times 10^{-6}$  M de Naranja de Metilo. El procedimiento consiste en sumergir las capas de ZnO ó *Au – ZnO*, depositadas sobre sustratos de vidrio en 5 ml de Naranja de Metilo e irradiarlas con luz solar simulada (condiciones AM1). Posteriormente se mide el espectro de absorbancia de la disolución de MO en función del tiempo de irradiación. A pH neutro, MO muestra un banda de absorbancia a 450 nm, que es directamente proporcional a su

concentración. Se monitorea la fotodegradación de MO mediante el estudio de la disminución de la absorbancia de MO y se cuantifica trazando la absorbancia de la solución versus el tiempo de exposición. La eficiencia de degradación de MO fue calculada usando la ecuación:

$$Fotodegradation(\%) = \left( \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \right) \quad (6.1)$$

donde  $A_0$  es la absorbancia inicial y  $A_t$  representa la absorbancia a 460 o 503 nm dependiendo del pH para diferentes tiempos de exposición a la luz solar. Para bajas concentraciones de colorante (rango milimolar) la tasa de degradación fotocatalítica se puede ajustar a un modelo cinético de la siguiente manera:

$$PD_t = (\exp^{-kt} - 1) \times 100 \quad (6.2)$$

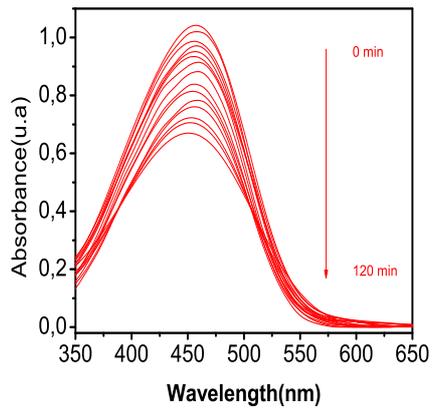
Donde  $PD_t$  es la fotodegradación de MO en un momento dado y  $k$  es la constante cinética de fotodegradación.

La figura 6.1 muestra la degradación del MO en presencia de capas de  $Au-ZnO$  a diferentes concentraciones de oro. A partir de estas gráficas se puede monitorear el máximo de absorbancia en función del tiempo, lo que permitirá observar el decaimiento del máximo de absorbancia a 450 nm asociado a la transición  $n \rightarrow \pi^*$  [4] del Naranja de Metilo. El decaimiento de la absorbancia a 450 nm indica que el MO está siendo parcialmente decolorizado en presencia de las capas de ZnO y  $Au-ZnO$ . En un inicio el espectro de absorbancia presenta un máximo, pero con el aumento del tiempo de irradiación UV, la intensidad de absorbancia del MO disminuyó significativamente, lo que indica la disminución de la concentración de MO. Durante el proceso de la reacción no se observa ningún otro pico en el espectro, lo cual podría interpretarse como una degradación completa del MO en la presencia del  $Au-ZnO$  que actúa como fotocatalizador. La degradación del colorante se ve favorecida por la porosidad y gran área superficial del  $Au-ZnO$  [5]. La degradación de diversos contaminantes en presencia de ZnO es debida a su alta

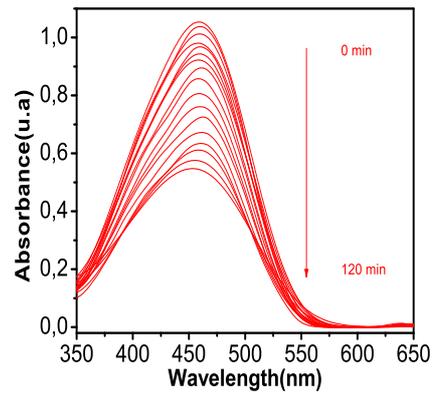
fotosensibilidad, estabilidad y energía de banda prohibida. Estudios anteriores han demostrado que el ZnO puede degradar algunos contaminantes orgánicos bajo irradiación UV [6–9]. Sin embargo, la velocidad de recombinación rápida de los pares foto-generados de electrones y huecos puede disminuir la actividad fotocatalítica. Se sabe que la función de trabajo de ZnO ( $\phi_{ZnO} = 5.4$  eV) es mayor que la del Au ( $\phi_{Au} = 5.1$  eV) [10]. Por lo que el nivel de energía de Fermi (EF) de ZnO se encuentra por debajo de la EF de Au, en consecuencia, cuando el Au metálico se une al ZnO, los electrones migrarán del Au al ZnO hasta que los dos sistemas alcancen el equilibrio y se igualen los respectivos niveles de Fermi.

Como resultado, un campo electrostático se crea en la interfaz de *Au – ZnO* debido a dicha transferencia de electrones. Cuando el *Au – ZnO* es iluminado por luz UV con energías iguales o superiores a la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de ZnO, los electrones en la banda de valencia (BV) pueden excitarse a la banda de conducción (BC) con la generación simultánea de la misma cantidad de huecos en la banda de valencia (BV). Debido a que los estados de la BC del ZnO son de mayor energía que el nuevo EF (nivel de fermi), los electrones fotoexcitados en el ZnO pueden transferirse a las nanopartículas de Au impulsadas por el potencial eléctrico incorporado en la interfaz *Au–ZnO*, lo que provoca que los electrones y los huecos fotogenerados se separen eficientemente. Esta separación de los portadores de carga también puede reducir la tasa de recombinación y mejorar la eficiencia de la transferencia de carga en la interfaz, que, finalmente, resulta en una mejora en la actividad fotocatalítica del nanocompuesto *Au – ZnO*.

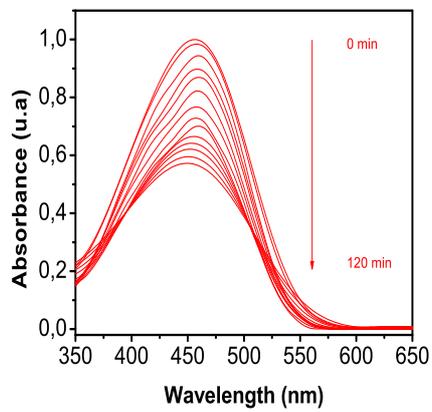
De acuerdo con la figura 6.1(a), para la concentración de 8.0 % en peso de Au, se requieren 120 minutos para tener una degradación del 38 %, pero si se duplica la concentración de oro en la capa, se logra una degradación del 50 % pasados 120 minutos. Si una vez más se aumenta la concentración de oro en la capa a 25.7 % en peso de Au , la degradación del compuesto orgánico se hace más lenta y pasados 120 minutos se ha degradado tan sólo el 45 %, figura 6.1(c). Para 40.9 % en peso de Au y 50.9 % en peso de Au el porcentaje de degradación del compuesto orgánico es de 30 % y 55 % para 120 minutos respectivamente.



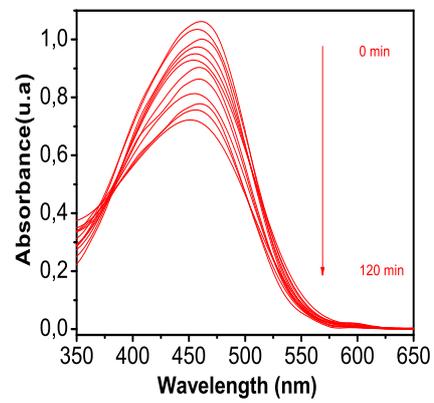
(a)



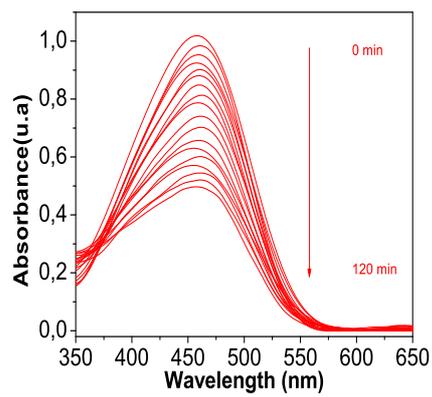
(b)



(c)



(d)



(e)

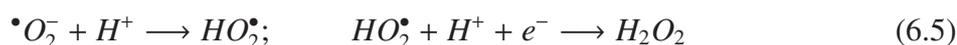
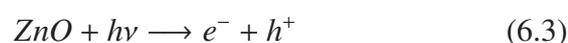
Figura 6.1: Fotocatálisis de capas de Au – ZnO para 8.0 % en peso de Au, figura 6.1(a); 14.7 % en peso de Au, figura 6.1(b), 25.7 % en peso de Au figura 6.1(c); 40.9 % en peso de Au figura 6.1(d) y 50.9 % en peso de Au figura 6.1(e)

### 6.2.1. Reacciones Químicas

El ZnO se comporta como fotocatalizador debido a sus propiedades semiconductoras. Cuando es irradiado con luz de energía igual o superior al gap, se generan pares electrón – hueco. Los pares electrón – hueco generados en la superficie del ZnO interactúan separadamente con otras moléculas. Tras la exposición a la luz solar, la actividad fotocatalítica del ZnO es significativamente baja, porque el ZnO sólo absorbe radiación en la región ultravioleta (UV), que es una pequeña porción del espectro solar. La actividad fotocatalítica de ZnO se basa en la generación de excitones a 360 nm. Tras la exposición a la luz ultravioleta, el par electrón-hueco puede recombinarse o interactuar por separado con otras moléculas. En caso de una solución acuosa, los electrones y los huecos pueden reaccionar en la superficie de la capa con  $O_2$  y  $H_2O$  para producir especies oxidantes poderosas como el radical aniónico superóxido ( $\bullet O_2^-$ ) y radical hidroxilo ( $\bullet OH$ ), respectivamente [11]. Estos radicales tienen una poderosa capacidad de oxidación para degradar colorantes orgánicos, que normalmente son moléculas  $\pi$ -conjugadas, ricas en electrones. La presencia de NPs de Au en ZnO mejora significativamente la actividad fotocatalítica, ya que actúan esencialmente como un sensibilizador de colorantes, es decir, absorben fotones en las longitudes de onda de la LSPR (500-600 nm) que promueven la transferencia de electrones hacia el semiconductor [12]. Es decir, en la resonancia excitónica los fotoelectrones excitados de la banda de conducción de ZnO pueden transferirse rápidamente a la superficie de la nanopartícula de oro (Au NP), lo cual permite una separación eficiente de pares electrón-hueco [13]. A su vez, en la resonancia plasmónica, los electrones son directamente inyectados desde las nanopartículas de Au excitadas a la banda de conducción de ZnO. Este mecanismo de inyección de carga es especialmente eficaz en fotocatalizadores basados en nanocompuestos, debido al estrecho contacto entre las NPs de Au y el semiconductor, permitiendo una rápida transferencia de portadores de carga. El análisis XPS de *Au – ZnO* confirma lo anterior, debido a que las interacciones fuertes entre Au y ZnO son el origen de un cambio negativo en la energía de enlace (-0.9 eV) de la nanopartícula de Au (0)  $4f_{7/2}$  con respecto al oro (bulk), que se

atribuye al mejoramiento de la actividad fotocatalítica [14, 15].

La reacción que ocurre se muestra a continuación:



De esta manera los huecos reaccionan con el agua superficial o iones hidróxido para formar radicales hidroxilo altamente reactivos ( $\bullet OH$ ), mientras el oxígeno es reducido y con un electrón de más se transforma en súperoxido ( $\bullet O_2^-$ ). El proceso descrito anteriormente permite la producción de radicales ( $\bullet OH$ ), los cuales poseen la habilidad de reducir al colorante orgánico. El mecanismo de mineralización también depende de ciertas condiciones experimentales como como temperatura y carga de fotocatalizador.



### 6.2.2. Velocidad de Degradación

La rapidez de reacción es proporcional a las concentraciones de los reactantes elevadas a una potencia  $n$  que representa el orden de reacción. En una reacción de primer orden ( $n = 1$ ), la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de una única especie, en nuestro caso la concentración de Naranja de Metilo [ $MO$ ] y es independiente de las

concentraciones de todas las demás. Por lo tanto, la ecuación de la velocidad de reacción será:

$$V = \frac{-d[MO]}{dt} = k[MO]^n \quad (6.11)$$

donde  $k$  es el coeficiente de velocidad específica o constante cinética de la reacción. Existen muchas reacciones que siguen este tipo de comportamiento. Entre ellas son frecuentes las descomposiciones y las isomerizaciones.

La figura 6.2(a), muestra la representación logarítmica del máximo de absorción normalizado en función del tiempo, para capas de  $Au - ZnO$  a diferentes concentraciones de oro inmersas en una solución MO. La constante cinética de la reacción se obtiene a partir del ajuste lineal de 6.2(a). Se verifica que la velocidad de reacción es mayor para las concentraciones de 14.7 % en peso de Au y 25.7 % en peso de Au, lo cual indica que a estas concentraciones de oro se produce una reducción más rápida del colorante orgánico.

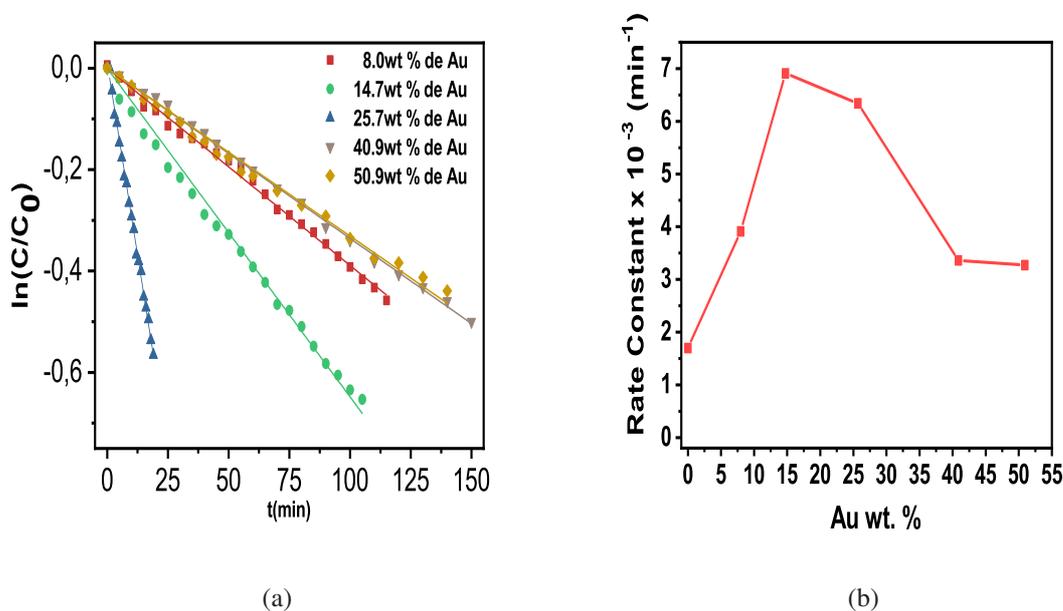


Figura 6.2: Representación logarítmica de la absorción normalizada 6.2(a), en capas de  $Au - ZnO$  para diferentes concentraciones de oro. En la figura 6.2(b) se presenta la velocidad de reacción en las distintas capas  $Au - ZnO$  utilizadas como fotocatalizador del MO.

El comportamiento de la gráfica 6.2(a) indica que la descomposición del MO sigue un comportamiento lineal expresado en una reacción cinética de primer orden. De acuerdo con la ecuación 6.11 se han obtenido los valores de la constante cinética para diferentes concentraciones de oro. Los valores de la constante cinética obtenidos, se muestran en la figura 6.2(b). El valor de la constante cinética suministra información acerca de la velocidad de la reacción y de la energía de activación necesaria para que ocurra un determinado proceso de absorción o desorción de productos. Para valores de constante cinética grandes, es decir velocidades de reacción altas, las energías de activación disminuyen en comparación con reacciones en las cuales no se tiene en cuenta el efecto del catalizador.

La figura, 6.2(b) muestra la influencia del % en peso de Au en la constante de velocidad para la fotodegradación del MO en capas *Au – ZnO* de 45 nm de espesor. La actividad catalítica del nanocompuesto aumenta con el % en peso Au. Se encuentra el mejor resultado para la capa con un contenido de Au del 14,7 % en peso de Au . Aunque este % en peso de Au puede parecer alto, hay que tener en cuenta que la densidad del Au ( $19.3 \text{ g/cm}^{-3}$ ) es 3.5 veces mayor que la del ZnO ( $5.6 \text{ g/cm}^{-3}$ ). Esto significa que se logra el mejor efecto catalítico para un 4.2 % en volumen de Au en una capa de ZnO. Cuando el contenido de Au supera el 14.7 % en peso, la actividad fotocatalítica del nanocompuesto *Au–ZnO*, vuelve a disminuir, lo que puede atribuirse al aumento del tamaño y agregación de NPs. Esto es especialmente notorio en concentraciones muy altas de Au (40,9 % en peso Au ), donde el tamaño de Au NP es significativamente mayor (15 nm) y una banda ancha de LSPR indica agregación de NP de Au. Es esencial un fuerte contacto entre las NP de Au y el ZnO para aumentar la eficiencia del proceso de conversión de energía. Tanto la agregación como el gran tamaño de NP afecta fuertemente el contacto entre NP de Au y ZnO, lo que conduce a una peor actividad fotocatalítica.

Con lo anterior, se verifica la influencia % en peso Au sobre la actividad fotocatalítica del nanocompuesto *Au – ZnO*. De la caracterización estructural y óptica de capas *Au – ZnO* fabricadas con diferentes concentraciones de Au, observamos que la intensidad de la banda LSPR

aumenta linealmente con el % en peso de Au , lo cual fue analizado en el capítulo 3. El diámetro de Au NPs fué determinado y corresponde a 7.1, 7.8, 9.1 y 15 nm para 7.9, 14.7, 25.7 y 40.9 % wt. Au, respectivamente. Además, las propiedades ópticas de ZnO también dependen del % en peso de Au . Se obtuvo el tamaño de NPs de ZnO alrededor 28.5, 41.9, 42.5 y 42.8 nm para los % en peso de Au .

Otro factor que también contribuye a mejorar la actividad catalítica de *Au – ZnO* con respecto a ZnO es la microestructura de la capa obtenida cuando el oro está in situ sintetizado. La imagen SEM de sección transversal de las capas de ZnO y *Au – ZnO* muestran que ambas están formadas de nanopartículas (NP) de ZnO alrededor de 40 nm, pero la capa de *Au – ZnO* exhibe fronteras de nanopartículas más anchas en relación a las capas de ZnO. Dado que las NP de Au se sintetizan predominantemente en los límites de NPs ZnO, el espacio intersticial entre las NPs de ZnO aumenta. Como resultado, se obtienen capas de *Au – ZnO* más porosas y, por lo tanto, exhiben una mayor capacidad de adsorción que el ZnO, lo cual es crucial para una alta actividad fotocatalítica.

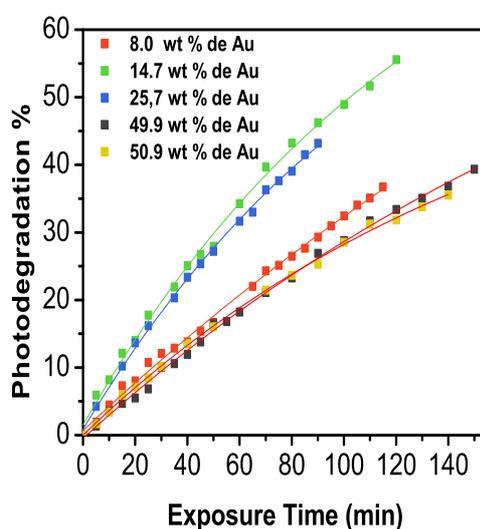


Figura 6.3: Dependencia de la fotodegradación en función del tiempo para capas de *Au – ZnO* con diferentes concentración de oro.

En la figura 6.3 se muestra la fotodegradación en función del tiempo de exposición para

capas *Au – ZnO* con diferente concentración de oro. Puede observarse que el porcentaje de degradación se incrementa con el tiempo de irradiación. Para la capa que contiene 8.0 % en peso de Au, la fotodegradación pasados 110 minutos es del 35 %. Si la concentración de oro se incrementa a 14.7 % en peso de Au, la fotodegradación de incrementa hasta 50 %. Si continuamos aumentando la concentración de oro, la fotodegradación empieza a decrecer. Nos encontramos que para concentraciones de oro del orden de 50.9 % en peso de Au, la fotodegradación del MO pasados 110 minutos está por debajo del 30 %.

### 6.2.3. Dependencia de la Fotodegradación con el Espesor de Capa

Fotocatalizadores, basados en capas delgadas de nanopartículas (NPs) de *Au – ZnO* con 14.7 % en peso de Au y diferentes espesores de capa (45 y 130 nm), se compararon con capas de ZnO. Con la exposición a la luz solar, la banda de absorbancia de una solución de  $3 \times 10^{-6}$  M de MO, disminuye en intensidad mostrando diferentes cinéticas de reacción, cuando capas ZnO y *Au – ZnO* con 130 nm de espesor, se utilizan como fotocatalizadores.

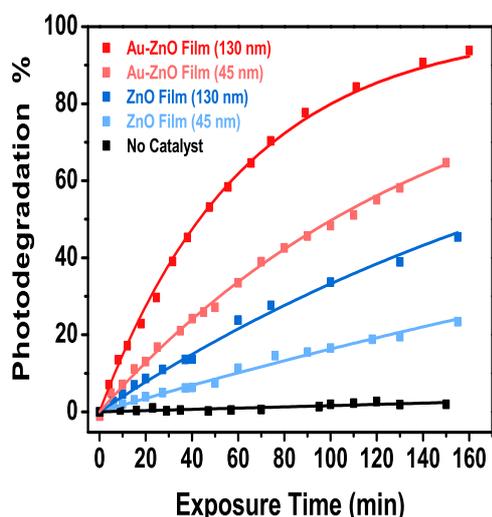


Figura 6.4: Dependencia de la fotodegradación en función tiempo, para capas ZnO y *Au – ZnO* de distinto espesor.

La Figura, 6.4 muestra la fotodegradación de MO como función del tiempo de exposición a

las condiciones AM1 de luz solar, utilizando diferentes fotocatalizadores basados en capas de ZnO (se observa descomposición insignificante del MO en las mismas condiciones de exposición a la luz solar simulada). Después de 150 min, encontramos que la capa *Au – ZnO* de 45 nm de espesor degradó casi un 63 % al metil Orange (MO), mientras la capa con sólo NPs ZnO se descompone un 18 %. El uso de una capa *Au – ZnO* con un espesor tres veces mayor (130 nm) afecta fuertemente la fotodescomposición cinética. Después de 150 min, la capa de ZnO de 130 nm descompone un 40 % de la capa y *Au – ZnO* hasta 91 % al MO.

Capa	Espesor de Capa (nm)	% wt. Au	Constante de Velocidad de Reacción ( $min^{-1}$ )
ZnO	45	-	0.0017
ZnO	130	-	0.0040
Au-ZnO	45	14.7	0.0069
Au-ZnO	130	14.7	0.0160
Au-ZnO	45	7.9	0.0039
Au-ZnO	45	25.7	0.0063
Au-ZnO	45	40.9	0.0034
Au-ZnO	45	50.9	0.0033

Tabla 6.1: Constante de velocidad de fotodescomposición para capas de ZnO y *Au – ZnO*

La tabla 6.1 muestra la constante de velocidad de descomposición para diferentes espesores de capa (45 y 130 nm) y % en peso de Au (de 7,9 a 50,9). Encontramos que la capa de 45 nm de *Au – ZnO* muestra una tasa de fotodegradación de MO ( $k = 0,0069min^{-1}$ ) alrededor de cuatro veces más rápida que las capas de ZnO ( $k = 0,0017min^{-1}$ ). El mismo mejoramiento fotocatalítico se observa en capas de 130 nm de espesor de *Au – ZnO* y ZnO. Además, aumentar el espesor de capa de *Au – ZnO* de 45 a 130 nm acelera la tasa de descomposición 2.3 veces.

Esta mejora es casi directamente proporcional al espesor de la capa y también se observa para las capas de ZnO. Cuando aumenta el espesor de la capa del nanocompuesto, el número de sitios donde tiene lugar la fotodescomposición también aumenta. Lo anterior también está relacionado con las propiedades ópticas del nanocompuesto de  $Au - ZnO$ , ya que la banda excitónica y plasmónica aumenta linealmente con el espesor de la capa.

Utilizando los espectros de absorción normalizados de capas de  $Au - ZnO$  a diferentes concentraciones y a través del ajuste de estos espectros utilizando el método de la matriz de transferencia [16], se ha podido determinar la variación del espesor de la capa durante el proceso de degradación fotocatalítica del metil orange en presencia de capas  $Au - ZnO$ . A continuación se presenta la variación del espesor de la capa en función del tiempo de irradiación.

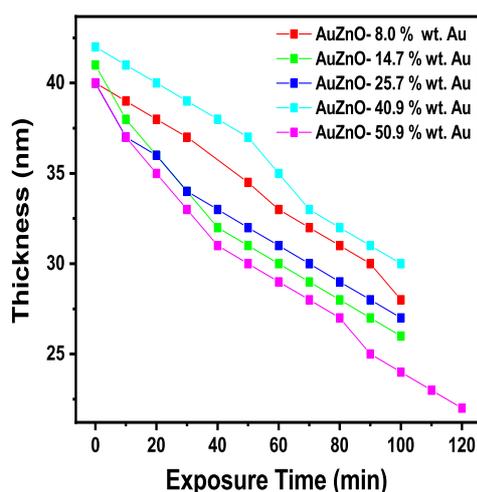


Figura 6.5: Variación del espesor en función del tiempo de irradiación para capas de  $Au - ZnO$  con distintas concentraciones de oro.

Se observa que el espesor de la capa se reduce a medida que se incrementa el tiempo de irradiación. El espesor de capa promedio utilizado fue de 45 nm. La capa de 8.0 % en peso de Au disminuye 10 nm en 100 minutos, alrededor de 75 % de su espesor inicial. La capa de 14.7 % en peso de Au disminuye 15 nm en 100 minutos, alrededor de 63 % de su espesor inicial. La capa de 25.7 % en peso de Au disminuye 14 nm en 100 minutos, alrededor de 63 % de su espesor

inicial. La capa de 40.9 % en peso de Au disminuye 12 nm en 100 minutos, alrededor de 71 % de su espesor inicial. La capa de 50.9 % en peso de Au disminuye 17 nm en 120 minutos, alrededor de 55 % de su espesor inicial. Es una tendencia que se ha observado para todas las capas de  $Au - ZnO$  durante el proceso de degradación fotocatalítico.

### 6.3. Fotocatálisis en Nanovarillas $ZnO$ y $Au-ZnO$

Se ha realizado un estudio fotocatalítico para tres tipos de capas: capa con nanopartículas de oro ( $Au - ZnO$ ), capa con nanovarillas de  $ZnO$  ( $ZnO - NWs$ ) y capa con nanovarillas de  $ZnO$  y nanopartículas de oro ( $Au - ZnONWs$ ).

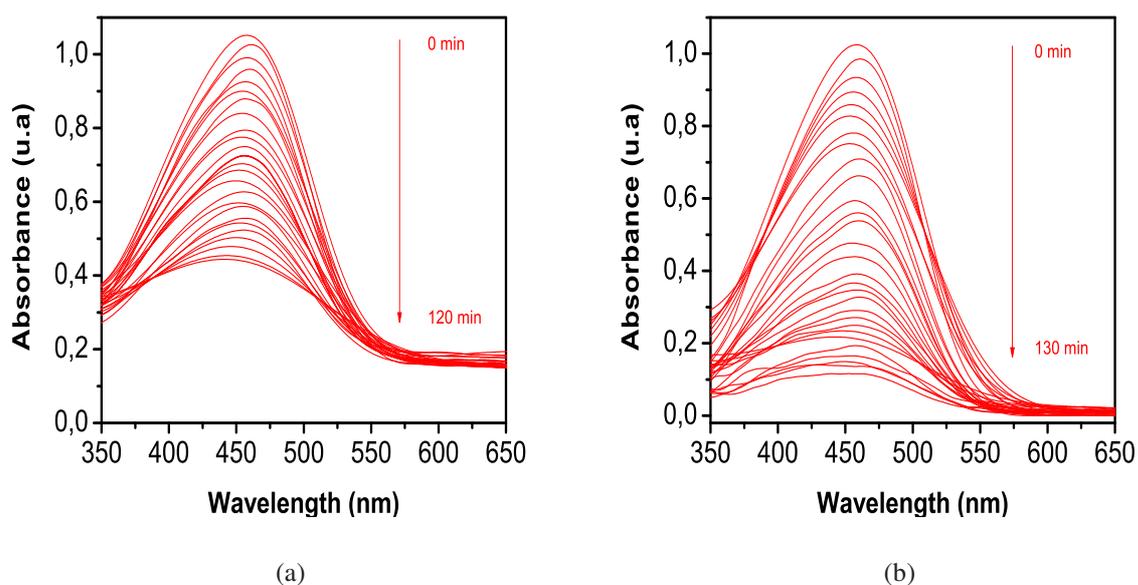


Figura 6.6: Comparación de los efectos fotocatalíticos en capas  $ZnO$  y  $Au - ZnO$ , formando nanovarillas.

En la figura 6.6(a) se muestra el decaimiento del máximo de absorción con el tiempo para una capa de  $ZnO$  formando nanovarillas, el proceso ha sido monitoreado a lo largo de 100 minutos después de los cuales el compuesto orgánico se ha degradado el 60 %. En comparación con la capa de nanopartículas de  $ZnO$  la degradación mejora ostensiblemente, en relación a la capa

de ZnO sin nanovarillas. Al introducir nanopartículas de oro dentro de la capa de nanovarillas de ZnO se observa que el compuesto orgánico se degrada un 90 %, lo cual indica que un cambio en la nanoestructura del ZnO mejora las propiedades fotocatalíticas y permite la reducción del MO de forma más eficiente.

En la figura 6.7(b) se muestra una representación logarítmica de la absorbancia normalizada en función del tiempo,  $\frac{C}{C_0} = e^{-k't}$ , donde  $k'$  es la constante de degradación cinética y  $t$  el tiempo. La cinética de la reacción mejora con el cambio de estructura. Las capas con nanovarillas de ZnO reducen más rápidamente el colorante orgánico. La constante cinética de la capa activa  $Au-ZnO$  es  $9,01 * 10^{-3} min^{-1}$ , para ZnO formando nanovarillas es de  $1,02 * 10^{-2} min^{-1}$  y  $Au-ZnO$  formando nanovarillas es de  $1,66 * 10^{-2} min^{-1}$ . De acuerdo con los valores obtenidos para la constante cinética de la reacción se puede observar que la degradación del MO se ve favorecida por el cambio en la estructura.

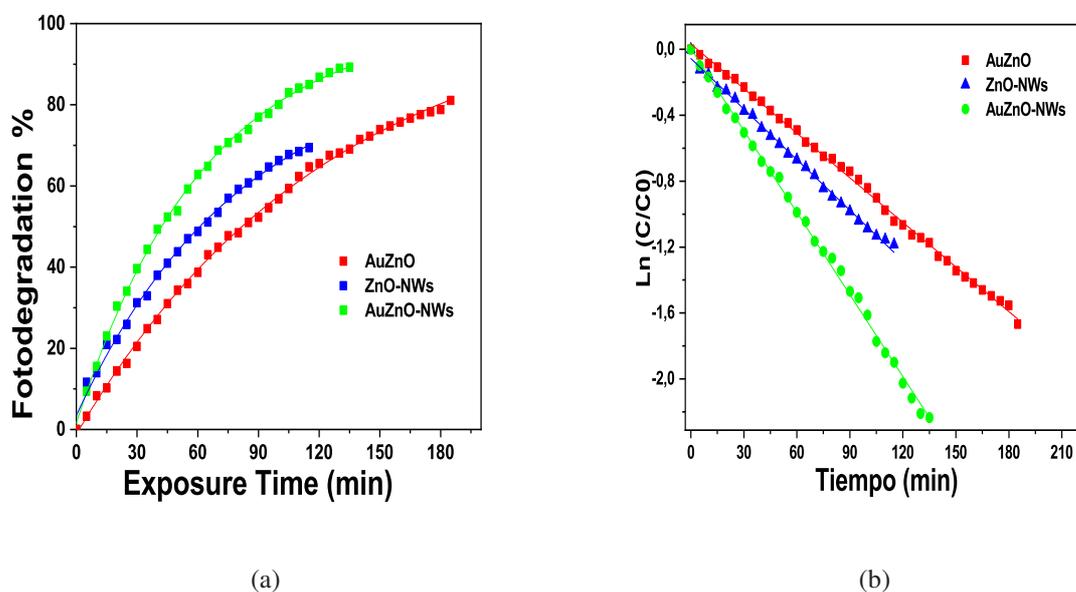


Figura 6.7: Comparación de los efectos fotocatalíticos en ZnO y Au – ZnO

Este incremento puede asociarse con la presencia de las nanopartículas de Au en la superficie del ZnO. La incorporación de metales nobles en la superficie de un semiconductor disminuye

la velocidad de recombinación de pares electrón-hueco, lo que favorece el proceso fotocatalítico. Las NPs de Au absorben fotones resonantes y transfieren el electrón que se origina de la excitación intrabanda de sus electrones  $6sp$  al ZnO; esto reduce al oxígeno molecular adsorbido en la superficie de ZnO en superóxido ( $\bullet O_2^-$ ), y por lo tanto facilita la degradación del MO [17].

Un aumento del valor de la constante de velocidad se refleja en un incremento en la velocidad de degradación (o porcentaje de degradación) del MO. El aumento en la actividad fotocatalítica del nanocompuesto  $Au - ZnO$ , es debida al papel que desempeñan las nanopartículas metálicas dentro del ZnO. Como se mencionó antes, cuando en el ZnO se irradia con fotones de energía ( $h\nu$ ) igual o mayor que la energía de banda prohibida (band gap), se forman pares electrón-hueco. Los fotoelectrones pueden ser fácilmente atrapados por aceptores electrónicos como  $O_2$ , para producir radicales aniónicos superóxido ( $\bullet O_2^-$ ), que son extremadamente reactivos y responsables de la oxidación de sustancias orgánicas. Los huecos generados pueden ser atrapados para producir radicales hidroxilo ( $\bullet OH$ ) [11]. Los electrones fotoinducidos y los huecos pueden recombinarse para disminuir la eficiencia fotocatalítica. Por otra parte, los electrones promovidos a la banda de conducción del semiconductor pueden ser apartados rápidamente para evitar la recombinación con los huecos. Para lograr este propósito, una forma eficiente es la de depositar metales nobles, cuyo efecto es modificar los procesos de transferencia de carga en la interfaz [18], por lo que las nanopartículas de oro sobre la superficie del ZnO actúan como un reservorio/contenedor de electrones, que aumentan los procesos fotocatalíticos, y evitan el proceso de recombinación entre los electrones y los huecos [19].

Un estudio realizado por otros investigadores [20] encontró que las nanopartículas de oro (NP de Au) con dimensiones de menos de 20 nm podrían ser extremadamente activas, especialmente cuando se incorpora a semiconductores como ZnO. Por esta razón, se han realizado múltiples estudios para estudiar cómo diferentes parámetros; carga, tamaño de partícula, dispersión, forma de partícula, entre otros, que pueden afectar la actividad catalítica de las NPs de Au [21–23].

## 6.4. Conclusión del Capítulo

Se analizó la actividad fotocatalítica de las capas de  $Au - ZnO$  utilizando un simulador solar y Naranja de Metilo (MO); un colorante ampliamente utilizado para evaluar la actividad fotocatalítica de capas fotosensibles. El procedimiento consistió en sumergir las capas de  $ZnO$  ó  $Au - ZnO$ , depositadas sobre sustratos de vidrio en 5 ml de Naranja de Metilo e irradiar con luz visible proveniente del simulador solar. Posteriormente se midió el espectro de transmitancia, el cual permitió representar el espectro de absorción de la capa en función del tiempo de irradiación.

Se puede observar que la absorbancia de las capas decae con el tiempo, dado que la sustancia colorante se descompone. El decaimiento de la absorbancia tiene un valor límite que determina el fin de la descomposición de la sustancia colorante. La degradación de diversos contaminantes en presencia de  $ZnO$  es debida a su alta fotosensibilidad, estabilidad y energía de banda prohibida. El  $ZnO$  se comporta como fotocatalizador debido a sus propiedades semiconductoras. Cuando es irradiado con luz de energía igual o superior al gap, se generan pares electrón - hueco. Los pares electrón - hueco generados en la superficie del  $ZnO$  interactúan separadamente con otras moléculas.

Se aprovechó el fenómeno de atrapamiento de portadores (electrones) fotogenerados en la unión metal-semiconductor en los nanocompuestos  $Au - ZnO$  con diferente concentración de nanopartículas metálicas para la degradación de Naranja de Metilo, que es un contaminante orgánico. Demostramos que los nanocompuestos metal (noble)-semiconductor ( $ZnO$ ) funcionan efectivamente en la degradación de soluciones basadas en MO bajo irradiación ultravioleta. Se superó la eficiencia de degradación fotocatalítica del  $ZnO$  con la presencia de las nanopartículas de oro en su superficie del  $ZnO$ .

A partir del análisis de los espectros de absorbancia se evidenció que existe una dependencia de la absorbancia con la concentración de oro en la capa. Alrededor de 120 minutos se observa una disminución del 40 % en la absorbancia de la capa. Concentraciones entre 14 y 25 wt % de

oro favorecen la descomposición del colorante orgánico, al presentar velocidades de descomposición superiores. En efecto, la velocidad de fotooxidación de los compuestos orgánicos está generalmente limitada por la velocidad de transferencia de electrones del oxígeno adsorbido en la superficie del semiconductor. Entre más electrones estén disponibles para reducir el oxígeno, más altas serán las velocidades de reacción.

El efecto de depositar nanopartículas metálicas, principalmente de oro en la superficie de un semiconductor, es que ellas funcionan como co-catalizadores, que promueven la separación del par electrón-hueco. En las partículas modificadas, los electrones fotogenerados son transferidos sobre las nanoislas metálicas mientras que los huecos permanecen en el semiconductor; esto resulta en la aceleración de los procesos cinéticos, debido a un decrecimiento en la velocidad de recombinación del par electrón-hueco.

Para la concentración del 14.7 % en peso de oro, se alcanza una eficiencia de degradación del 55 % pasados 120 minutos. Si se incrementa la concentración de oro en la capa, la eficiencia de la degradación empezará a disminuir. Ese porcentaje de degradación depende de los métodos de preparación de la capa, estructura cristalina, área específica de la reacción, distribución de tamaño de partícula y desde luego el tipo de partícula metálica que haya sido incorporada en la capa. Realizando comparación de la eficiencia de degradación para distintos espesores, la capa óptima tendría un espesor de 120nm.

Por último, se ha realizado un estudio fotocatalítico comparativo para tres tipos de capas: capa con nanopartículas de oro ( $Au - ZnO$ ), capa con nanovarillas de ZnO ( $ZnO - NWs$ ) y capa con nanovarillas de ZnO y nanopartículas de oro ( $Au - ZnONWs$ ) y se determinó que al cambiar la estructura del material presente en la capa, ocurre una modificación en las propiedades catalíticas de la capa. Se determinó que la velocidad de degradación es mayor en capas de nanocompuestos ZnO y  $Au - ZnO$ , basados en nanovarillas de ZnO.

## Bibliografía

- [1] Annabel Wood, Michael Giersig, and Paul Mulvaney. Fermi level equilibration in quantum dot- metal nanojunctions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(37):8810–8815, 2001.
- [2] AL Stroyuk, VV Shvalagin, and S Ya Kuchmii. Photochemical synthesis and optical properties of binary and ternary metal–semiconductor composites based on zinc oxide nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173(2):185–194, 2005.
- [3] Vaidyanathan Subramanian, Eduardo E. Wolf, and Prashant V. Kamat. Catalysis with  $TiO_2$ /Gold nanocomposites. effect of metal particle size on the fermi level equilibration. *Journal of the American Chemical Society*, 126(15):4943–4950, 2004.
- [4] Dominik Heger, Jaromr Jirkovsk, and Petr Kln. Aggregation of methylene blue in frozen aqueous solutions studied by absorption spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 109(30):6702–6709, 2005.
- [5] Tianwen Chen, Yuanhui Zheng, Jin-Ming Lin, and Guonan Chen. Study on the photocatalytic degradation of methyl orange in water using Ag/ZnO as catalyst by liquid chromatography electrospray ionization ion-trap mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 19(7):997–1003, 2008.
- [6] Héctor D Mansilla, Jorge Villaseñor, Gabriel Maturana, Jaime Baeza, Juanita Freer, and Nelson Durán. ZnO-catalysed photodegradation of kraft black liquor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 78(3):267–273, 1994.
- [7] Hideyuki Ohnishi, Michio Matsumura, Hiroshi Tsubomura, and Makoto Iwasaki. Bleaching of lignin solution by a photocatalyzed reaction on semiconductor photocatalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 28(6):719–724, 1989.

- [8] Patricio Peralta-Zamora, Sandra Gomes De Moraes, Ronaldo Pelegrini, Mariwalde Freire, Juan Reyes, Hector Mansilla, and Nelson Duran. Evaluation of ZnO,  $TiO_2$  and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. *Chemosphere*, 36(9):2119–2133, 1998.
- [9] C Richard, F Bosquet, and J-F Pilichowski. Photocatalytic transformation of aromatic compounds in aqueous zinc oxide suspensions: effect of substrate concentration on the distribution of products. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108(1):45–49, 1997.
- [10] Herbert B Michaelson. Relation between an atomic electronegativity scale and the work function. *IBM Journal of research and development*, 22(1):72–80, 1978.
- [11] Yuanhui Zheng, Lirong Zheng, Yingying Zhan, Xingyi Lin, Qi Zheng, and Kemei. Wei. Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: Synthesis, characterization, and photocatalysis. *Inorg. Chem.*, 46(17):6980 – 6986, 2007.
- [12] Suljo Linic, Phillip Christopher, and David B. Ingram. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nature Materials*, 10:911–921, 2011.
- [13] Hong Wei, Daniel Ratchford, and X Li. Xu, h.; shih, c.-k. propagating surface plasmon induced photon emission from quantum dots. *Nano Lett*, 9:4168–4171, 2009.
- [14] Mashkoor Ahmad, Shi Yingying, Amjad Nisar, Hongyu Sun, Wanci Shen, Miao Wei, and Jing Zhu. Synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructures and their functionalization by Au nanoparticles for improved photocatalytic and high performance Li-ion battery anodes. *Journal of Materials Chemistry*, 21(21):7723–7729, 2011.
- [15] Hexing Li, Zhenfeng Bian, Jian Zhu, Yuning Huo, Hui Li, and Yunfeng Lu. Mesoporous Au/ $TiO_2$  nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Journal of the American Chemical Society*, 129(15):4538–4539, 2007.

- [16] Steven J Byrnes. Multilayer optical calculations. *arXiv preprint arXiv:1603.02720*, 2016.
- [17] Ali Bumajdad and Metwally Madkour. Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under uv and visible light irradiation. *J. Mater. Sci*, 16(49):1743–1754, 2014.
- [18] Yonggang Chang, Jian Xu, Yunyan Zhang, Shiyu Ma, Lihui Xin, Lina Zhu, and Chengtian Xu. Optical properties and photocatalytic performances of Pd modified ZnO samples. *J. Phys. Chem. C*, 113:18761–18767, 2009.
- [19] Vaidyanathan Subramanian, Eduardo E. Wolf, and Prashant V. Kamat. Green emission to probe photoinduced charging events in ZnO-Au nanoparticles. charge distribution and fermi-level equilibration. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(30):7479–7485, 2003.
- [20] Masatake Haruta, Tetsuhiko Kobayashi, Hiroshi Sano, and Nobumasa Yamada. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 c. *Chemistry Letters*, 16(2):405–408, 1987.
- [21] Ana Primo, Avelino Corma, and Hermenegildo García. Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(3):886–910, 2011.
- [22] Borjana Donkova, Penka Vasileva, D Nihtianova, N Velichkova, P Stefanov, and D Mehandjiev. Synthesis, characterization, and catalytic application of Au/ZnO nanocomposites prepared by coprecipitation. *Journal of materials science*, 46(22):7134–7143, 2011.
- [23] Hang Yu, Hai Ming, Jingjing Gong, Haitao Li, Hui Huang, Keming Pan, Yang Liu, Zhenhui Kang, Jie Wei, and Dongtian Wang. Facile synthesis of Au/ZnO nanoparticles and their enhanced photocatalytic activity for hydroxylation of benzene. *Bulletin of Materials Science*, 36(3):367–372, 2013.

---

### Fotocatálisis en Capas de $\text{NiO}_x$ y $\text{Au-NiO}_x$

---

La fotocatalisis heterogénea, es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de fotones de luz visible o ultravioleta, con energía igual o superior a la energía del gap del semiconductor. Las reacciones de oxidación o reducción se presentan en la superficie del sólido excitado o en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, sin que el catalizador (el sólido) sufra cambios químicos. En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfaz semiconductor - solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas [1]: por excitación directa del semiconductor, de manera que

éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso, o por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador (fotosensibilizadores), las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor. Este proceso permite la descomposición total de una gran variedad de compuestos; particularmente se han realizado muchos estudios en degradación de colorantes [2–5]. Para entender la actividad fotocatalítica de las capas de Au-NiO<sub>x</sub> hay dos factores a tener en cuenta, el papel del semiconductor (NiO<sub>x</sub>) y el papel de las nanopartículas de oro en el proceso. La fotocatalisis heterogénea está basada en el hecho de irradiar un óxido semiconductor en forma nanométrica con luz de una energía deseada, para iniciar reacciones químicas, mediante la producción de pares electrón-hueco que finalmente generarán radicales hidroxilo o superóxido en la superficie del catalizador. La principal ventaja de la fotocatalisis heterogénea, comparada con métodos convencionales, es que en muchos casos es posible obtener la mineralización completa de la sustancia tóxica, inclusive en ausencia de reactivos adicionales. El papel del fotocatalizador (capas de NiO<sub>x</sub> y Au-NiO<sub>x</sub>) es el de absorber la energía radiante y transformarla en especies altamente reactivas.

Las propiedades fotocatalíticas del Au-NiO<sub>x</sub> y de los semiconductores en general dependen de la posición de los niveles energéticos, de la movilidad y el tiempo de vida medio de los electrones y huecos fotogenerados, del coeficiente de absorción de luz y de la naturaleza de la interfaz. Además, la fotoactividad depende de los métodos de preparación del catalizador, permiten variar muchas propiedades fisicoquímicas del semiconductor, controlando la estructura cristalina, el área específica y la distribución de tamaños de partícula [6]. Cuando un semiconductor se sumerge en una solución electrolítica y se expone a luz visible o ultravioleta pueden ocurrir reacciones de oxidación o reducción, por transferencia de huecos de la banda de valencia y de electrones de la banda de conducción. El depósito de pequeñas cantidades de metales nobles en forma de nanopartículas en la superficie de un semiconductor puede ser usado para incrementar la fotoactividad. En efecto, la velocidad de fotooxidación de los compuestos orgánicos está generalmente limitada por la velocidad de transferencia de electrones del oxígeno adsorbi-

do en la superficie del semiconductor. Cuanto más electrones estén disponibles para reducir al oxígeno, más altas serán las velocidades de reacción.

El efecto de depositar nanopartículas metálicas, principalmente de oro en la superficie de un semiconductor, es que ellas funcionan como co-catalizadores, que promueven la separación del par electrón-hueco [7]. En las partículas modificadas, los electrones fotogenerados son transferidos sobre las nanopartículas metálicas mientras que los huecos permanecen en el semiconductor; esto resulta en la aceleración de los procesos cinéticos, debido a un decrecimiento en la velocidad de recombinación del par electrón-hueco. El mismo efecto benéfico puede ser obtenido al cubrir parcialmente la superficie de las partículas del semiconductor con otros óxidos tales como  $RuO_2$  o NiO. Otra forma de llevar a cabo separaciones eficientes del par electrón-hueco es usar mezclas de semiconductores, tales como CdS y  $TiO_2$  o  $WO_3$  y  $WS_2$ .

## **7.1. Fotodegradación de Naranja de Metilo (MO) en Capas de $NiO_x$ y Au- $NiO_x$**

Las propiedades fotocatalíticas de capas delgadas  $Au - NiO_x$  se evalúan con Naranja de Metilo o Metil Orange (MO), como un modelo de contaminante colorante para su fotodescomposición tras la exposición a la luz solar simulada. MO es un indicador ácido-base ( $pK_a = 3.5$ ). La estructura electrónica de MO cambia con pH de azo (color amarillo) a estructura quinoide (color rojo) debido a la deslocalización de pares de electrones en el grupo azo. Como resultado, el pico de absorción máximo se desplaza desde 463 nm a pH neutro hasta 503 nm a pH 3,0.

La figura, 7.1(a) corresponde al espectro de absorción en función de la longitud de onda para una capa de  $NiO_x$  sin nanopartículas de oro y otra capa de Au- $NiO_x$  conteniendo nanopartículas de oro, y la figura, 7.1(b) muestra cómo la intensidad de la banda de absorbancia de una solución  $3,0 \times 10^{-6} M$  de MO, disminuye para diferentes tiempos de exposición a un simulador solar.

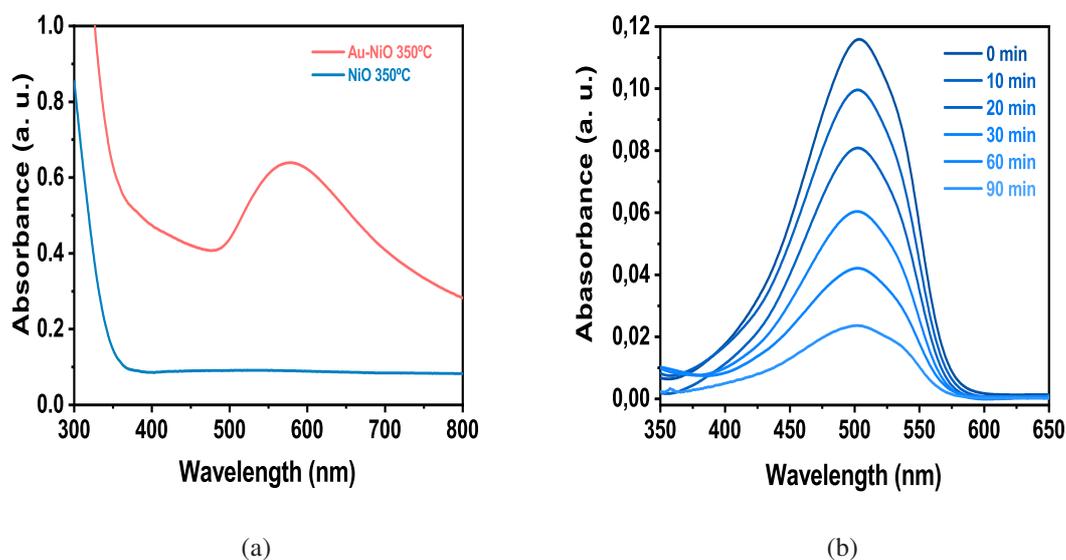


Figura 7.1: Espectros de absorción UV-Vis de capas delgadas  $NiO_x$  y  $Au - NiO_x$  a  $350^\circ C$ , 7.1(a) y  $Au - NiO_x$  para diferentes instantes de tiempo, tras exposición a luz solar, en soluciones  $3,0 \times 10^{-6} M$  de Naranja de Metilo (MO), figura 7.1(b). La síntesis de las capas y los espectros de absorción se explicaron en el capítulo 5.

La fotodegradación de MO se puede determinar registrando la caída de intensidad de la banda de absorción de MO, porque es directamente proporcional a la concentración de MO. Por lo tanto, podemos cuantificar la fotodegradación de MO trazando la absorción de MO a una longitud de onda fija frente al tiempo de exposición. La eficiencia de degradación de MO fue calculada usando la ecuación:  $Fotodegradation(\%) = \left( \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \right)$ , donde  $A_0$  es la absorción inicial y  $A_t$  representa la absorción a 460 o 503 nm dependiendo del pH para diferentes tiempos de exposición a la luz solar. Para bajas concentraciones de colorante (rango milimolar) la tasa de degradación fotocatalítica se puede ajustar a un modelo cinético de pseudoprimer orden de la siguiente manera:  $PD_t = \left( \exp^{-kt} - 1 \right) \times 100$ , donde  $PD_t$  es la fotodegradación de MO en un momento dado y  $k$  es la constante de fotodegradación. El protocolo para las pruebas de fotocatalisis consiste en sumergir las capas delgadas del fotocatalizador en una solución de (MO), que luego se expone a un simulador de luz solar.

La Figura, 7.2 muestra la actividad fotocatalítica de capas de  $Au - NiO_x$  de 110 nm de espesor con 11 % en peso de Au tratado a  $350^\circ C$  y comparado con capas de  $NiO_x$ . Los datos

experimentales de la Figura, 7.1(b) pueden ajustarse bien a la ecuación,  $PD_t = (\exp^{-kt} - 1) \times 100$ , como se muestra en la Figura, 7.2. Después de 60 minutos de irradiación, encontramos que el MO se fotodegrada en presencia de capas delgadas  $Au - NiO_x$  casi un 63 %, con una constante de velocidad de  $1,5 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ , mientras que  $NiO_x$  sólo descompone al MO alrededor del 13 %, con una constante de velocidad de  $2,4 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ . Además, verificamos la degradación de MO por  $Au - NiO_x$  y  $NiO_x$  en la oscuridad y tras la exposición sin fotocatalizador 7.3(a). Para todos estos casos, medimos una fotodegradación inferior al 5 % después de 1 hora.

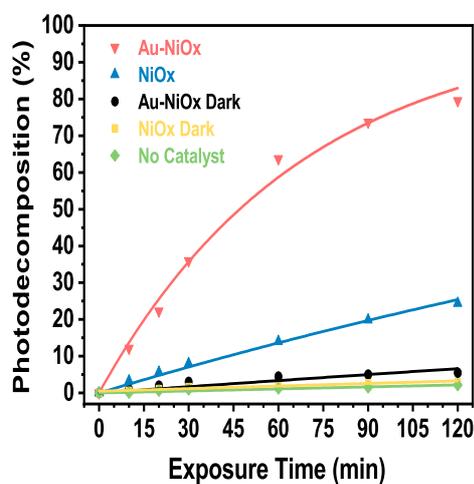


Figura 7.2: Descomposición fotocatalítica de capas delgadas  $Au - NiO_x$  de 110 nm de espesor (11 % en peso de Au) y  $NiO_x$  tratadas a  $350^\circ\text{C}$  y luego introducidas en MO.

La figura, 7.3(b) muestra la cinética de la fotodescomposición de MO con respecto al pH de la solución. La velocidad máxima de descomposición se alcanza a un pH 3. La constante de velocidad de reacción es alrededor de 6 veces más rápida a pH 3 que a pH 12. Esto está totalmente de acuerdo con el mecanismo propuesto en la referencia [8]. El pH bajo favorece la generación de especies reactivas del oxígeno (ROS), que de hecho desempeñan el papel principal en la fotodegradación de MO. Por otro lado, a pH bajo, el MO tiene una estructura de quinoide, que es más estable que la forma azo [9]. Esto podría explicar que la tasa de descomposición sea 1.5 más lenta a pH 2 que a pH 3,44.

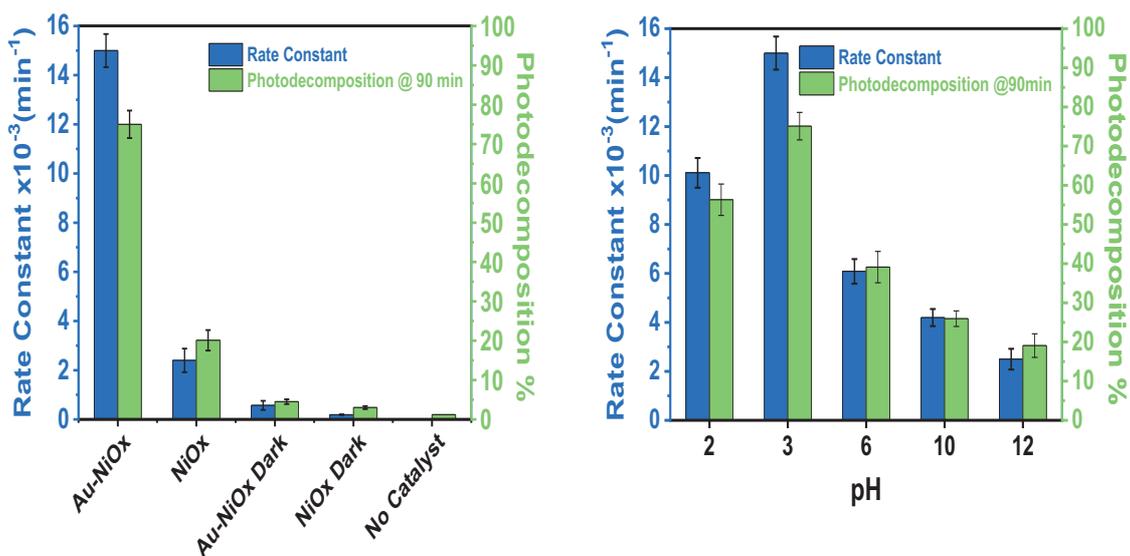


Figura 7.3: Fotodescomposición de MO después de 90 minutos de exposición a luz solar y velocidad de reacción constante 7.3(a). Influencia del pH en la fotodescomposición de MO tras exposición solar de 90 minutos y velocidad de reacción, debido a la influencias de capas  $Au - NiO_x$  7.3(b).

Además se realizaron experimentos de captura de radicales libres para determinar las principales especies reactivas del oxígeno (ROS) involucradas en la descomposición del MO por  $Au - NiO_x$ , presentes en la reacción fotocatalítica. La figura, 7.4 ilustra los experimentos de captura de radicales libres de  $Au - NiO_x$  para la degradación de MO. En el proceso se empleó Isopropanol (IPA) y benzoquinona (BQ), para la degradación de  $\bullet OH$  y  $\bullet O_2^-$  (y  $\bullet O_2H$ ), respectivamente. La influencia del IPA en el proceso de degradación indica que los radicales hidroxilo  $\bullet OH$  no son cruciales en la descomposición fotocatalítica de MO.

La constante de velocidad de reacción disminuye muy lentamente de  $1,5 \times 10^{-2}$  a  $1,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Sin embargo se observó una fuerte inhibición en la degradación fotocatalítica en presencia de BQ. Observamos un fuerte decaimiento de la constante de velocidad de reacción a  $1,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Este resultado indica que  $\bullet O_2^-$  y  $\bullet O_2H$  juegan el papel principal en la reacción de descomposición fotocatalítica de MO a pH 3. La generación de portadores calientes puede explicar la mejora de la fotodescomposición de MO cuando las NP de Au están incrustados en  $NiO_x$ . Se pueden crear electrones calientes cuando un fotón de alta energía de radiación

electromagnética (como la luz) golpea un semiconductor. La actividad fotocatalítica del nanocompuesto de  $Au - NiO_x$  es atribuido principalmente a electrones calientes de Au en lugar de electrones en la banda de conducción (BC) de  $NiO_x$ , porque  $Au - NiO_x$  absorbe la radiación solar de forma más eficiente que el  $NiO_x$ . Como resultado, se puede generar una mayor cantidad de electrones calientes (portadores, producto de la disipación no radiativa de la energía del plasmón, generados a través del amortiguamiento tipo Landau).

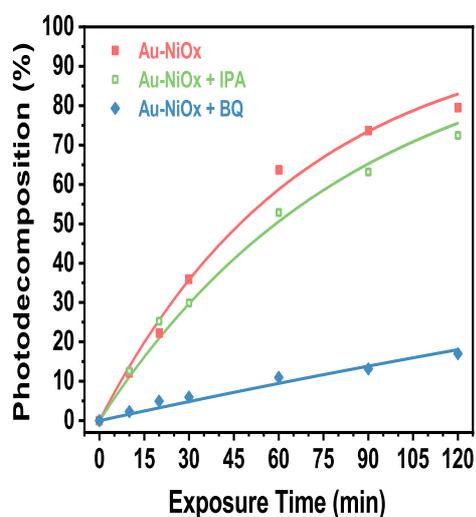


Figura 7.4: Influencia de IPA y BQ como captadores de radicales de  $\bullet OH$  y  $\bullet O_2^-$  respectivamente en la descomposición fotocatalítica de MO por  $Au - NiO_x$  (11 % en peso de Au, capa delgada de 110 nm de espesor, tratada a 350°C).

La figura, 7.5(a) muestra la influencia de la temperatura sobre capas delgadas de  $NiO_x$  y  $Au - NiO_x$  en la fotodescomposición MO. En el caso de  $NiO_x$ , cuanto mayor sea la temperatura, mejor rendimiento fotocatalítico. Así, aumentando la temperatura de 200 a 500 °C se obtiene como resultado la descomposición de MO 10 veces más rápida, de  $4,1 \times 10^{-4}$  a  $4,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . En caso de  $Au - NiO_x$ , los mejores resultados se obtienen a una temperatura de de 350°C. De 200 a 350°C la constante de velocidad aumenta dramáticamente aproximadamente 40 veces, de  $4,2 \times 10^{-4}$  a  $1,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

Sin embargo, la constante de velocidad disminuye alrededor de 3 veces a una temperatura

de 500°C. Esto se atribuye al fuerte cambio observado en la morfología del  $Au - NiO_x$ . Como se muestra en la Figura, 5.8, las imágenes TEM  $Au - NiO_x$  a 350°C exhiben una capa homogénea de NP de Au embebidas en una matriz de  $NiO_x$ . Sin embargo, observamos una segregación de fase a 500°C. Podemos observar que tanto las NP de Au como los granos de  $NiO_x$  parecían estar aislados.

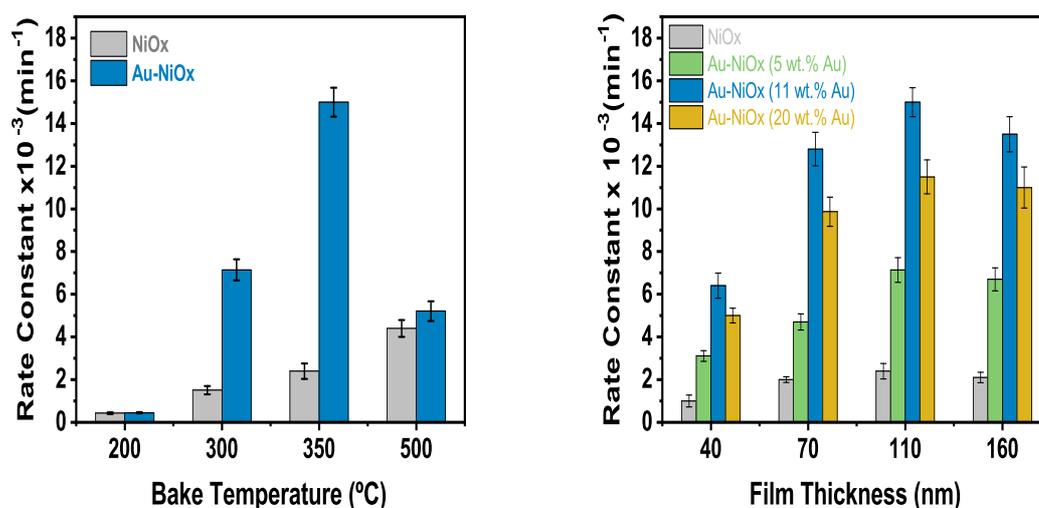


Figura 7.5: Influencia de la temperatura en la constante de velocidad de fotodescomposición de MO por  $Au - NiO_x$  (11 % en peso de Au, capa delgada de 110 nm de espesor), 7.5(a). Influencia % en peso de Au y espesor en la constante de velocidad de fotodescomposición de MO en capas delgadas de  $Au - NiO_x$  tratadas a 350°C.

La Figura 7.5(b) muestra la fotodescomposición de MO mediante capas de  $Au - NiO_x$  a 350°C con diferentes % en peso de Au y espesor. Entre toda la composición probada, el nanocompuesto  $Au - NiO_x$  que contiene 11 % en peso de Au muestra el mejor rendimiento fotocatalítico para todos los espesores de capa. Inicialmente, aumentando el contenido de Au de 5 a 11 % en peso da , como resultado una mejora de 2,1 veces la constante de velocidad de descomposición de MO de 0.007 a 0.015  $\text{min}^{-1}$ . Cuando el contenido de Au supera el 20 % en peso de Au, la constante de velocidad disminuye 1,3 veces a 0,011  $\text{min}^{-1}$ . Para alto % en peso de Au, se sintetizan un mayor número de NPs de Au que pueden conducir a la agregación de NPs de Au e incluso a la segregación de fase entre NPs de Au y  $NiO_x$ . Como se indicó anteriormente,

un fuerte contacto entre las NPs de Au y el  $NiO_x$  es esencial para aumentar la eficiencia del proceso de conversión de energía. Tanto la agregación como el gran tamaño de NPs afectan fuertemente el contacto entre las NPs de Au y  $NiO_x$ , lo que conduce a una peor actividad, como ya se informó para capas  $Au - ZnO$  [10].

El espesor de capa del fotocatalizador también juega un papel importante en la fotodescomposición de MO. La figura 7.5(b) muestra que se logra el espesor de capa óptimo a 110 nm. La constante de velocidad de fotodescomposición aumenta de  $6,1 \times 10^{-3}$  a  $1,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para un espesor de capa de 50 a 110 nm, esta es una velocidad de reacción 2,5 veces más rápida. Como el grosor de la capa aumenta de 50 a 110 nm, aumenta la banda excitónica y plasmónica linealmente. El  $Au - NiO_x$  absorbe más luz solar incidente y, en consecuencia, se genera una mayor cantidad de ROS. Esta mejora es casi directamente proporcional al espesor de la capa, porque también aumenta el número de sitios donde tiene lugar la fotodescomposición. Sin embargo, para capas con espesor mayor a 110 nm, no hay una mejora de la velocidad de reacción. Ciertamente, observamos capas de 160 nm en las que la tasa de fotodegradación  $PD_t$  disminuye de  $1,5 \times 10^{-2}$  a  $1,3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , probablemente debido a limitaciones de difusión de  $O_2$  y MO en sitios de  $Au - NiO_x$  ubicados en la parte inferior de la capa. Además, la longitud de difusión de los fotoportadores en semiconductores y portadores calientes en NPs de Au antes de su recombinación es un parámetro clave en el rendimiento fotocatalítico. La recombinación es más propensa a ocurrir en presencia de defectos y desorden [11]. El aumento del espesor de capas de  $Au - NiO_x$  puede conducir a una morfología más pobre durante el proceso de recubrimiento, lo que puede afectar negativamente el rendimiento fotocatalítico.

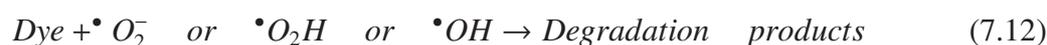
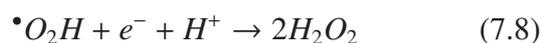
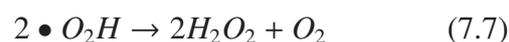
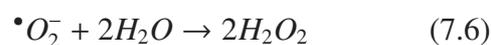
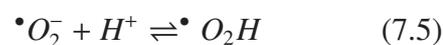
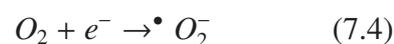
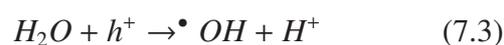
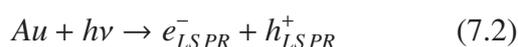
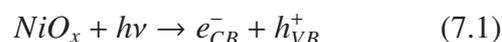
### 7.1.1. Reacciones Químicas

La actividad fotocatalítica de los semiconductores de óxidos metálicos se basa en la generación del excitones. Cuando se expone a la luz UV-Vis, los electrones de la banda de valencia (BV) son excitados a la banda de conducción (BC), y se generan pares electrón-hueco, ecuación

7.2. En general, el par electrón-hueco puede recombinarse o interactuar con otras moléculas de su entorno dependiendo de las posiciones del borde de la banda electrónica con respecto a potenciales redox estándar de moléculas en solución. Los electrones y huecos en el CB y VB se mueven a la superficie del catalizador, que está en contacto con la solución colorante, para producir reacciones redox. El mecanismo de degradación fotocatalítica de los colorantes en realidad consta de vías directas e indirectas dependiendo de si la fotodescomposición tiene lugar directamente en la superficie del fotocatalizador o indirectamente por la generación de especies reactivas del oxígeno (ROS) fotogeneradas en solución. Porque los contaminantes normalmente están presentes en concentraciones muy diluidas (<0,1 mM) el catalizador está principalmente en contacto con el disolvente. Por lo tanto, las vías indirectas de fotocatalisis juegan un papel más determinante en la fotodegradación de colorantes.

Por lo tanto, los huecos  $h^+$  de la banda de valencia (BV) reaccionan con moléculas aceptoras de huecos como  $H_2O$  y  $OH^-$  en contacto con la superficie del catalizador para generar radicales hidroxilo ( $\bullet OH$ ) (ecuación 7.4) y electrones  $e^-$  en la banda de conducción (BC) que reaccionen con aceptores de electrones, como el  $O_2$  disuelto, produciendo superóxido ( $\bullet O_2^-$ ) (ecuación, 7.5) y radical hidropéroxilo ( $\bullet O_2H$ ) (ecuación, 7.6). Aunque consideramos al  $O_2$  una especie reactiva, la reducción de  $O_2$  a  $O_2^-$  (ecuación, 7.5) no es espontánea o endergónica ( $\Delta G^\circ > 0$ ). Es por eso que el  $O_2$  es relativamente estable en la atmósfera y en agua. La activación por luz, enzimas y catalizadores es casi fundamental para que la reducción de  $O_2$  se produzca de forma espontánea. Además, el ión superóxido ( $\bullet O_2^-$ ) y el radical hidropéroxilo ( $\bullet O_2H$ ) pueden generar  $H_2O_2$  (ecuación, 7.8 y 7.9) y ( $\bullet OH$ ) (ecuación, 7.9). El radical hidroxilo ( $\bullet OH$ ) y el ión superóxido ( $\bullet O_2^-$ ), se consideran especies redox muy poderosas que potencialmente pueden oxidar o reducir una amplia gama de compuestos orgánicos contaminantes (ecuación, 7.9) [12–14]. Sin embargo, no podemos descartar la fotodegradación directa, donde un hueco en la banda de valencia ( $h^+$  BV) y un electrón en la banda de conducción ( $e^-$  BC) pueden reaccionar directamente con el colorante orgánico (ecuaciones, 7.11 y 7.12).

Generalmente, la actividad fotocatalítica de óxidos metálicos en solución acuosa puede ser explicado a través de las siguientes reacciones [11, 15].



### 7.1.2. Influencia de la Banda de Energía Prohibida del Semiconductor y la Introducción de Nanopartículas de oro (NPs de Au) en la Fotocatálisis

$NiO_x$  es un semiconductor de tipo p con banda ancha (alrededor de 3,5 eV). Como puede verse en la Figura 5.11(c) y 7.1(a),  $NiO_x$  es transparente en lo visible y sólo absorbe luz ultravioleta de una longitud de onda de 350 nm. Como se dijo antes, las propiedades fotocatalíticas de

$NiO_x$  se basan en la generación del excitón a partir de 350 nm. Tras la exposición a la luz solar, el  $NiO_x$  muestra una baja eficiencia fotocatalítica, porque solo puede absorber luz ultravioleta, eso sería un 4 % de toda la radiación solar que recibe. Debido a la posición de las bandas de valencia (BV) y conducción (BC), sólo los electrones en la banda de conducción (BC) pueden contribuir a la generación de especies reactivas del oxígeno (ROS).

Por otro lado, la presencia de nanopartículas de oro (Au NPs) en  $NiO_x$  mejora significativamente la actividad fotocatalítica. Varios estudios se han dirigido para convertir eficientemente la luz visible (aproximadamente el 42 % de la radiación solar) en energía química. La actividad fotocatalítica en  $Au - NiO_x$  se debe a la presencia de nanopartículas de oro (Au) introducidas en la matriz de óxido de Niquel (NiO) [16].

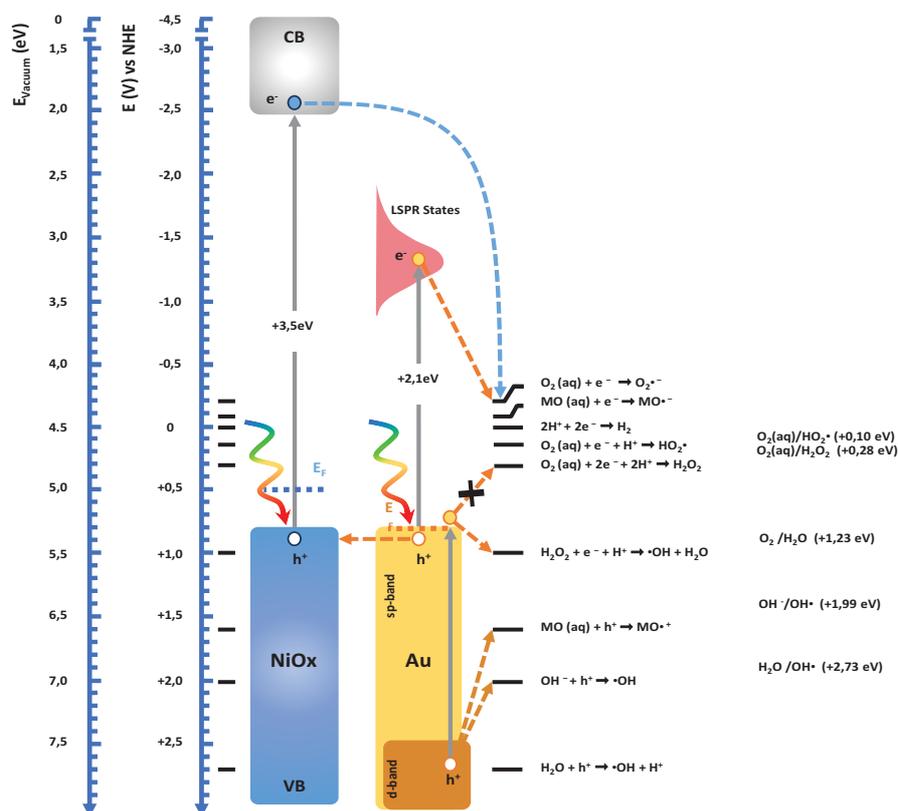


Figura 7.6: Niveles de energía asociados a las bandas de valencia (BV) y conducción (BC), de Au y  $NiO_x$ , tomados de [8, 17] y potencial redox para especies de agua seleccionadas [18, 19].

Las nanopartículas de oro (NPs de Au) pueden interactuar muy fuertemente con los fotones

que absorben luz visible en las longitudes de onda LSPR (500-600 nm). La incorporación de NPs de metales nobles en óxidos de metales fotocatalíticos es útil para mejorar la absorción de luz solar y mejorar la conversión de energía. Cuando la banda LSPR está lejos del borde de la banda de absorción del semiconductor, la disipación no radiativa de la energía del plasmón puede generar portadores calientes a través del amortiguamiento tipo Landau, incluidas las transiciones de electrones entre o intra bandas, que tienen una energía más alta que la lograda por la excitación térmica. Los otros dos posibles mecanismos; la transferencia de energía de resonancia inducida por plasmón y los procesos de dispersión de luz, no pueden tomar lugar en estas condiciones [20].

La Figura 7.6 muestra los niveles de bandas de energía de Au y  $NiO_x$  y los potenciales redox estándar para especies de agua. Los plasmones de superficie tienen una vida útil finita después de lo cual decaen radiativamente emitiendo un fotón, o no radiativamente por generación de pares electrón-hueco. Después de la excitación LSPR, las nanopartículas metálicas de oro (Au) facilitan el decaimiento no radiativo y la formación de pares electrón - hueco. En la referencia [21, 22], se ha construido un fotocátodo plasmónico para inyección directa de electrones, mediada por plasmones, para impulsar la conversión de energía solar a química, el cual está compuesto por nanopartículas plasmónicas en contacto directo con agua,  $p - NiO_x$  como capa de bloqueo de electrones y aluminio como material del electrodo. La función electrónica de la capa  $NiO_x$  es bloquear el transporte de electrones al tiempo que permite el transporte de huecos al electrodo posterior de aluminio. El  $NiO_x$  es uno de los materiales de transporte. Esto evita a su vez la recombinación de huecos y electrones [23]. Como un resultado, aumenta la vida útil y la movilidad de los electrones. Esto es de especial importancia en el campo de la fotocatalisis, donde la longitud de difusión de los portadores juega un papel central en la conversión de energía solar para impulsar reacciones químicas superficiales [24]. La viabilidad de generación de especies de oxígeno reactivo (ROS) depende de las posiciones del borde de la banda electrónica de Au y  $NiO_x$  con respecto a los potenciales redox estándar de especies acuáticas. La parte

inferior de la banda donde están los electrones, debe estar ubicada en un potencial más negativo que el potencial de las reacciones de reducción. Por el contrario, la parte superior de la banda de valencia debe ubicarse a un potencial más positivo que el potencial de las reacciones oxidación. Aquí, los electrones calientes (portadores, producto de la disipación no radiativa de la energía del plasmón, generados a través del amortiguamiento tipo Landau) de Au NP y los electrones en la banda de conducción (BC) de  $NiO_x$  pueden ser inyectados directamente en moléculas de  $O_2$  en solución para generar especies reactivas de oxígeno (ROS) como  $\bullet O_2^-$  (ecuación, 7.5),  $\bullet O_2H$  (ecuación, 7.6) y  $H_2O_2$  (ecuación, 7.7) y también en MO. Los huecos calientes no tienen suficiente energía para producir ROS, por lo que sólo se pueden transferir a la BV de  $NiO_x$ .

En general, se ha propuesto que los orígenes de la actividad catalítica de Au se producen, en nuestro caso a partir de los electrones calientes, como se explicó en la [25].

## 7.2. Conclusión del Capítulo

Se analizó la actividad fotocatalítica de las capas de Au- $NiO_x$  utilizando un simulador solar y Metil Orange (MO) ( $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ ); un colorante ampliamente utilizado para evaluar la actividad fotocatalítica de capas fotosensibles. El procedimiento consistió en sumergir las capas de  $NiO_x$  ó Au- $NiO_x$ , depositadas sobre sustratos de vidrio en 5 ml de Naranja de Metilo e irradiar con luz visible proveniente del simulador solar. Posteriormente se midió el espectro de transmitancia, el cual permitió representar el espectro de absorción de la capa en función del tiempo de irradiación. La fotodegradación del Metil Orange se analizó mediante el estudio de la disminución de la absorbancia alrededor de 450 nm y se cuantificó analizando la absorbancia de la solución en función del tiempo de exposición. Nuestro estudio demostró que las películas Au -  $NiO_x$  exhiben una mejora significativa de la actividad fotocatalítica en comparación con películas delgadas de  $NiO_x$ , medida directamente a partir de la descomposición de naranja de metilo (MO) tras la exposición a la luz solar: la cinética de la fotodescomposición se aceleró en

un factor de 3,5.

La presencia de nanopartículas de oro (NPs de Au) en óxido de níquel,  $NiO_x$ , mejora significativamente la actividad fotocatalítica. La generación de portadores calientes (portadores, producto de la disipación no radiativa de la energía del plasmón, generados a través del amortiguamiento tipo Landau) puede explicar la mejora de la fotodescomposición del Naranja de Metilo (MO) cuando las NPs de Au se incorporan en  $NiO_x$ . Después de la excitación LSPR,  $NiO_x$  permite la descomposición eficiente de plasmones de Au en portadores calientes, por la alineación entre la banda de valencia (BV) de  $NiO_x$  y el nivel de Fermi de las nanopartículas de oro (Au NPs). Como resultado, la vida útil y la movilidad de los electrones calientes aumenta. Esto es de especial importancia en el campo de la fotocatalisis, donde la longitud de difusión de los portadores juega un papel central en la fotoconversión de energía a través de reacciones químicas. Los electrones calientes de Au NPs y los electrones en la BC en  $NiO_x$  pueden ser inyectados directamente en moléculas de  $O_2$  en solución para generar especies reactivas de oxígeno (ROS) como:  $\bullet O_2^-$ ,  $\bullet O_2H$  y  $H_2O_2$  o directamente a MO para descomponerlo. Descubrimos mediante experimentos de captura de radicales libres que  $\bullet O_2^-$  y  $\bullet O_2H$  fueron las principales generadoras de especies de oxígeno reactivo (ROS) en la reacción fotocatalítica.

La absorción en las capas de  $Au - NiO$  se incrementa cuando se introducen nanopartículas de oro y esta a su vez disminuye con el tiempo de irradiación. Al igual que en el caso del óxido de Zinc, la eficiencia de la fotodegradación depende de diferentes factores; entre los que pueden mencionarse el cambio de estructura, el área disponible para la reacción y los mecanismos de preparación. El óxido de níquel presenta un alto porcentaje de degradación, 90% pasados 90 minutos. La relación óptima entre espesor de capa, concentración de oro, velocidad de reacción, temperatura y eficiencia de degradación, se consigue para una capa de 110 nm, con 11 wt% de oro,  $15 \text{ min}^{-1}$ ,  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , correspondiente a una eficiencia del 75%.

Las propiedades fotocatalíticas del  $Au - NiO_x$  y de los semiconductores en general dependen de la posición de los niveles energéticos, de la movilidad y el tiempo de vida medio de

los electrones y huecos fotogenerados, del coeficiente de absorción de luz y de la naturaleza de la interfase. En una partícula semiconductor inmersa en una solución electrolítica ocurren reacciones de oxidación o reducción simultáneamente, por transferencia de huecos de la banda de valencia y de electrones de la banda de conducción. El depósito de pequeñas cantidades de metales nobles en forma de nanopartículas en la superficie de las partículas de un semiconductor puede ser usado para incrementar la fotoactividad. En efecto, la velocidad de fotooxidación de los compuestos orgánicos está generalmente limitada por la velocidad de transferencia de electrones del oxígeno adsorbido en la superficie del semiconductor. Entre más electrones estén disponibles para reducir el oxígeno, más altas serán las velocidades de reacción.

## Bibliografía

- [1] Xavier Domènech, Wilson F Jardim, and Marta I Litter. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Projects: International PhD School on Advanced Oxidation Processes Removal of inorganic pollutants by heterogeneous photocatalysis*, 1, 2001.
- [2] M Karkmaz, E Puzenat, C Guillard, and JM Herrmann. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(3):183–194, 2004.
- [3] Changchun Chen, Jiangfeng Liu, Ping Liu, and Benhai Yu. Investigation of photocatalytic degradation of methyl orange by using nano-sized ZnO catalysts. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 1(01):9, 2011.
- [4] Nezamaddin Daneshvar, Darioush Salari, and AR Khataee. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to  $TiO_2$ . *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 162(2):317–322, 2004.
- [5] Pradeep Shukla, Is Fatimah, Shaobin Wang, HM Ang, and Moses O Tadé. Photocatalytic generation of sulphate and hydroxyl radicals using zinc oxide under low-power uv to oxidise phenolic contaminants in wastewater. *Catalysis Today*, 157(1):410–414, 2010.
- [6] R Nakamura, J-G Lee, H Mori, and H Nakajima. Oxidation behaviour of Ni nanoparticles and formation process of hollow NiO. *Philosophical Magazine*, 88(2):257–264, 2008.
- [7] Masatake Haruta. Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *Cattech*, 6(3):102–115, 2002.

- [8] Ruquan Cai, Baogang Zhang, Jiabin Shi, Min Li, and Zhen He. Rapid photocatalytic decolorization of methyl orange under visible light using VS<sub>4</sub>/carbon powder nanocomposites. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(9):7690–7699, 2017.
- [9] Iran Sheikhshoaei and Walter M. F. Fabian. Theoretical insights into material properties of schiff bases and related Azo compounds. *Curr. Org. Chem*, 2:149–171, 2009.
- [10] Diana M. Fragua, Rafael Abargues, Pedro J. Rodríguez-Canto, Juan Francisco Sanchez-Royo, Said Agouram, and Juan P. Martínez-Pastor. Au-ZnO nanocomposite films for plasmonic photocatalysis. *Advanced Materials Interfaces*, 2:1500156, 2015.
- [11] Rafael Abargues, Juan Navarro, Pedro J. Rodríguez-Cantó, Alberto Maulu, Juan F. Sánchez-Royo, and Juan P. Martínez-Pastor. Enhancing the photocatalytic properties of PbS QD solids: the ligand exchange approach. *Nanoscale*, 11:1978–1987, 2019.
- [12] Lingli Zhu, Jiahui Ji, Jun Liu, Shinya Mine, Masaya Matsuoka, Jinlong Zhang, and Mingyang Xing. Designing 3D-MoS<sub>2</sub> sponge as excellent cocatalysts in advanced oxidation processes for pollutant control. *Angewandte Chemie*, 132:13968–13976, 2020.
- [13] Wen Liu, Wei Zhang, Mushi Liu, Penghui Du, Chenyuan Dang, Jialiang Liang, and Yunyi Li. Fabrication of niobium doped titanate nanoflakes with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for efficient ibuprofen degradation. *Chinese Chemical Letters*, 30:2177–2180, 2019.
- [14] Yuanhui Zheng, Lirong Zheng, Yingying Zhan, Xingyi Lin, Qi Zheng, and Kemei. Wei. Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: Synthesis, characterization, and photocatalysis. *Inorg. Chem.*, 46(17):6980 – 6986, 2007.
- [15] Gang Xue, Huanhuan Liu, Quanyuan Chen, Colin Hills, Mark Tyrer, and Francis Innocent. Synergy between surface adsorption and photocatalysis during degradation of humic acid

- on  $TiO_2$ /activated carbon composites. *Journal of Hazardous Materials*, 186:765–772, 2011.
- [16] MS Chen and DW Goodman. Structure activity relationships in supported Au catalysts. *Catalysis Today*, 111(1):22–33, 2006.
- [17] Xiaolu Zheng, Zhaoning Song, Zhiliang Chen, Sandip Singh Bista, Pengbin Gui, Niraj Shrestha, Cong Chen, Chongwen Li, Xinxing Yin, Rasha A. Awni, Hongwei Lei, Chen Tao, Randy J. Ellingson, Yanfa Yan, and Guojia Fang. Interface modification of sputtered  $NiO_x$  as the hole-transporting layer for efficient inverted planar perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. C*, 8:1972–1980, 2020.
- [18] Daniel M. Kroupa, Márton Voros, Nicholas P. Brawand, Brett W. McNichols, Elisa M. Miller, Jing Gu, Arthur J. Nozik, Alan Sellinger, Giulia Galli, and Matthew C. Beard. Tuning colloidal quantum dot band edge positions through solution-phase surface chemistry modification. *Nature Communications*, 8:15257, 2017.
- [19] Patrick R. Brown, Donghun Kim, Richard R. Lunt, Ni Zhao, Mounqi G. Bawendi, Jeffrey C. Grossman, and Vladimir Bulovic. Energy level modification in lead sulfide quantum dot thin films through ligand exchange. *ACS Nano*, 8:5863–5872, 2014.
- [20] Nianqiang Wu. Plasmonic metal-semiconductor photocatalysts and photoelectrochemical cells: a review. *Nanoscale*, 10:2679–2696, 2018.
- [21] Hossein Robatjazi, Shah Mohammad Bahauddin, Chloe Doiron, and Isabell Thomann. Direct plasmon-driven photoelectrocatalysis. *Nano letters*, 15(9):6155–6161, 2015.
- [22] Ke Sun, Namseok Park, Zhelin Sun, Jigang Zhou, Jian Wang, Xiaolu Pang, Shaohua Shen, Sun Young Noh, Yi Jing, Sungho Jin, et al. Nickel oxide functionalized silicon for efficient photo-oxidation of water. *Energy & Environmental Science*, 5(7):7872–7877, 2012.

- [23] Xingtian Yin, Yuxiao Guo, Haixia Xie, Wenxiu Que, and Ling Bing Kong. Nickel oxide as efficient hole transport materials for perovskite solar cells. *Solar RRL*, 3:1900001, 2019.
- [24] Changlong Wang and Didier Astruc. Cheminform abstract: Nanogold plasmonic photocatalysis for organic synthesis and clean energy conversion. *Chem Soc Rev.*, 43:7188–216, 2014.
- [25] Diana Fragua, Jaume Noguera-Gomez, Pedro J. Rodríguez-Cantó, L. M. Valencia, M. de la Mata, M. Herrera, S. I. Molina, and Rafael Abargues.  $Au - NiO_x$  nanocomposite for hot electron-assisted plasmonic photocatalysis. *J. Mater. Chem. C*, 8:9885–9897, 2020.

---

### Conclusiones Generales

---

La preparación y caracterización de las nanocomposites de *Au – ZnO* *Au – NiO*, presentan muchas similitudes que se han ido contando en el capítulo 3 y 5. Desde el método de preparación a partir de materiales precursores del ZnO, como del NiO. Acetato de zinc ( $Zn(CH_3COO)_2$ ) y el acetato de níquel ( $Ni(CH_3COO)_2$ ) y monoetanolamina (MEA) como precursor y ligando, respectivamente. Como precursor de nanopartículas de oro, ácido cloroáurico ( $HAuCl_4$ ) disuelto en metanol, seguido de un tratamiento térmico en un rango de temperatura de 200°C – 700°C alrededor de 90 minutos. Para la formación de los dos óxidos hemos utilizado el tratamiento térmico en el rango de temperatura mencionado (si bien hasta 500°C ha sido el límite en buena parte de los estudios) y la deposición por spin coating (en la mayor parte de casos) en distintos sustratos, dependiendo de la propiedad óptica a analizar.

La síntesis de las capas de ZnO y NiO con nanopartículas de oro ha sido estudiada por espectroscopía UV – Vis. Los espectros de absorción de capas de *Au – ZnO* y *Au – NiO* fueron preparadas con tres ciclos de deposición para garantizar un espesor de más de 100 nm, apro-

ximadamente. En los dos casos, para seguir la formación de los nanocomposites en la capa, se ha medido el espectro de absorción durante los primeros 90 minutos de tratamiento térmico, encontrando que después de 60 min, la reacción de formación del  $Au - ZnO$  se completa y las variaciones de intensidad de los picos plasmónicos y excitónicos se reducen. Para el  $Au - NiO$  después de unos 40 minutos aproximadamente, la reacción de formación del  $Au - NiO$  se ha completado y ya no varía la intensidad de las resonancias excitónica y plasmónica.

En las capas de  $Au - ZnO$  tratadas a temperaturas de  $200^{\circ}C - 500^{\circ}C$ , se verifica que el material obtenido tiene un ordenamiento cristalino. La temperatura proporciona energía suficiente para privilegiar el crecimiento de los granos en una dirección preferente. Los diferentes picos que aparecen a  $2\theta = 31,8^{\circ}, 34,4^{\circ}, 36,2^{\circ}$  corresponden a los planos cristalinos (111), (002) y (010) de la wurtzita hexagonal de ZnO. Mientras que los picos a  $2\theta = 38,1^{\circ}$  y  $2\theta = 44,4^{\circ}$  corresponden a la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del oro. Se ha observado que la formación de los granos de ZnO y de las nanopartículas de oro, depende del tratamiento térmico. Para las capas NiO y  $Au - NiO$  observamos la misma dependencia con la temperatura, entre  $300^{\circ}C - 700^{\circ}C$ . Los picos indexados corresponden a una estructura cúbica con parámetros de red  $a = b = c = 4,1678\text{\AA}$ . El óxido de níquel crece con la dirección preferente (200), aunque también observamos difracción según las direcciones (111), (200), (220), (311) y (222). Los espectros de rayos X presentan cierto ensanchamiento, del cual podemos deducir el tamaño de partícula en la capa policristalina y en las nanopartículas de Au. Para los dos óxidos el tamaño de los cristales aumenta con la temperatura de tratamiento térmico, lo que puede ser entendido por el proceso de coalescencia de los granos.

Las principales características morfológicas y estructurales para el ZnO y NiO se obtuvieron utilizando los microscopios electrónicos de barrido y de transmisión, además de difracción de rayos X. Las capas obtenidas en promedio se pueden considerar homogéneas, aunque las partículas exhiban una morfología irregular. Las imágenes HRTEM presentan dos tipos de partículas, las de mayor contraste corresponden a las de oro y las de menor contraste a las de ZnO o

NiO. Utilizando las imágenes HRTEM de las capas, fué posible identificar de nuevo los diferentes planos cristalinos presentes en el material. Para el Au y ZnO, las direcciones de crecimiento (111) y (002), con distancias interplanares de 2.32 y 2.63 Å, fueron las dominantes, respectivamente. La dirección de crecimiento del NiO se encuentra a lo largo del plano (200) de distancia interplanar  $d(200)=0.207$  nm. El tamaño de partícula para el NiO se encuentra alrededor de 12 nm - 16 nm y para las nanopartículas de oro alrededor de 46 nm. En el nanocomposite *Au-ZnO*, las nanopartículas de oro tienen tamaños entre 26.8 nm a 41.9 nm, mientras el tamaño de grano del ZnO entre 16.1 nm a 28.9 nm, aproximadamente, valores que dependen de la temperatura de tratamiento térmico.

El análisis térmico de las nanocomposite *Au-ZnO* y *Au-NiO* se realizó mediante análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA). Para el *Au-ZnO* existe una máxima pérdida de peso de 29.6 % entre 190°C - 350°C, debida principalmente a la desorción y/o descomposición de los grupos acetato de ZnO basados en aglomeraciones de átomos de ( $Zn_4O(Ac)_6$ ,  $Zn_5(OH)_8(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ ), así como la pérdida de HCl y  $Cl_2$  de la reducción de  $HAuCl_4$  a Au(0). El proceso de descomposición de la capa de *Au-NiO* se presenta en forma escalonada. La más importante pérdida de peso entre 327°C - 387°C. Como resultado, en *Au-ZnO* y *Au-NiO* la descomposición de los grupos acetato no se completa antes de 350°C.

En el caso del ZnO y el NiO, y de muchos semiconductores, las constantes ópticas, en la región que ocurren las transiciones entre bandas, dependen fundamentalmente de la estructura electrónica. En el ZnO la interacción excitónica en la vecindad del borde de la banda directa más baja del semiconductor cambia drásticamente los espectros ópticos.

La absorción excitónica se observa una vez formada la capa por encima de 200°C en un tiempo de mínimo de 40 minutos, como se mencionó anteriormente. Su energía característica está en torno a los 3.32-3.35 eV para ZnO y 4.0-4.3 eV para el caso del NiO. El coeficiente de absorción (estimado si conocemos el espesor) es elevado, del orden de  $6,15 * 10^6 cm^{-1}$  y  $1,910^6 cm^{-1}$  para el ZnO y NiO, respectivamente.

En el nanocomposite  $Au - ZnO$ , la banda de absorción LSPR presenta un corrimiento al rojo de 542 nm a 570 nm para concentraciones de 8.0 a 34.2 % en peso de Au, respectivamente. Este cambio es debido al incremento de diámetro de las nanopartículas de oro, de 7.5 nm a 15 nm, medidos a partir de la anchura de los picos deducidos por DRX. Para  $Au - NiO$  parece que se observa la LSPR a una  $\lambda$  de pico algo mayor, probablemente el índice o mayor tamaño salvo para temperaturas elevadas donde parece que hay un crecimiento notable de las NPs de Au simultáneamente a una segregación de la capa de NiO hacia la superficie.

Los espectros de reflectividad medidos en las capas de ZnO y NiO muestran mínimos en la zona del UV asociados a las absorciones excitónicas (ver arriba las energías encontradas) de estos óxidos. Por otra parte, el espesor de las capas (en torno a los 100 nm) nos define un mínimo de reflectividad en torno a los 650 - 700 nm por interferencia destructiva (condición  $d = n\lambda/4$ ,  $d$  es el espesor de la capa).

Los espectros de reflectividad también nos pueden servir para determinar el espesor de capa, si este es desconocido, y/o el índice de refracción, a través de ajustes aproximados utilizando el formalismo de la matriz de transferencia mencionado en el capítulo 1, lo cuál tiene mayor uso en el caso de las capas con NPs de Au, pues su concentración va a cambiar el índice de refracción efectivo de la capa.

La presencia de NPs de Au en las capas de ZnO y NiO se puede identificar claramente con un mínimo acentuado de la reflectividad para la longitud de onda de absorción LSPR en cada caso, además de cambiar índice de refracción efectivo de la capa de ZnO o NiO, efecto que podemos observar por un desplazamiento del mínimo de reflectividad asociado al espesor de la capa por interferencia destructiva.

Las propiedades eléctricas de los óxidos dependen críticamente del estado de oxidación del componente metálico (estequiometría del óxido, de la naturaleza y cantidad de impurezas incorporadas en las capas delgadas). Las vacantes de oxígeno ocupados con los electrones así como intersticiales de zinc son los dos tipos de defectos responsables de la conductividad de

tipo n que exhibe el óxido de zinc puro. La conductividad eléctrica en las capas de  $Al - ZnO$  se debe inicialmente a la contribución de los iones  $Al^{3+}$  en los sitios de sustitución de los iones  $Zn^{2+}$  y los átomos intersticiales, así como vacantes de oxígeno y átomos intersticiales de Zn, siendo el valor máximo de conductividad para  $Al - ZnO$  del orden  $10^{-2} S \cdot cm$ . La conductividad del NiO es del orden  $2,5 * 10^{-4} S \cdot cm$  y no mejora mediante la introducción de aluminio, sino que disminuye un orden de magnitud ( $\approx 10^{-5} S \cdot cm$ ) para el 1 %, lo que es consistente con el carácter p del NiO, esto es, el efecto del Al es el de compensar el semiconductor y, por tanto, disminuir la conductividad. En este sentido, si la concentración de Al se aumenta suficientemente, 14.7 % en volumen, conseguimos incrementar la conductividad hasta  $6,0 \approx 10^{-4} S \cdot cm$ , probablemente invirtiendo el dopado de p a n.

- Se ha conseguido con éxito un método para la preparación simple de capas óxido de zinc (ZnO). El método sol-gel permite depositar por spincoating capas delgadas de este material con un cierto control de espesor. Utilizando este mismo mecanismo se han fabricado también capas de óxido de Níquel (NiO). Las capas de óxido de níquel, al igual que las capas de óxido de zinc crecen con un ordenamiento cristalino, lo anterior ha sido verificado a través de espectroscopía de Rayos X.
- Se ha demostrado que la incorporación de un precursor de Au adecuado conduce a la formación in-situ de nanopartículas en el rango de temperaturas de  $300^{\circ}C - 500^{\circ}C$ . Las NPs de Au se han observado mediante TEM y su tamaño determina en gran medida el espesor de la capa obtenida. Se puede obtener más información sobre las NPs de Au embebidas en ZnO a través de la espectroscopia de absorbancia UV-VIS, pues podemos medir la banda LSPR que es sensible al tamaño de las NPs y al índice de refracción efectivo de las capas.
- Se ha demostrado, a través de las propiedades ópticas de las capas (reflectancia, transmitancia e índice de refracción para capas ZnO) que la matriz de ZnO no se ve alterada con

la presencia de las NPs de Au. Esto es, seguimos observando los picos excitónicos de absorción (y borde de absorción) característicos del material base, el ZnO. En los espectros de XPS, los niveles 4f del oro sólo pueden ser vistos a 500°C, indicando que las partículas migran a la superficie.

- De acuerdo a lo mostrado en los espectros de absorción de las capas *Au – ZnO*, a medida que se incrementa la concentración de oro, la intensidad de absorción plasmónica se incrementa y se produce un desplazamiento al rojo de 542 nm a 570 nm. La banda de absorción plasmónica se produce cuando la energía de los fotones incidente es resonante con la oscilación colectiva de los electrones de la banda de conducción. El espectro de absorción cambia cuando se tienen agregados de partículas y se produce un aumento en la absorbancia de la luz roja. Las interacciones partícula - partícula regulan las propiedades ópticas lineales de las nanopartículas embebidas en matrices o ensambladas en las películas delgadas de una fracción de alto volumen.
- Se han fabricado con éxito capas cristalinas de ZnO formando nanovarillas, éstas han sido observadas a través de microscopía de rayos X e imágenes SEM y TEM. En la fabricación de estas capas se ha demostrado que la longitud de las nanovarillas presentes en la capa depende del tiempo que se deje la capa semilla en una solución crecedora que contiene Hexametilentetramine, importante para el crecimiento alineado de las nanovarillas. Para las capas de ZnO formando nanovarillas se han realizado medidas de absorción UV en el rango visible y se muestra que la absorción de las capas de ZnO mejora ostensiblemente cuando cambia la estructura de la capa.
- Se ha analizado el efecto de incorporar nanopartículas de oro capas de Óxido de Níquel. Al igual que en el caso de las capas de óxido de Zinc, el tamaño de partícula determina en gran medida el espesor de la capa. Se comprobó que el tamaño de partícula modifica la longitud de absorción de la capa; a medida que se incrementaba el tamaño.

- Se estudió la descomposición de Metil Orange (MO) en presencia de capas de  $Au - ZnO$  formando nanopartículas y nanovarillas. En las dos situaciones el ZnO actúa como catalizador y acelera el proceso de degradación del MO. Se mostró que la presencia de nanopartículas metálicas acelera el proceso de degradación, a través de la constante cinética de la reacción que suministra información acerca de la rapidez de la reacción. A partir del análisis de los espectros de absorbancia se evidenció que existe una dependencia de la absorbancia con la concentración de oro en la capa. de partícula la longitud de absorción plasmónica se desplazaba a mayores longitudes de onda.
- Se estudió la descomposición de Metil Orange (MO) en presencia de capas de  $Au - ZnO$  formando nanopartículas y nanovarillas. En las dos situaciones el ZnO actúa como catalizador y acelera el proceso de degradación del MO. Se mostró que la presencia de nanopartículas metálicas acelera el proceso de degradación, a través de la constante cinética de la reacción que suministra información acerca de la rapidez de la reacción. A partir del análisis de los espectros de absorbancia se evidenció que existe una dependencia de la absorbancia con la concentración de oro en la capa.
- Se depositaron pequeñas cantidades de metales nobles en forma de nanopartículas en la superficie de las partículas de un semiconductor para incrementar la fotoactividad. En efecto, la velocidad de fotoxidación de los compuestos orgánicos está generalmente limitada por la velocidad de transferencia de electrones del oxígeno adsorbido en la superficie del semiconductor. Entre más electrones estén disponibles para reducir el oxígeno, más altas serán las velocidades de reacción.
- Las propiedades fotocatalíticas del  $Au - NiO_x$  y de los semiconductores en general dependen de la posición de los niveles energéticos, de la movilidad y el tiempo de vida medio de los electrones y huecos fotogenerados, del coeficiente de absorción de luz y de la naturaleza de la interfase. En una partícula semiconductor inmersa en una solución elec-

trólítica ocurren reacciones de oxidación o reducción simultáneamente, por transferencia de huecos de la banda de valencia y de electrones de la banda de conducción.

## 8.1. Artículos

Resultado del trabajo de la tesis se publicaron dos artículos, relacionados con la síntesis y propiedades ópticas y nanoestructurales del nanocomposite  $Au - ZnO$  y  $Au - ZnO$ . A continuación se adjunta el título y resumen de cada uno.

# Au–ZnO Nanocomposite Films for Plasmonic Photocatalysis

*Diana M. Fragua, Rafael Abargues,\* Pedro J. Rodriguez-Canto,  
Juan Francisco Sanchez-Royo, Said Agouram, and Juan P. Martinez-Pastor\**

Nanocomposites based on plasmonic nanoparticles and metal-oxide semiconductors are emerging as promising materials for conversion of solar energy into chemical energy. In this work, a Au–ZnO nanocomposite film with notably enhanced photocatalytic activity is successfully prepared by a single-step process. Both ZnO and Au nanoparticles are synthesized in situ during baking of the film spin-coated from a solution of  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  and  $\text{HAuCl}_4$ . Furthermore, it is shown that this precursor solution can be formulated as a nanoink for the generation of micropatterns by microplotter printing, opening the way for the miniaturization of devices with enhanced properties for photocatalysis, optoelectronics, and sensing. The study demonstrates that Au–ZnO films exhibit 4.5-fold enhanced photocatalytic properties for the decomposition of methyl orange upon sunlight exposure in comparison with ZnO films. Au nanoparticles improve significantly the photocatalytic activity of ZnO because they act as photosensitizers, absorbing photons at the localized surface plasmon resonance range (500–600 nm) and transferring electrons to the nearby ZnO semiconductor. XPS analysis of the Au–ZnO nanocomposite supports this explanation, indicating strong interactions between Au and ZnO.

Figura 8.1: Primer artículo de la tesis publicado en Advanced Materials Interfaces; sobre la síntesis y propiedades del nanocomposite Au – ZnO, disponible en: <https://doi.org/10.1002/admi.201500156>

# Au-NiO<sub>x</sub> Nanocomposite for hot electron assisted Plasmonic Photocatalysis

View Article Online

DOI: 10.1039/D0TC01507E

Diana Fragua<sup>a</sup>, Jaume Noguera-Gomez<sup>a</sup>, Pedro J. Rodríguez-Cantó<sup>a</sup>, L. M. Valencia<sup>b</sup>,  
M. de la Mata<sup>b</sup>, M. Herrera<sup>b</sup>, S. I. Molina<sup>b</sup>, Rafael Abargues<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>UMDO Instituto de Ciencia de los Materiales- Universidad de Valencia, Catedrático José Beltrán, 2,  
PO Box 22085, 46071, Valencia, España

<sup>b</sup>Departamento de Ciencia de los Materiales e I. M. y Q. I Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz  
Campus Río San Pedro, s/n, 11510 Puerto Real (Cádiz), Spain

[\\*Rafael.Abargues@uv.es](mailto:Rafael.Abargues@uv.es),

Nanocomposites of metal-oxide semiconductors containing Au nanoparticles are emerging multifunctional materials for sunlight-driven highly efficient photocatalysis. Here we report a solution-processed nanocomposite synthesis of Au-NiO<sub>x</sub> nanocomposite films by slot-die coating and plotter printing in a straight-forward in-situ synthesis approach. Our study demonstrated a significantly enhanced photocatalytic decomposition reaction of MO upon exposure of Au-NiO<sub>x</sub> films to a sunlight simulator. The excellent photocatalytic activity is ascribed to the generation of hot carriers after LSPR excitation in Au NPs. Suitable band alignment between valence band of NiO<sub>x</sub> and the fermi level of Au NPs lead to the efficient extraction of the corresponding hot holes by NiO<sub>x</sub> layer. This results in longer lifetime of the generated hot electrons to drive the photodegradation of methyl orange by generating reactive oxygen species (ROS). We found by free radical capture experiments that  $\bullet\text{O}_2^-$  was the major ROS in the photocatalytic reaction

Figura 8.2: Segundo artículo de la tesis publicado en Journal of Materials Chemistry C; sobre la síntesis y propiedades del nanocomposite *Au - NiO*, disponible en: <https://doi.org/10.1039/D0TC01507E>

## 8.2. Participaciones en Eventos y Conferencias

- Conferencia Española de Nanofotónica - CEN. Trabajo presentado. "Nanocomposite based on gold nanoparticles embedded into ZnO films". 01/10/2012. Carmona - España.
- Workshop on Plasmonics / Photonics and Quantum Dots for solar Energy Harvesting. Trabajo presentado. "Au Nanoparticles in ZnO transparent electrodes". 30/11/12. Valencia - España.
- Conferencia: Tecnología Plasmónica. "Au Nanoparticles in ZnO transparent electrodes" Nano2CSF. 21/06/13. Valencia - España.