

Tesis de Maestría en Física



UNIVERSIDAD
DE LA REPUBLICA
URUGUAY



PEDECIBA



ANII

*Caracterización Óptica de Materiales:
Luz Polarizada y Nanoestructuras*

Juan Agustín Badán

Orientador: Dr Ricardo Marotti

*Universidad de la República
Montevideo, Uruguay*

Resumen

Este trabajo de tesis consistió en la caracterización óptica de materiales, la mayoría nanoestructurados, haciendo énfasis en la luz polarizada. Los resultados de dichas caracterizaciones fueron correlacionados con los de caracterizaciones estructurales y morfológicas tales como: Difracción de Rayos X (XRD), Análisis de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

En la primera parte se caracterizaron películas delgadas semiconductoras por medio de transmitancia. Estas fueron películas nanoestructuradas de CdSe y películas de CdO crecidas por deposición electroquímica. Los valores hallados de energía de gap directo de las películas delgadas de CdSe aumentan cuando disminuye el diámetro de los nanocristales. Esto se explica por efectos de confinamiento cuántico. Las películas delgadas de CdO presentan una gran transmitancia llegando a un 90 % en algunos casos. Presentan tres bordes de absorción: uno directo y dos indirectos. El tratamiento térmico cambia drásticamente las propiedades ópticas.

En la segunda parte se estudiaron nanohilos de silicio crecidos por el proceso de Deposición Metálica sin Electrodo (EMD) sobre sustratos de silicio monocristalinos orientados (100) o (111). Los estudios de reflectancia difusa con y sin luz polarizada permiten visualizar los diferentes factores que afectan la muy escasa reflexión de luz en arreglos de nanohilos de silicio. Todas las muestras tienen una reflectancia total menor al sustrato. La reflectancia difusa de las muestras preparadas a partir de un sustrato (111) no depende de la polarización de la luz incidente y puede ser modelada como un ensemble de reflectores difusos. En cambio para las muestras crecidas a partir de un sustrato orientado (100), depende de la polarización y los nanohilos pueden ser considerados como una capa anisotrópica con un índice de refracción dependiente de la polarización de la luz. La dependencia del área debajo del espectro de reflectancia difusa con el ángulo de incidencia da información de la orientación de los nanohilos

En una tercera parte se estudiaron nanoestructuras metálicas: nanohilos de plata preparados en una membrana de policarbonato y nanopartículas de plata crecidas sobre sustratos de silicio (100). Las propiedades ópticas fueron estudiadas principalmente por reflectancia especular de luz polarizada p (paralela al plano de incidencia) y s (perpendicular al plano de incidencia), variando el ángulo de incidencia. Se reconocieron, en los espectros de reflectancia especular para los nanohilos de plata, dos resonancias de plasmon: la longitudinal y la transversal. Las muestras de nanopartículas de plata presentan una reflectancia total mayor que el sustrato salvo las preparadas por electrodeposición. En las muestras se distinguen dos órdenes de magnitud para los tamaños de las nanopartículas. Según la densidad de las mismas se puede apreciar o no un mínimo en la reflectancia especular que corresponde a la resonancia de plasmón. Cuando aparece, este se corre con el ángulo de incidencia y la polarización de la luz. Los corrimientos están influenciados principalmente por la interacción entre las nanopartículas, entre otros factores.

Abstract

This thesis work is about optical characterization of materials, studying the influence of light polarization and nanostructure. The results of optical characterization were correlated with results of structural and morphological characterizations such as X ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X ray Analysis (EDX), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), and Atomic Force Microscopy (AFM).

In the first part of the work, nanostructured CdSe thin films and CdO thin films were studied. These films were prepared electrochemically. The energy of the direct gap of CdSe films increases when the size of nanocrystallite decreases. This behavior is explained by quantum confinements effects. The thin films of CdO show high transmittance; in some samples transmittance reaches 90%. These thin films show three absorption edges: one direct and two indirect. The thermal treatment drastically changes the optical properties.

In the second part, silicon nanowire (SiNW) arrays prepared by Electroless Metal Deposition (EMD) on silicon substrates oriented (100) and (111) were studied. The studies of diffuse reflectance of non polarized or polarized incident light allow knowing the different factors which affects the very small reflection of Si NW arrays. All the samples have smaller total reflection than substrate total reflection. Diffuse reflectance of samples prepared on substrates (111) does not depend on polarization of incidence light and it can be modeled by an ensemble of diffuse reflectors. Whereas diffuse reflectance of samples prepared on substrates (100) depends on polarization of incident light. In these samples, the array of nanowires can be modeled by an anisotropic layer whose refraction index depends on polarization light. The dependence of calculated area below diffuse reflectance spectrum with the angle of incidence, can give information of nanowires orientation.

In the third part metal nanostructures were studied: silver nanowires prepared in a polycarbonate membrane and silver nanoparticles prepared on monocrystalline silicon (100). The optical properties were studied mainly by specular reflectance with polarized light p (parallel to incidence plane) and s (perpendicular to the incidence plane), changing incidence angle. Two plasmon resonances were recognized in the specular reflectance of silver nanowires, the transversal plasmon resonance and longitudinal plasmon resonance. The samples of silver nanoparticles have higher reflectance than substrate reflectance except the samples prepared by electrodeposition. In these samples two different order of magnitude were recognized for nanoparticles sizes. The appearance of a minimum in the specular reflectance, attributed to plasmon resonance, depends on the density of these particles. This minimum shifts when incidence angle and polarization change. The shifts are influenced mainly by interaction between nanoparticles, among others factors.

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi familia por su apoyo constante a lo largo de estos años.

A Ricardo Marotti, por el tiempo dedicado a la orientación de este trabajo. Aquí quiero destacar su voluntad en tratar de entender al estudiante y sus críticas, siempre constructivas, que me motivaron a aprender y mejorar.

A los integrantes del Grupo de Física de Estado Sólido con quienes compartí momentos muy buenos.

A PEDECIBA-Física por permitirme hacer este posgrado.

Al Instituto de Física de Facultad de Ingeniería (IFFI), lugar donde hice el trabajo de tesis.

A la ANII (Agencia Nacional de Investigación e Innovación), a la CSIC (Comisión Sectorial de Investigación Científica) y al IFFI por el apoyo económico.

A Enrique Dalchiele que participó en la preparación de todas las muestras estudiadas en este trabajo y realizó caracterizaciones SEM en la Universidad de Málaga.

A Rodrigo Henríquez y Eduardo Muñoz de la Facultad de Ciencias de la Universidad Católica de Valparaíso que participaron en la preparación de las muestras de películas delgadas de CdO y de CdSe.

A Rocío Romero, Elena Navarrete Astorga, Dietmar Leinen, Francisco Martín y Jose R. Ramos Barrado de la Universidad de Málaga que participaron en la preparación de las muestras de nanohilos de silicio y nanopartículas de plata.

A Antonio Saez, del taller de Mecánica Fina del IFFI por la fabricación de piezas fundamentales para los montajes experimentales.

A Daniel Ariosa por su ayuda en la caracterización mediante difracción de rayos X.

A Alejandro Márquez de la Sección Microscopía de la Facultad de Ciencias (UDELAR) por permitirme realizar medidas de EDX.

A Juan Claudio Benech del IIBCE (Instituto de Investigaciones Biológicas Clemente Estable) por permitirme acceder al microscopio de AFM y a Inés Rauschert (Gdo 1 AFM) con quien trabajé para obtener las imágenes.

A la Comisión de Enseñanza del IFFI que me liberó de las tareas docentes del 1er semestre de 2013 para escribir este documento.

Muchas gracias a todos

Juan Agustín

Índice General

Agradecimientos	3
Índice General.....	4
Capítulo 1: Motivación.....	7
Capítulo 2 Fundamento Teórico.....	14
2.1 Bandas de Energía.....	14
2.2 Semiconductores	16
2.2.1 Banda de conducción: aproximación parabólica.....	16
2.2.2 Banda de valencia: aproximación parabólica.....	16
2.2.3 Semiconductores directos e indirectos.....	17
2.2.3.1 Absorción de luz en semiconductores.....	18
2.2.3.1.1 Absorción directa.....	19
2.2.3.1.1.1 Regla de oro de Fermi.....	21
2.2.3.1.1.2 Reglas de Selección.....	22
2.2.3.1.1.3 Cálculo del coeficiente de absorción.....	23
2.2.3.1.2 Absorción indirecta.....	24
2.2.4 Efecto Moss Burstein.....	25
2.2.5 Ejemplos de Estructuras de Bandas en Cristales Semiconductores.....	26
2.2.6 Efectos de Confinamiento Cuántico.....	30
2.2.6.1 Transiciones Ópticas.....	33
2.3 Teorías de Medio Efectivo.....	38
2.4 Plasmones.....	44
2.4.1 Interacción de luz con partículas metálicas.....	44
2.4.2 Plasmones superficiales: Teoría General.....	47
2.5 Referencias.....	53
Capítulo 3 Estudio de películas semiconductoras.....	55
3.1 Películas delgadas nanoestructuradas de CdSe.....	55

3.1.1 Introducción (CdSe).....	55
3.1.2 Preparación de Muestras: Caracterización Estructural.....	55
3.1.3 Propiedades Ópticas.....	57
3.1.3.1 Montaje Experimental.....	58
3.1.3.2 Resultados.....	58
3.2 Películas delgadas de CdO.....	62
3.2.1 Introducción (CdO).....	62
3.2.2 Preparación de Muestras: Caracterización Estructural.....	62
3.2.3 Propiedades Ópticas.....	64
3.2.3.1 Resultados.....	64
3.3 Conclusiones.....	69
3.4 Referencias.....	70
Capítulo 4: Nanohilos de Silicio.....	73
4.1 Introducción.....	73
4.2 Preparación de Muestras.....	78
4.3 Caracterizaciones Preliminares.....	80
4.4 Estudio de las propiedades ópticas	83
4.4.1 Montaje experimental	83
4.4.2 Resultados.....	85
4.4.2.1 Estudio de la reflectancia difusa con el ángulo de incidencia de luz no polarizada.....	88
4.4.2.2 Estudio de la reflectancia difusa con el ángulo de incidencia de luz. polarizada para las muestras 2 y 6 crecidas sobre un substrato (100).....	92
4.4.2.3 Estudio de la reflectancia difusa con el ángulo de incidencia de luz polarizada para la muestras 5 crecidas sobre un substrato (111).....	100
4.5 Conclusiones.....	102
4.6 Referencias.....	102

Capítulo 5: Nanoestructuras de Plata.....	105
5.1 Introducción.....	105
5.2 Preparación de muestras:caracterización estructural y morfológica.....	106
5.3 Estudio de las Propiedades Ópticas.....	115
5.3.1 Montaje Experimental.....	115
5.3.2 Resultados: Nanohilos de Plata.....	119
5.3.3 Resultados: Nanopartículas de Plata.....	130
5.3.3.1 Resultados de las muestras preparadas por EMD y Electrodeposición.....	132
5.3.3.1.1 Interpretación: Resultados EMD y Electrodeposición.....	136
5.3.3.2 Análisis de las muestras preparadas por spraypirólisis.....	139
5.4 Conclusiones.....	144
5.5 Referencias.....	145
Capítulo 6 Conclusiones y perspectivas.....	148
Capítulo 7 Lista de Publicaciones.....	152
Apéndice 1.....	153
Apéndice2.....	157
Apéndice 3.....	162

Capítulo 1: Motivación

1.1 Materiales para Celdas Fotovoltaicas

La luz del sol emite en un amplio rango de longitudes de onda que pasan por el ultravioleta, visible e infrarrojo. Pero la irradiancia solar es mayor en el rango de longitudes de onda 300 nm-800 nm con un pico en el verde azul como se muestra en la fig. 1.1. Este espectro extraterrestre recuerda al espectro de un cuerpo negro a 5780 K [Nelson, 2009].

Pero una vez que pasa a través de la atmósfera, la luz es absorbida o dispersada por numerosos constituyentes atmosféricos. Por eso el espectro que alcanza la superficie está atenuado y con su forma cambiada. La luz con longitudes de onda menores a 300 nm es filtrada por oxígeno molecular, oxígeno atómico, ozono y nitrógeno. El agua y el anhídrido carbónico (CO_2) absorbe principalmente en el infrarrojo y son responsables de los agujeros espectrales en 900 nm, 1100 nm, 1400 nm y 1900 nm para el agua y en 1800 nm y 2600 nm para el CO_2 . La irradiancia que llega a la superficie varía claramente con las estaciones, con las variaciones diarias de la posición del sol y con las condiciones del cielo. La irradiancia promedio varía desde 100 Wm^{-2} en grandes latitudes hasta más de 300 Wm^{-2} en las zonas más soleadas (áreas desérticas) [Nelson, 2009]

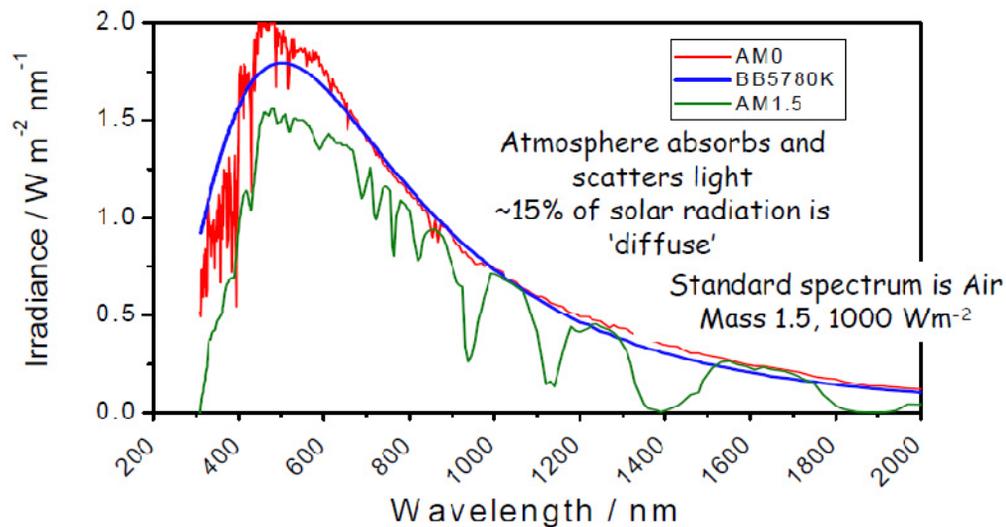


Fig. 1.1: Espectro extraterrestre (rojo, AM0), espectro de cuerpo negro a 5780K (azul), espectro terrestre estándar (verde, AM1.5) [Nelson, 2010]

Para una colección eficiente de energía solar, los colectores o las celdas deben estar orientados directamente hacia el sol. Sin embargo cualquier celda plana en una posición fija está orientada hacia el sol solamente una parte del tiempo. Los sistemas de seguimiento pueden ser una solución pero aumentan el costo. Además una fracción de luz es difusa debido a la dispersión por la atmósfera. Esta fracción es del 15% en promedio [Nelson, 2009], pero es mayor en latitudes grandes y en regiones donde hay

cubrimiento significativo por nubes. Este tipo de luz presenta diferentes retos a la conversión fotovoltaica debido a que como los rayos no son paralelos, estos no pueden ser refractados o concentrados. Los materiales con superficies rugosas son relativamente mejores para la luz difusa que las superficies perfectamente planas y son menos sensibles a los movimientos del sol.

Una buena conversión de energía fotovoltaica requiere una absorción de luz y separación de carga eficiente, así como un transporte de cargas adecuado. Para tener una absorción óptica adecuada, la profundidad óptica del dispositivo debe ser alta para energías mayores que el gap de energía. Además la reflectividad debe ser pequeña y la energía del gap debe estar cerca de la zona donde hay más irradiancia solar. Para conseguir un buen transporte de cargas, los tiempos de vida de los portadores minoritarios (t_n, t_p) y las longitudes de difusión (L_n, L_p) deben ser grandes y las velocidades de recombinación (S_n, S_p) deben ser pequeñas. Esto se logra mejorando la calidad del material con que se fabrica la celda. También deberían existir pocas pérdidas y esto se consigue disminuyendo la resistencia del material. Algunas de estas demandas son contradictorias, por lo que se debe encontrar un balance entre ellas [Nelson, 2009].

El silicio es el material más utilizado en la fabricación de celdas solares debido a sus flexibles características físicas, así como su abundancia en la superficie terrestre y baja toxicidad. El silicio es un elemento del grupo IV que adopta la estructura tetraédrica a presión y temperatura ambiente. Es un semiconductor indirecto. La diferencia de energía entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia es solamente 1.1 eV a temperatura ambiente. Estos puntos ocurren en diferentes valores del momento cristalino por lo que es necesario un fonón además del fotón para excitar un electrón. Esto reduce la absorción óptica comparada con semiconductores de gap directo. Las transiciones ópticas directas ocurren en el silicio en energías fotónicas por encima de 3 eV, no son útiles para aplicaciones fotovoltaicas. El índice de refracción del silicio en el visible está alrededor de 3.4 y la reflectividad es alrededor del 40% [Nelson, 2009].

El material inicial con el cual se fabricaron las celdas solares de silicio es el cuarzo (SiO_2), un mineral muy abundante en la tierra. Sin embargo la fabricación de módulos solares conteniendo wafers de Si de pureza adecuada (para un transporte de cargas eficiente) es una cadena manufacturera compleja y costosa. Además el espesor de los wafers de silicio cristalino utilizados es del orden de 300 μm [Nelson, 2010]. Para abaratar los costos de producción se buscan celdas que se puedan fabricar con menos material y que éste no sea tan puro. Pero para ello hay que incrementar la densidad de flujo de los fotones en la celda solar. Incrementando el flujo de fotones por unidad de volumen, disminuimos la cantidad de material necesaria para coleccionar cierta cantidad de luz. Las formas para llevar a cabo esto son concentración de luz, atrapado de luz y el reciclaje de fotones [Nelson, 2009]. Las técnicas de atrapado de luz consisten en su mayoría en nanoestructuras que permiten aumentar la longitud del camino óptico y disminuir la reflectancia. Por ejemplo podría disminuirse el espesor de la capa de silicio hasta 10 μm [Nelson, 2010]. Entre estas técnicas encontramos el crecimiento de

nanohilos de silicio en la superficie del wafer y el crecimiento de nanopartículas metálicas también en la superficie.

Con los nanohilos de silicio se consigue una variación gradual del índice de refracción disminuyendo la reflectancia. Además aumenta la longitud del camino óptico, aumentando las probabilidades de absorción. Con estas nanoestructuras se ortogonaliza la dirección de absorción que es en la dirección axial con la dirección de colección de cargas que es la radial.

Con las nanopartículas metálicas lo que se busca es dispersar la luz hacia el interior de la celda, aumentando el camino óptico y aumentando la posibilidad de absorción en una celda más fina. Se busca que la longitud de la luz dispersada esté en longitudes de onda donde la irradiancia solar sea mayor. Esta selección en la longitud de onda de la luz dispersada se logra modificando la resonancia de plasmón de las nanopartículas. La resonancia a su vez se puede seleccionar cambiando el metal, modificando la forma, el tamaño y la densidad de las mismas.

Existen otros materiales con los cuales se pueden fabricar celdas solares de películas delgadas. Uno de ellos es el CdSe. Estas películas pueden estar nanoestructuradas, es decir estar formadas por cristales de tamaño nanométrico. Cambiando el tamaño de dichos cristales se puede modificar la energía del gap y por lo tanto seleccionar la zona en la cual se pretende que haya absorción.

Pero para las celdas solares es importante contar con electrodos transparentes. La idea es que los materiales tengan un balance adecuado entre transparencia y movilidad de los portadores de carga. Dos materiales prometedores en este aspecto son las películas delgadas de CdO y los nanohilos de plata. El primero posee una estructura de bandas complicada con gaps directos e indirectos que ameritan su estudio y correlación con los parámetros de fabricación para obtener la mayor transmitancia. En el segundo caso son nanoestructuras metálicas que presentan resonancias de plasmones, por lo tanto es importante conocer donde están esas resonancias para saber en qué zona estas nanoestructuras son transparentes.

1.2 Materiales Nanoestructurados

Cómo se describió anteriormente, la nanoestructuración de los materiales puede ser importante para celdas solares fotovoltaicas. Pero los materiales que presentan estructura a nivel nanométrico (que se pueden llamar materiales nanoestructurados) tienen otras aplicaciones ópticas e interés desde el punto de vista fundamental.

De átomos y moléculas, a componentes bulk y cristalinos, los materiales ópticos están naturalmente estructurados en diferentes escalas. Gracias a los tremendos progresos de la nanotecnología, los materiales ópticos pueden ser estructurados en escalas diferentes.

La interacción de los materiales con ondas luminosas y/o fotones es fuertemente dependiente de la estructura, que puede ser usada para controlar la distribución de los campos de luz y su propagación. Esto permite el desarrollo de una gran cantidad de dispositivos ópticos. La refracción, interferencia, difracción, scattering, anisotropía, absorción, emisión de luz y efectos no lineales son ampliamente utilizados para construir dispositivos fotónicos. En este trabajo se centrará la atención en la interacción lineal y pasiva con materiales que en muchos casos son nanoestructurados.

El propósito general de los componentes fotónicos es controlar el modo en que la luz se distribuye y se propaga, así como su polarización y frecuencia. Por eso en parte de esta tesis se utiliza luz polarizada para las caracterizaciones de estos materiales.

Generalmente, los modelos usados para las propiedades ópticas están basada en la teoría electromagnética, pero cuando las dimensiones del nanocrystal semiconductor son del orden de los nanómetros, los fenómenos cuánticos deben ser considerados. Una estructura limitada a unos pocos nanómetros en las tres dimensiones se denomina punto cuántico (QD). El QD tiene un comportamiento similar al de un átomo con energías de electrón y hueco que toman valores cuasi-discretos. Su espectro de absorción depende de las propiedades del semiconductor usado y del tamaño del QD. Por ejemplo los QDs de CdSe pasan a emitir desde 470nm a 630nm cuando su tamaño cambia de 3 nm a 6.5 nm. En un cristal la energía del gap es modificada debido a la discretización de los niveles de energía electrónicos.

Aparte de las aplicaciones fotovoltaicas existen otras como lasers [Hsing, 2013], detectores [Zhang, 2013], LEDs [Son, 2012] y sensores biológicos [Anderson, 2013].

Consideremos ahora superficies estructuradas. La rugosidad de las superficies genera dispersión de la luz, por más pulida que sea. Pero la superficie puede ser también estructurada artificialmente con un arreglo periódico o aleatorio, para tener propiedades antirreflectoras [Yue, 2013] o controlar la dispersión de la luz.

La interferencia en recubrimientos multicapa ha sido utilizada por muchos años para reducir la reflexión de superficies ópticas o fabricar filtros. Dependiendo de la técnica de deposición utilizada, la micro o nanoestructura de películas delgadas puede ser más o menos compleja. Por ejemplo pueden obtenerse estructuras columnares. En este caso el índice de refracción es generalmente más pequeño que el índice de refracción del material bulk. Esto es debido a que la fracción ocupada por el material bulk, con respecto al volumen total de la capa, es más chico que 1. Este tipo de materiales también exhiben birrefringencia. Esta anisotropía aumenta con el ángulo de incidencia.

Otro tema que se trata en este trabajo son las nanoestructuras que soportan plasmones. Los plasmones son oscilaciones colectivas de electrones libres en una frecuencia dada. Estos pueden ser excitados en partículas metálicas con tamaño nanométrico. Los intereses claves aquí son: a) la habilidad de canalizar la luz en zonas con tamaño más pequeño que la longitud de onda b) potenciar el campo eléctrico óptico en la superficie metálica gracias a la resonancia del plasmón. Esto puede ser usado para aumentar la

absorción en el material circundante. Si muchas nanopartículas están lo suficientemente cerca como para ser acopladas, el campo eléctrico óptico es también incrementado en el medio entre las nanopartículas. La resonancia y su ancho dependen del metal usado, del tamaño, de la forma de la nanopartícula y de las propiedades dieléctricas del medio circundante.

Los plasmones están siendo estudiados en forma intensiva por la comunidad científica internacional y son considerados prometedores. Nanoantenas ópticas basadas en nanoestructuras metálicas aumentan la eficiencia de las interacciones luz-materia. Esto juega un rol clave en las técnicas de potenciamiento tales como: potenciamiento de la absorción infrarroja [D'Andrea, 2013] y potenciamiento de la fluorescencia superficial [Hao, 2013].

La nanoplasmónica está también bajo estudio para fabricar circuitos ópticos [Li, 2013], LEDs [Jiang, 2013], sensores biológicos y bioquímicos [Nusz, 2012]

1.3 Organización de la Tesis

En el capítulo 2 se describe la teoría utilizada en los capítulos siguientes

En el capítulo 3 de este trabajo se estudian películas delgadas compuestas por nanocristales de CdSe. Por su tamaño, estos nanocristales presentan efectos de confinamiento cuántico. También se presenta el estudio de películas delgadas de CdO. El CdO tiene una estructura de bandas complicada con varios gaps indirectos.

En el capítulo 4 se estudian los nanohilos de silicio crecidos a partir de un wafer de silicio monocristalino.

En el capítulo 5 se estudian los nanohilos de plata de distintos diámetros crecidos en membranas de policarbonato y nanopartículas de plata crecidas sobre substratos de silicio cristalino.

Esta tesis también consta de tres apéndices: dos relacionados con los nanohilos de silicio estudiados en el cap. 4 y uno relacionado con las nanopartículas descritas en el cap. 5.

1.4 Referencias (Alfabéticamente)

[Anderson, 2013] Single domain antibody–quantum dot conjugates for ricin detection by both fluoroimmunoassay and surface plasmon resonance; George P. Anderson, Richard H. Glaven, W. Russ Algar, Kimihiro Susumu, Michael H. Stewart, Igor L. Medintz, Ellen R. Goldman; *Analytica Chimica Acta*; Volume 786, 132–138, 2013

[D'Andrea, 2013] Optical Nanoantennas for Multiband Surface-Enhanced Infrared and Raman Spectroscopy; Cristiano D'Andrea, Jörg Bochterle, Andrea Toma, Christian

Huck, Frank Neubrech, Elena Messina, Barbara Fazio, Onofrio M. Maragò, Enzo Di Fabrizio, Marc Lamy de La Chapelle, Pietro G. Gucciardi, and Annemarie Pucci; *ACS Nano*, 2013, 7(4), pp 3522–3531

[Hao, 2013] Surfaced-enhanced cellular fluorescence imaging, Qi Hao, Teng Qiu, Paul K. Chu, *Progress in Surface Science*, 87, 23–45, 2012

[Hsing, 2013] Microdisk cavity laser with InGaAs quantum dots on AlAs/GaAs distributed Bragg reflector; J.Y. Hsing, T.E. Tzeng, M.Y. Kuo, T.S. Lay, M.H. Shih; *Journal of Crystal Growth*, In Press, Corrected Proof

[Jiang, 2013] Resonant absorption and scattering suppression of localized surface plasmons in Ag particles on green LED; Shuang Jiang, Zhe Hu, Zhizhong Chen, Xingxing Fu, Xianzhe Jiang, Qianqian Jiao, Tongjun Yu, and Guoyi Zhang; *Optics Express*, Vol. 21, Issue 10, pp. 12100-12110 (2013)

[Li, 2013] All-fiber hybrid photon-plasmon circuits: integrating nanowire plasmonics with fiber optics; Xiyuan Li, Wei Li, Xin Guo, Jingyi Lou, and Limin Tong; *Optics Express*, Vol. 21, Issue 13, pp. 15698-15705 (2013)

[Nelson, 2009] *The Physics of Solar Cells*; Jenny Nelson; Imperial College Press 2009

[Nelson, 2010] *Physics of Solar Cells*; Jenny Nelson; Winter College of Optics and Energy ICTP 2010

[Nusz, 2012] Individual Plasmonic Nanostructures as Label Free Biosensors; Greg Nusz, Ashutosh Chilkoti; *Nanoplasmonic Sensors Integrated Analytical Systems 2012*, pp 105-126

[Son, 2012] Emissive ZnO–graphene quantum dots for white-light-emitting diodes; Dong Ick Son, Byoung Wook Kwon, Dong Hee Park, Won-Seon Seo, Yeonjin Yi, Basavaraj Angadi, Chang-Lyoul Lee, Won Kook Choi *Nature Nanotechnology* 7, 465–471 (2012)

[Yue, 2013] Antireflective nanostructures fabricated by reactive ion etching method on pyramid-structured silicon surface; Zhihao Yue, Honglie Shen, Ye Jiang; *Applied Surface Science* Volume 271, 15 April 2013, Pages 402–406

[Zhang, 2013] Detection of ethanol and water vapor with silicon quantum dots coupled to an optical fiber; Z.H. Zhang,R. Lockwood, J.G.C. Veinot,A. Meldrum; Sensors and Actuators B: Chemical; Volume 181, May 2013, Pages 523–528

Capítulo 2 Fundamento Teórico

En este capítulo se presentará la teoría necesaria para poder entender este documento. Para entender mejor el capítulo 3, es conveniente leer la sección 2.2 que trata de semiconductores. Para el capítulo 4 además de la 2.2 es necesario la 2.3 que es sobre teorías de medio efectivo. En el caso de la 5 es conveniente leer la 2.3 y la 2.4 que trata sobre la teoría de plasmones.

2.1-Bandas de energía

Para entender las distintas transiciones observadas experimentalmente en los semiconductores es necesario entender la estructura de bandas, que se explicará a continuación.

Cuando un par de átomos se juntan en una molécula, sus orbitales atómicos se combinan para formar pares de orbitales moleculares con energías levemente superiores y levemente inferiores al nivel original. Se dice que los niveles de energía se escinden. Cuando un número muy grande de átomos se juntan en un sólido, cada orbital atómico se escinde en un número muy grande de niveles, con energías que difieren muy poco entre sí. Así forman un continuo o una banda de niveles permitidos. La distribución de energía de las bandas depende de las propiedades electrónicas de los átomos, del enlace entre ellos y de la estructura cristalina. En $T=0K$ existen bandas con algún tipo de ocupación (completo o no) y bandas sin ocupar. Se denomina banda de valencia a la banda de mayor energía entre las que presentan algún tipo de ocupación en $T=0K$. La banda de conducción es la banda sin ocupar en $T=0K$ con menor energía. Si la banda de valencia está parcialmente llena o se superpone en energía con la banda sin ocupar con menor energía, el sólido es un metal. En un metal la disponibilidad de estados vacíos a energías similares hace que los electrones de valencia sean fáciles de ser excitados o dispersados a estados vecinos. Estos electrones pueden rápidamente actuar como transportadores de calor o carga, por lo tanto el sólido es un buen conductor de calor o electricidad. Si la banda de valencia está completamente llena en $T=0$ y separada de la próxima banda por un gap de energía, el sólido es un aislante o un semiconductor. Se requiere una energía equivalente al gap para remover los electrones al nivel sin ocupar más cercano. Estos materiales por lo tanto no conducen calor o electricidad tan fácilmente. Los semiconductores son distinguidos como el grupo de materiales cuyo gap está aproximadamente en el rango de 0.5 eV y 3.5 eV. Los semiconductores tienen una baja conductividad en la oscuridad debido a que solamente un pequeño número de electrones de valencia pueden tener suficiente energía a temperatura ambiente, para ser excitados a través del gap de energía. Esta conductividad intrínseca disminuye cuando se incrementa el gap. Los aislantes tienen una energía del gap muy ancha cuya conductividad es despreciable a temperatura ambiente. Los materiales con una energía del gap menor a 0.5eV tienen una conductividad razonablemente alta y son conocidos como semimetales.

Cuando un sólido forma un cristal regular, las energías de las bandas o las estructuras de las bandas pueden ser predichas exactamente. Para localizar los niveles de energía de un átomo o molécula, se debe resolver la ecuación de Schrodinger. En un sólido se hace lo mismo, excepto de que ahora hay que tener en cuenta un array infinito de potenciales atómicos. En un material cristalino se tiene la ventaja de que los potenciales atómicos tienen la periodicidad de la red. Además la distribución de probabilidad de los electrones también debe ser periódica. No hay una razón física de porqué un electrón debería ocupar un sitio particular en la celda unidad, más que en otra. Debido a que la red es infinita, los electrones deberían formar estados deslocalizados que se extienden a través del cristal, como un electrón en espacio libre. La función de onda que satisface la ecuación de Schrodinger es la función de Bloch. Esta es un producto de una parte periódica $u_{nk}(r)$ que posee la periodicidad de la red y una onda plana. La onda plana modula la función de onda y es análoga a la función de onda de un electrón libre. Cada estado de Bloch es caracterizado por una banda cristalina n y un vector de onda k

$$\psi(k, r) = u_{nk}(r)e^{ik \cdot r} \quad (2.1)$$

Para cada banda n hay un conjunto de soluciones con diferentes k . Además de la simetría de traslación, muchos cristales poseen simetrías puntuales, por ejemplo son invariantes bajo ciertas transformaciones de simetría como rotaciones. Estas simetrías se trasladan al Hamiltoniano y simplifican los cálculos de la estructura de bandas.

Si se tiene una red cristalina directa se obtiene una red recíproca en término de los vectores primitivos de la red recíproca. Estos últimos a su vez se obtienen de vectores primitivos de la red directa

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{(\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3} \quad (2.2)$$

donde i, j, k son una permutación cíclica y $(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3$ es el volumen de la celda primitiva directa. La celda primitiva recíproca se denomina primera zona de Brillouin. Los puntos de alta simetría dentro de la zona de Brillouin son denominados con letras griegas y los puntos en la superficie de la zona de Brillouin con letras romanas.

La energía E se grafica usualmente en función de $|\vec{k}|$ para las dos o tres direcciones más importantes en el cristal. k es variado de 0 a $\frac{\pi}{a}$, a lo largo de la dirección elegida, donde a es el espaciamiento de los planos de átomos en esa dirección. Para la mayoría de los cristales y para $k < 0$ la función $E(k)$ es idéntica a $E(-k)$ debido a que los estados con k positivo y negativo son degenerados. Por lo tanto, toda la información acerca de $E(k)$ está contenida en el rango $0 < k < \frac{\pi}{a}$ y solamente esa sección necesita ser graficada. El punto $k = \frac{\pi}{a}$ se llama el borde de la zona de Brillouin. En esos puntos, el estado de Bloch es una onda estacionaria y el gradiente $E(k)$ se anula. Depende de la simetría de la banda, si la banda alcanza un máximo o un mínimo [Yu, 2010]

Existen varios métodos para calcular la estructuras de bandas, entre ellos encontramos el método de tight binding, método de los pseudopotenciales y método kp [Yu, 2010]

2.2-Semiconductores

2.2.1-Banda de conducción: aproximación parabólica

Para la banda de conducción, el mínimo de la energía $E(k)$ ocurre en $k=0$ o en otro valor de k correspondiente a una dirección importante en el cristal. Cerca de un mínimo de energía en $k=k_{0C}$ es conveniente expandir $E(k)$ en potencias de $(k-k_0)$ y aproximar $E(k)$ por:

$$E(\vec{k}) = E_{C0} + \frac{\hbar^2 |\vec{k} - \vec{k}_{0C}|^2}{2m_e^*} \quad (2.3)$$

donde $E_{C0} = E_C(\vec{k}_0)$, m_e^* es un parámetro con dimensiones de masa, que se le denomina masa efectiva y está definido de la estructura de bandas por:

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_C(k)}{\partial k^2} \quad (2.4)$$

Esta es la aproximación de banda parabólica. La masa efectiva m_e^* es análoga a la masa del electrón libre m_0 , pero difiere de m_0 debido a las diferentes fuerzas experimentadas por el electrón en una red cristalina. m_e^* puede ser más grande o más chica que m_0 . Grandes apartamientos de m_e^* implica que los electrones de conducción son fuertemente influenciados por los potenciales atómicos.

2.2.2 Banda de valencia: aproximación parabólica

En la banda de valencia, se busca una expresión para la energía del hueco cerca del máximo de la banda de valencia. Como el hueco representa la ausencia de un electrón y los electrones prefieren tener la menor energía posible, la situación más estable para un hueco es donde la energía del electrón sea máxima. Para un hueco cerca del máximo de la banda de valencia, en $k=k_{v0}$, la energía puede ser aproximada por:

$$E(k) = E_{V0} - \frac{\hbar^2 |\vec{k} - \vec{k}_{v0}|^2}{2m_h^*} \quad (2.5)$$

donde la masa efectiva de la banda de valencia, m_h^* es definida a través de:

$$\frac{1}{m_h^*} = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_V(k)}{\partial k^2} \quad (2.6)$$

En general, las masas efectivas de electrones y huecos en el mismo semiconductor son diferentes, debido que la curvatura de las bandas de conducción y valencia son diferentes.

La mínima cantidad de energía que permite a un electrón pasar desde la banda de valencia a la banda de conducción es llamada la energía del gap E_g . Si el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia ocurren en el mismo valor de k , un fotón de energía E_g es suficiente para crear un par electrón-hueco. Este tipo de semiconductores se llama semiconductores directos.

2.2.3 Semiconductores directos e indirectos

En este trabajo de tesis se estudian semiconductores directos e indirectos, por lo que es necesario describir cada uno de ellos.

Si el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia ocurren en diferentes valores de k , un fotón con energía E_g no es suficiente por si solo para crear un par electrón hueco. Excitar un electrón desde el máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción causa un cambio en su momento de $\hbar(k_{c0} - k_{v0})$. El momento tiene que ser conservado en el cristal, pero como los fotones tienen un momento que es despreciable frente a cambios significativos dentro de la primera zona de Brillouin, el momento extra debe ser suministrado por algo más. Usualmente es suministrada por un fonón -cuanto de vibración de red- con el momento correcto. El fonón da su momento al electrón en el instante de la absorción del fotón. Por lo tanto energía y momento son conservadas. Este tipo de semiconductores son llamados semiconductores indirectos.

De acuerdo al principio de exclusión de Pauli, cada estado cuántico puede soportar, solamente dos electrones de diferente spin. Cada estado cuántico en un cristal es definido por un único valor de k . Por lo tanto debería haber dos electrones por k . El volumen de un cristal $LxLxL$ puede soportar $(L/2\pi)^3$ diferentes valores de k . y por lo tanto hay $(1/2\pi)^3$ diferentes estados k por unidad de volumen. Incluyendo la degeneración de spin, la densidad de estados electrónicos por unidad de volumen del cristal, es:

$$g(k)d^3k = \frac{2}{(2\pi)^3} d^3k \quad (2.7)$$

Se asume que los niveles electrónicos están suficientemente cerca para que la integral sobre k , sea una buena aproximación de la suma sobre los estados k .

Es en general mucho más útil conocer la densidad de estados (DOS) en términos de energía, más que del vector de onda. Usamos la estructura de bandas $E(k)$ para convertir la integral en k en una integral en E . Si la estructura de bandas es isotrópica alrededor del mínimo y si este está en $k=0$, podemos escribir:

$$g(k)d^3k = g(k)4\pi k^2 dk \quad (2.8)$$

donde

$$g(E)dE = g(k)4\pi k^2 \frac{dk}{dE} dE \quad (2.9)$$

Para obtener k^2 usamos la aproximación de banda parabólica para la energía de un electrón en la banda de conducción.

$$k^2 = \frac{2m_e^*}{\hbar^2} (E - E_{CO}) \quad (2.10)$$

Aquí sin pérdida de generalidad suponemos que $k_{CO} = 0$

Para encontrar la densidad de estados, derivamos (2.10) para encontrar $\frac{dk}{dE}$ y sustituimos en (2.9)

$$g_C(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_{CO})^{1/2} \quad (2.11)$$

En un modo similar, obtenemos la densidad de estados de la banda de valencia:

$$g_V = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_{V0} - E)^{1/2} \quad (2.12)$$

En energías lejanas del principal mínimo o máximo de la banda, otros estados electrónicos en otros puntos de simetría deben ser incluidos, cambiando la expresión (2.11) y (2.12). Donde la aproximación de banda parabólica sea realmente inapropiada, deberíamos usar la forma de la ecuación (2.9)

2.2.3.1 Absorción de luz en semiconductores

Esta sección seguirá la referencia [Sapoval, 1995]. Supongamos un material donde la función dieléctrica $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ es independiente de la posición, es decir es isotrópico. Sobre este incide una onda electromagnética que se propaga a lo largo de la dirección z . El campo eléctrico es:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp \left[-i \left(\omega t - \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon(\omega)} z \right) \right] \quad (2.13)$$

$$\sqrt{\epsilon(\omega)} = \text{Re} \sqrt{\epsilon(\omega)} + i \text{Im} \sqrt{\epsilon(\omega)} \quad (2.14)$$

La ec (2.14) se puede sustituir en la ec (2.13) dando:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp \left(-\frac{\omega}{c} \text{Im} \sqrt{\epsilon(\omega)} z \right) \exp \left[-i \left(\omega t - \frac{\omega}{c} \text{Re} \sqrt{\epsilon(\omega)} z \right) \right] \quad (2.15)$$

con una amplitud que depende de z

$$\vec{E}_0 \exp \left(-\frac{\omega}{c} \text{Im} \sqrt{\epsilon(\omega)} z \right) \quad (2.16)$$

$$\text{y una fase} \left(\omega t - \frac{\omega}{c} \text{Re} \sqrt{\epsilon(\omega)} z \right) \quad (2.17)$$

Calculamos la velocidad de la onda $\frac{dz}{dt} \equiv v_{fase} = \frac{c}{Re\sqrt{\epsilon(\omega)}} = \frac{c}{n(\omega)}$

$n(\omega)$ es el índice de refracción y es la parte real de $\sqrt{\epsilon(\omega)}$

Como generalización uno escribe el índice de refracción complejo:

$$\hat{n}(\omega) = n(\omega) + iK(\omega) \equiv \sqrt{\epsilon(\omega)} \quad (2.18)$$

K es el coeficiente de extinción y es el responsable del amortiguamiento de la onda.

Reescribimos la amplitud como:

$$\vec{E}_0 \exp\left(-\frac{\omega}{c} Kz\right) \quad (2.19)$$

La intensidad I es proporcional al cuadrado del módulo del campo eléctrico, por lo que:

$$I = I(z=0) \exp\left(-2\frac{\omega}{c} Kz\right) \equiv I(z=0) \exp(-\alpha z) \quad (2.20)$$

donde α es el coeficiente de absorción

2.2.3.1.1 Absorción directa

Cuando un semiconductor es irradiado por luz, los electrones pueden ser excitados desde la banda de valencia hacia la banda de conducción por la absorción de fotones cuya energía es mayor que la energía del gap. Describiremos primero el caso más simple, la absorción directa. Posteriormente se describirá el caso indirecto.

Supongamos una onda electromagnética propagándose en un medio. El vector potencial es:

$$\vec{A}(t) = A\vec{a}_0 \cos(\omega t - \vec{K} \cdot \vec{r}) \quad (2.21)$$

donde \vec{a}_0 es un vector ortogonal a \vec{K} , el vector de onda de la luz. En lo que sigue se estudiará la absorción de luz por en una pequeña muestra de área s y espesor dx , normal al flujo luminoso. Bajo esas condiciones, la onda es débilmente atenuada y la amplitud constante A puede ser elegida como real, tomando adecuadamente los orígenes del espacio y del tiempo. Los campos eléctricos y magnéticos tienen la forma:

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = A\omega\vec{a}_0 \sin(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.22)$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} = -\vec{A}(\vec{K} \times \vec{a}_0) \sin(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.23)$$

El flujo de energía está dado por el vector de Poynting

$$\vec{\Pi} = \vec{E} \times \frac{\vec{B}}{\mu_0} \quad (2.24)$$

Promediando sobre un período y usando la relación $\epsilon_0\mu_0c^2 = 1$ obtenemos el flujo de energía

$$\Pi = \frac{1}{2}\epsilon_0\omega^2A^2cn \quad (2.25)$$

donde n es el índice de refracción del medio.

En la presencia del vector potencial, el Hamiltoniano de un electrón es:

$$H = \frac{1}{2m}(\vec{p} + e\vec{A})^2 + V(\vec{r}) \quad (2.26)$$

$$H = H_0 + \frac{e}{2m}(\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2}{2m}A^2 \quad (2.27)$$

El operador H_0 es el hamiltoniano del cristal, cuyas autofunciones son estados de Bloch. Para luz de intensidad suficientemente baja, el último término puede ser despreciado y el segundo término puede ser visto como una perturbación de H_0 pequeña y dependiente del tiempo. Se verifica facilmente que

$$[\vec{p}, \vec{A}(t)] = -i\hbar\nabla \cdot \vec{A}(t) \quad (2.28)$$

Se tiene en cuenta que $\nabla \cdot \vec{A} = 0$. Con eso \vec{p} y \vec{A} conmutan por lo tanto la ecuación puede ser escrita como:

$$H = H_0 + \frac{e}{m}\vec{A} \cdot \vec{p} \quad (2.29)$$

Con esto tenemos un sistema cuántico que sufre una perturbación sinusoidal. El hamiltoniano describiendo la interacción de un electrón con una onda electromagnética viajera tiene la forma

$$H_p(t) = H_p \cos(\omega t - \vec{K} \cdot \vec{r}) \quad (2.30)$$

$$\text{o } H_p(t) = C \exp(i\omega t) + C^+ \exp(-i\omega t) \quad (2.31)$$

$$\text{con } C^+ = \frac{eA}{2m}(\vec{a}_0 \cdot \vec{p})(\exp i\vec{K} \cdot \vec{r}) \quad (2.32)$$

La probabilidad de transición desde un estado inicial $|i\rangle$ a un estado final $|f\rangle$ de más alta energía puede ser escrito como:

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{|\langle f | H_p | i \rangle|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2\left[\left(\frac{\omega_{if} - \omega}{2}\right)t\right]}{(\omega_{if} - \omega)^2} \quad (2.33)$$

$$\text{con } \hbar\omega_{if} = (E_f - E_i)$$

La transición de probabilidad entre dos estados depende sinusoidalmente del tiempo. Esta probabilidad es proporcional al cuadrado del elemento de matriz de la perturbación. Reemplazando H_p por su expresión, se obtiene la siguiente expresión para la probabilidad de transición

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{4|\langle f|C^+|i\rangle|^2 \sin^2\left[\left(\frac{\omega_{if}-\omega}{2}\right)t\right]}{\hbar^2 (\omega_{if}-\omega)^2} \quad (2.34)$$

Para el caso de una excitación óptica de un semiconductor, el estado inicial $|k_v\rangle$ está en la banda de valencia y el estado $|k_c\rangle$ en la banda de conducción

2.2.3.1.1.1 Regla de oro de Fermi

Consideremos la probabilidad, dado un estado inicial $|i\rangle$, de encontrar un electrón en otro estado o en un conjunto de estados finales con energía cerca de E_f . Si $n(E_f)$ es la densidad de esos estados, la probabilidad total de encontrar un electrón en cualquiera de esos estados es:

$$P(t) = \frac{4}{\hbar} \int |\langle f|C^+|i\rangle|^2 n(E_f) \frac{\sin^2\left[\left(\frac{\omega_{if}-\omega}{2}\right)t\right]}{(\omega_{if}-\omega)^2} d\omega_{if} \quad (2.35)$$

En esta integral, la única contribución que no es despreciable es en la región donde ω_{if} está muy cerca de ω , debido al denominador $(\omega_{if} - \omega)^2$. Solamente una banda muy fina del orden de $1/t$ contribuye a la integral. Por lo tanto podemos extender los límites de la integral a $\pm\infty$ y teniendo en cuenta que $n(E_f) = n(E_i + \hbar\omega_{if})$ y que los elementos de matriz son aproximadamente constantes en el intervalo $\frac{\hbar}{t}$, se puede escribir:

$$P(t) = \frac{4}{\hbar} |\langle f|C^+|i\rangle|^2 n(E_f) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2\left[\left(\frac{\omega_{if}-\omega}{2}\right)t\right]}{(\omega_{if}-\omega)^2} d\omega_{if} \quad (2.36)$$

y fijando que $x = \frac{1}{2}(\omega_{if} - \omega)t$

$$P(t) = \frac{1}{\hbar} |\langle f|C^+|i\rangle|^2 n(E_f) 2\pi t \quad (2.37)$$

donde hemos usado el hecho que $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} = \pi$

La probabilidad total de transición de un estado inicial a otro final o a un conjunto final de estados que están muy cerca uno del otro (en energía) es proporcional al tiempo. Por lo tanto definimos una probabilidad de transición W por unidad de tiempo

$$W = \frac{P(t)}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|C^+|i\rangle|^2 n(E_f) \quad (2.38)$$

Esta ecuación es la llamada "regla de oro de Fermi". El hecho de que las contribuciones significativas a la integral vengan de energías tales que $\omega_{if} \approx \omega$ es una expresión de la conservación de la energía para estados que son autoestados del sistema sin perturbar.

Esta conservación es exacta en el límite de perturbaciones débiles y escalas de tiempo grandes. El pico central de tiene una altura de $\frac{t^2}{4}$ y se vuelve más angosto debido a que su ancho decrece con t^{-1} . En ese límite tenemos que:

$$W = \frac{P(t)}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|C^+|i\rangle|^2 \delta(E_F - E_i - \hbar\omega) \quad (2.39)$$

2.2.3.1.1.2 Reglas de selección

Usando la expresión para C^+ y reemplazando $|i\rangle$ y $|f\rangle$ por los correspondientes estados de Bloch, los elementos de la matriz de perturbación son:

$$\frac{eA}{2m} \int \exp(-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}) u_{c,k_f}^*(\vec{r}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) (\vec{a}_0 \cdot \vec{p}) \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) u_{v,k_i}(\vec{r}) d^3r \quad (2.40)$$

donde $u(\vec{r})$ son partes periódicas de las funciones de Bloch, indexadas v para la banda de valencia y c para la banda de conducción. Esta integral es el elemento de matriz del operador periódico $\vec{a}_0 \cdot \vec{p}$ entre dos funciones de Bloch, una caracterizada por $\vec{k}_f - \vec{K}$ y el \vec{k}_i . Los elementos de matriz se anulan salvo que:

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{K} \quad (2.41)$$

Pero el vector de onda de la luz es muy pequeño en la escala de la zona de Brillouin, debido a que la longitud de onda de la luz con $\hbar\omega \sim E_g$ es alrededor de 10^4 veces más grande que la constante de red. Por lo tanto despreciamos \vec{K} y escribimos:

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f \text{ para transiciones permitidas}$$

Las transiciones de este tipo solamente pueden ocurrir cuando vector de onda del electrón después de la excitación es aproximadamente igual al vector de onda después de la excitación. Por esta razón, las transiciones son llamadas verticales o directas.

Para estimar el orden de magnitud de los elementos de matriz hay que tener en cuenta las expresiones de las funciones de Bloch $\psi_{v,k_i} = N^{-1/2} u_{v,k_i}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r})$

donde N es el número de celdas unidades del cristal. Solamente aparecen elementos de matriz con $\vec{k}_i = \vec{k}_f$. Los elementos de matriz de p entre funciones de la banda de conducción y funciones de la banda de valencia son:

$$\frac{1}{N} \int u_{v,k_i}^*(\vec{r}) p u_{c,k_i}(\vec{r}) d^3r = \int u_{v,k_i}^*(\vec{r}) p u_{c,k_i}(\vec{r}) d^3r = \langle p \rangle_{ki} \quad (2.42)$$

Finalmente el elemento de matriz que aparece en la probabilidad de transición es:

$$\langle k_{f,c} | C^+ | k_{i,v} \rangle = \frac{eA}{2m} \vec{a}_0 \langle p \rangle_{ki} \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \quad (2.43)$$

Para simplificar esta notación escribimos:

$$\vec{a}_0 \langle p \rangle_{ki} = p_{ki} \quad (2.44)$$

2.2.3.1.1.3 Calculo del coeficiente de absorción

La probabilidad W_T de absorción del fotón es calculado sumando sobre todos los estados iniciales del solido (estados de la banda de valencia) y todos los posibles estados finales (estados de la banda de conducción)

$$W_T = \sum_{k_f, c} \sum_{k_i, v} \frac{2\pi e^2 A^2}{\hbar 4m^2} p_{ki}^2 \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.45)$$

$$\text{con } E_f - E_c = \frac{\hbar^2 k_{f,c}^2}{2m_e} \quad (2.46)$$

$$E_i - E_v = -\frac{\hbar^2 k_{i,v}^2}{2m_h} \quad (2.47)$$

para una estructura de bandas estándar

Sumando sobre los k_i obtenemos:

$$W_T = \frac{2\pi e^2 A^2}{\hbar 4m^2} \sum_{k_f} p_{k_f}^2 \delta \left[\frac{\hbar^2 k_f^2}{2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) + E_g - \hbar\omega \right] \quad (2.48)$$

Podemos transformar la suma discreta en una integral usando la densidad de estados en el espacio k. Por ejemplo la densidad en el volumen sdx es $sdx/4\pi^3$, por lo tanto:

$$W_T = \frac{2\pi e^2 A^2 s dx}{\hbar 4m^2 4\pi^3} \int d^3 k_f p_{k_f}^2 \delta \left[\frac{\hbar^2 k_f^2}{2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) + E_g - \hbar\omega \right] \quad (2.49)$$

Las funciones periódicas u_v y u_c varían lentamente con k, por lo tanto podemos tomar $p_{k_f}^2$ como independiente de k

$$p_{k_f}^2 = p^2 \quad (2.50)$$

$$\text{Definimos la masa reducida } m_r^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1} \quad (2.51)$$

Fijamos $x = \left(\frac{\hbar^2}{2m_r} \right) k_f^2 + E_g - \hbar\omega$, entonces al integrar

$$W_T = \frac{e^2 A^2 p^2}{8\pi^2 m^2 \hbar} s dx 2\pi \left(\frac{2m_r}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int (\hbar\omega - E_g + x)^{1/2} \delta(x) dx \quad (2.52)$$

$$W_T = \frac{s dx e^2 A^2}{4\pi \hbar^4 m^2} (2m_r)^{3/2} p^2 (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (2.53)$$

El flujo de fotones incidente es $\frac{\Pi}{\hbar\omega}$ por unidad de área. Por definición la fracción de fotones incidentes absorbidos en una distancia dx es:

$$W_T = \alpha \frac{\Pi}{\hbar\omega} s dx \quad (2.54)$$

obteniéndose

$$\alpha = \frac{(2m_r)^{3/2} e^2 p^2}{2\pi\epsilon_0 c n m^2 \hbar^3 \omega} (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (2.55)$$

2.2.3.1.2 Absorción indirecta

Un electrón no puede ser excitado desde el máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción en un semiconductor con gap indirecto, simplemente por absorción de un fotón. Sin embargo, el electrón puede ser excitado simultáneamente con la absorción o la emisión de un fonón. En el primer caso, el estado base es un estado compuesto de un electrón en la banda de valencia más un fonón. El estado final está compuesto de un electrón en la banda de conducción y ningún fonón.

$$|i\rangle = |v, k, \omega_p, k_p\rangle \quad |f\rangle = |c, k', 0\rangle \quad (2.56)$$

donde los fonones tienen energías $E_p = \hbar\omega_p$, con momentos $\hbar k_p$. La conservación de la energía requiere que:

$$E_p = E_c(k') - E_v(k) - \hbar\omega \quad (2.57)$$

La evaluación de los elementos de matriz tiene en cuenta la condición de conservación del momento $k' - k_p - k = 0$. Las transiciones desde el máximo de la banda de valencia hasta el mínimo de la banda de conducción son permitidas si hay disponibilidad de un fonón con momento k_p . La suma de todos los estados iniciales y finales debe involucrar la densidad de probabilidad de los fonones con energía E_p y vector de onda k_p

Estimaremos el coeficiente de absorción para una transición indirecta, con absorción de un fonón. La tasa de transición depende de la disponibilidad de fonones de energía adecuada, de la densidad de estados de valencia ocupados y de los no ocupados en la banda de conducción. De acuerdo a la estadística de Bose Einstein, la probabilidad de encontrar un fonón con energía E_p es: $\frac{1}{e^{E_p/k_B T} - 1}$. Si los elementos de matriz son independientes de la energía, la banda de conducción está vacía inicialmente y la de valencia llena, la tasa de transición sería:

$$r \propto \frac{1}{e^{E_p/k_B T} - 1} \int g_c(E_i + E + E_p) g_v(E_1) dE_1 \quad (2.58)$$

donde la integral puede ser hecha sobre las energías, más que sobre k . Esto se debe a que la distribución de fonones es isotrópica en k . Usando la densidad de estados para las bandas parabólicas, la integral puede ser evaluada para encontrar que:

$$\alpha_{p-} \propto \frac{(E_g - E + E_p)^2}{e^{E_p/k_B T} - 1} \quad (2.59)$$

Un segundo tipo de transición indirecta, donde la absorción de un fotón, causa la generación de un fonón, debe ser incluida. En este caso la tasa de transición es proporcional a la probabilidad de emisión de fonones $\frac{1}{1-e^{-E_p/k_B T}}$ y α varía como

$$\alpha_{p+} \propto \frac{(E_g - E - E_p)^2}{1 - e^{-E_p/k_B T}} \quad (2.60)$$

El coeficiente de absorción neto es la suma de las contribuciones para cada tipo de evento. En energías donde $E - E_g \gg k_B T$, E_p puede ser despreciada en el numerador y el coeficiente de absorción tiene la forma cuadrática:

$$\alpha \propto (E - E_g)^2 \quad (2.61)$$

$\alpha(E)$ es generalmente más pequeño y se levanta de forma más suave del borde de la to banda, que en los materiales de gap directo.

2.2.4 -Efecto Moss Burstein

En algunos semiconductores estudiados, la energía del gap es mayor que la calculada teóricamente. Esto puede ser debido al efecto Moss Burstein, por lo tanto es necesario una descripción del mismo.

En un semiconductor muy dopado, los electrones en exceso de los dadores son excitados por encima de la banda de conducción. Como el principio de Pauli, previene que los estados estén doblemente ocupados y como las transiciones ópticas son verticales, el gap óptico está dado por la diferencia de energía entre estados con el momento de Fermi en las bandas de valencia y de conducción. El bloqueo de las transiciones de baja energía es conocido como el efecto de Moss-Burstein y aumenta el gap óptico en :

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] \quad (2.62)$$

donde k_F es el vector de Fermi, m_e es la masa efectiva de los electrones en la banda de conducción y m_h es la masa efectiva para los huecos en la banda de valencia. Este gap a su vez se contrae debido a la interacción de los portadores de carga y su scattering contra impurezas ionizadas. Consideraremos primero un semiconductor no polar, sus electrones se evitan entre ellos debido a dos razones: los electrones de igual spin se evitan entre ellos por razones estadísticas, mientras que todos los electrones (independientemente de su spin) se evitan entre ellos debido a la repulsión de Coulomb. Efectivamente cada electrón está rodeado por un hueco que baja la energía del electrón, por ejemplo la banda de conducción baja. Además la densidad electrónica se puede relajar alrededor de las impurezas causando una disminución de la energía del electrón y un corrimiento hacia abajo de la banda de conducción. Este último corrimiento no es rígido debido a que la interacción puede dar una estructura de bandas distorsionada tal como aparece en la fig. 2.1 .

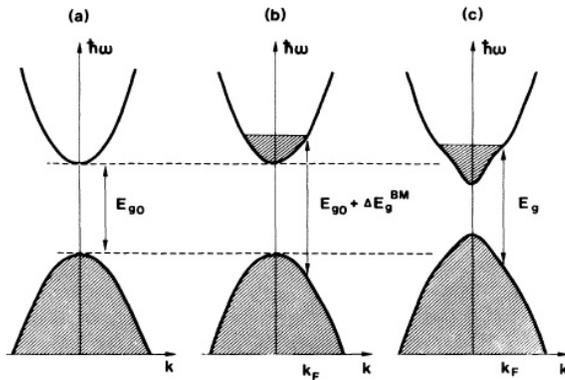


Fig. 2.1: a) Estructura de bandas con bandas de conducción y de valencia parabólicas b) un alto dopaje tiene como resultado el bloqueo de los estados más bajos de la banda de conducción por lo tanto el gap aumenta debido al efecto de Moss Burstein c) representación de una estructura de bandas perturbada debido a la interacción de muchos cuerpos

La banda de valencia también se corre por el siguiente argumento: los experimentos que miden los corrimientos del gap involucran un hueco en la banda de valencia y un electrón en la banda de conducción. En los experimentos de absorción se crean pares electrón-hueco y en experimentos de luminiscencia se aniquilan pares electrón hueco. El hueco es atraído por los electrones de los donadores y al ser rodeados por estos bajan su energía. A su vez el hueco es repelido por los iones donadores lo que hace bajar aún más su energía. Por lo tanto aún es necesaria menos energía para crear un par electrón hueco. En otras palabras, la banda de valencia se corre hacia arriba en energía. En un semiconductor polar, hay un desplazamiento de la carga desde una especie atómica a otra y por lo tanto los átomos quedan cargados. Una partícula cargada en movimiento causa un desplazamiento de la polarización que sigue a la partícula en el cristal. Un electrón atrae los átomos positivamente cargados y repele los negativos. Efectivamente un electrón es rodeado por una nube de carga positiva y los huecos de la banda de valencia son rodeados por nubes de carga negativa. Los desplazamientos de la polarización modifican los corrimientos de energía debido a la interacción de muchos cuerpos

2.2.5 Ejemplos de estructuras de bandas de semiconductores

Las bandas de energía que nos interesa estudiar en este trabajo son las del óxido de cadmio, seleniuro de cadmio y silicio. Primero analizaremos la estructura de bandas del Si que es la más conocida (ver fig. 2.2). El silicio es un semiconductor con gap indirecto, debido a que el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia no están en el mismo k . La energía del gap fue obtenida de la transición entre el mínimo de la banda de conducción y $\Gamma_{25'}$. A 300K es 1.09 eV, a 0K es 1.14eV. En la figura 2.3 se aprecian gráficas de distintas medidas de reflectancia y transmitancia para el silicio. Esta figura fue obtenida de [Wakaki, 2007]. R1 significa reflectancia con incidencia normal. Los picos que aparecen allí corresponden con transiciones que aparecen en la estructura de bandas y se muestran en la Tabla 2.1

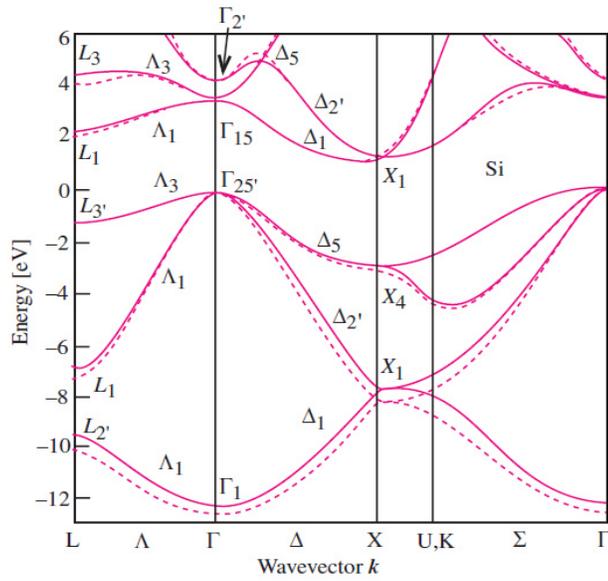


Fig. 2.2: Estructura de bandas del silicio [Yu, 2010]

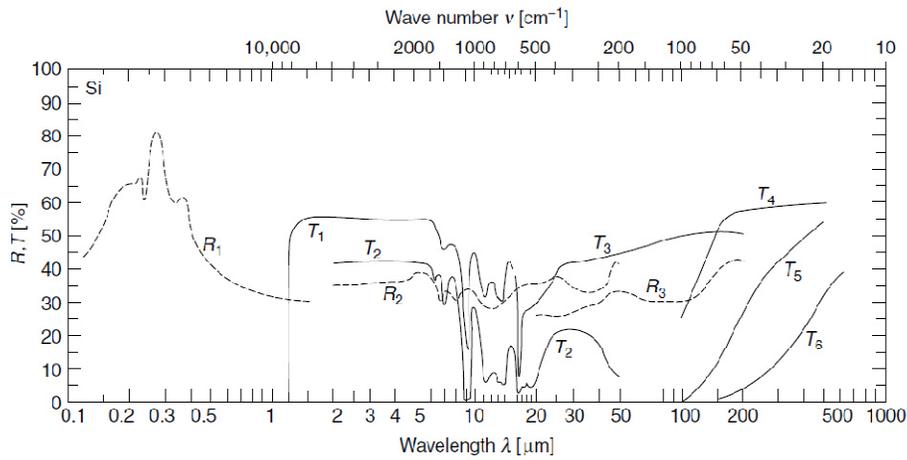


Fig. 2.3: Reflectancia y transmitancia de silicio

Posición del pico (eV)	Transición
3.6	$\Gamma_{25'}-\Gamma_{2'}$
3.43	$\Gamma_{25'}-\Gamma_{15}$
3.7	$\Lambda_3-\Lambda_1$
5.5	$L_{3'}-L_3$
4.4	X_4-X_{1C}

Tabla 2.1 : Asignación de los picos de la reflectancia R_1

Se describirá a continuación en forma breve, la estructura de bandas de CdO obtenidas por [Dixit, 2013]. La estructura del óxido de cadmio (CdO) ha sido investigada en numerosas ocasiones con la ayuda de la teoría de la densidad funcional (DFT). El CdO presenta una fuerte hibridación p-d entre los estados de catión d y los estados de anión p. La hibridación p-d empuja el máximo de la banda de valencia hacia arriba y todos los cálculos hechos con la densidad funcional predicen que el CdO es un semimetal debido a que el máximo de la banda de valencia cruza el nivel de Fermi. El CdO cristaliza en una estructura centrada en las caras y los átomos de Cd están coordinados octaédricamente con los oxígenos. Para determinar el gap de energía uno debería calcular la estructura de bandas completa debido a que el máximo de la banda de valencia ocurre en la dirección Γ -L y el mínimo de la banda de conducción en el punto Γ . Una evaluación exacta de la estructura de bandas por el método GW para un gran número de puntos k, que constituyen las diferentes direcciones de simetría en la zona de Brillouin puede ser una enorme tarea computacional comparada con el cálculo de DFT. Por lo tanto para reducir ese esfuerzo computacional, se hace uso de las funciones de Wannier maximalmente localizadas (MLWF's). Las MLWF's ofrece un método adecuado para la interpolación de la estructura de bandas DFT usando LDA (local density approximation) y bandas GW en una grilla de puntos k en la zona irreducible de Brillouin, resultando en un esfuerzo computacional mucho menor.

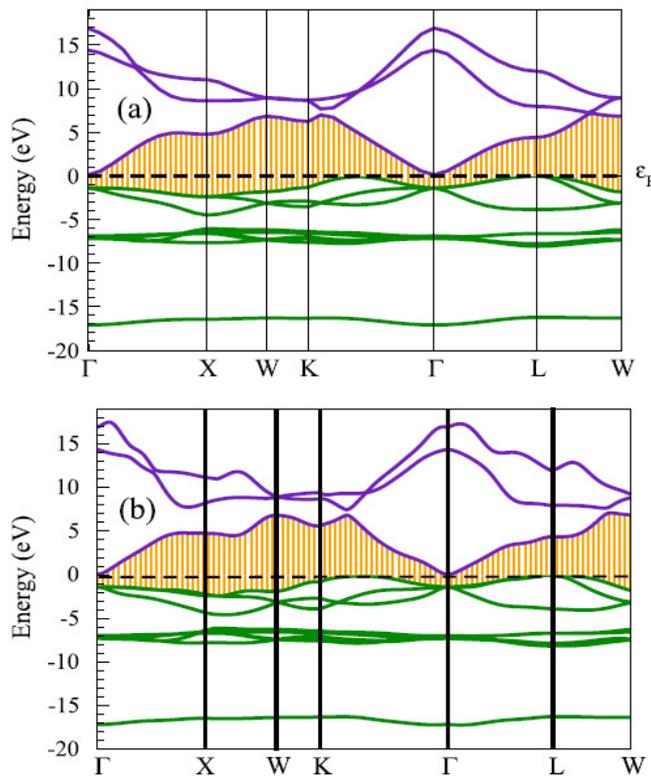


Fig. 2.4: a) banda LDA (local density approximation) b) estructura de bandas LDA interpoladas con funciones deWannier (usando una grilla Monkhorst Pack 4x4x4) de CdO [Dixit, 2013]

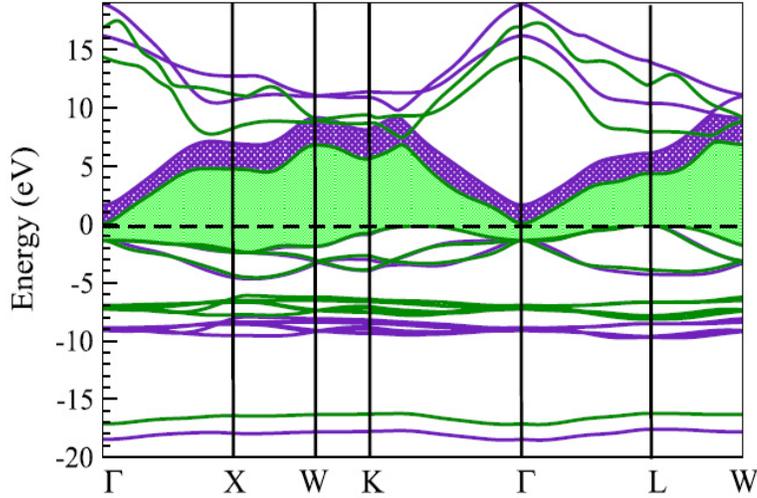


Fig. 2.5: LDA interpoladas con funciones de Wannier (verde). GW interpoladas con funciones de Wannier (violeta) [Dixit, 2013]

Las dispersiones de las bandas para LDA (local density approximation) y GW son similares para las bandas superiores de la banda de valencia. Los niveles de energía Cd d, sin embargo, se corren hacia abajo y se posicionan en -9eV en la estructura de bandas GW. Estos niveles muestran un gran acuerdo con los valores experimentales de -8.8 eV . Las dispersiones en la banda de conducción en las estructura de bandas GW y LDA son diferentes cuantitativamente en puntos de alta simetría como X y L. El gap indirecto obtenido usando la estructura de bandas GW interpoladas de Wannier es de 1.68 . El gap directo en Γ es 2.88eV . Por más detalle de estos cálculos fijarse en [Dixit, 2013]

	LDA	GW
E_g (indirecto)	0.13	1.68
E_g (directo)	1.47	2.88
E_d	~ -7	~ -9
m_e^* (Γ -X)	0.22	0.22

Tabla 2.2: Energías del gap con interpolaciones de Wannier, energías de los estados Cd d, masas en unidades de masa electrónica m_e

Otro semiconductor que se estudia en este trabajo es el CdSe. El mismo tiene una estructura wurzite y es directo. En la figura 2.6 aparece la estructura de bandas del CdSe y CdTe obtenidas por [Ribeiro, 2012]. Los cálculos de la estructura de bandas se basaron DFT con la aproximación de la densidad local (LDA) de Perdew y Zunger. Para la descripción de la interacción entre electrones y núcleos se ha usado los pseudo potenciales Para cuantificar los desdoblamiento en el máximo de la banda de valencia, se incluyó el acoplamiento spin-orbita. Para mejorar subestimación del gap de la LDA, [Ribeiro, 2012] ha implementado el método LDA $1/2$. La idea es agregar al potencial cristalino un potencial atómico de auto energía, V_S , definido como la diferencia entre el potencial atómico de Kohn Sham y el de medio ion, $V_S(r)=V(0,r)-V(1/2,r)$. El primer índice en el potencial V se refiere al número de ocupación, r es el radio en unidades

atómicas. Los cálculos del gap directo del CdSe wurzite sin acoplamiento SO es 1.77 eV. La inclusión del acoplamiento SO reduce la energía del gap a 1.66eV.

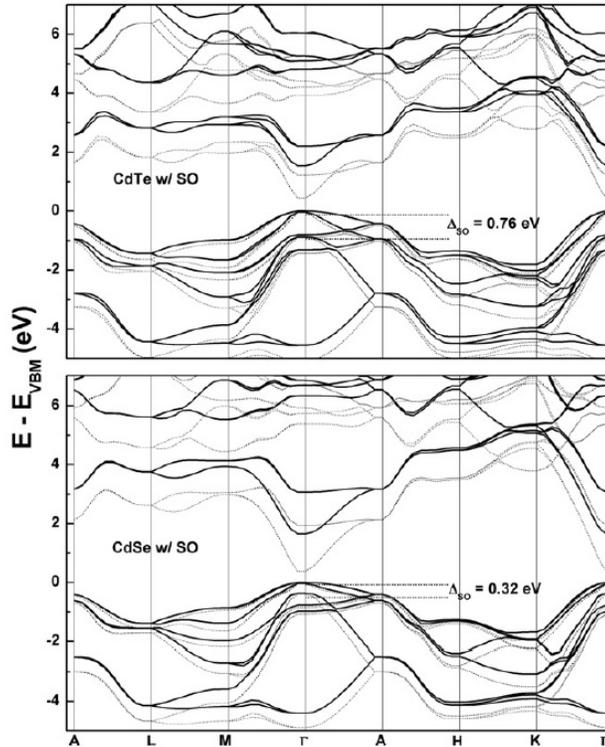


Fig. 2.6: Estructura de bandas LDA 1/2 (sólido) y LDA (punteado) para CdTe bulk wurzite (arriba) y CdSe (abajo). Ambas considerando el acoplamiento spin orbita [Ribeiro, 2012]

	LDA	LDA 1/2
E_g	0.50	1.77
$E_g(\text{SO})$	0.38	1.66

Tabla 2.3: Energías del gap para el CdSe sin y con el acoplamiento spin órbita

Por más detalle de dichos cálculos fijarse en [Ribeiro, 2012]

2.2.6 Efectos de Confinamiento Cuántico

Esta sección sigue las referencias [Yu, 2010] y [Banyai, 1993]. Hasta aquí hemos trabajado con cristales infinitos. Supongamos ahora que el cristal es finito y que ahora hay dos barreras infinitas separadas por una distancia L_z , que reflejan las ondas de Bloch a lo largo de la dirección z , por ejemplo. Se dice que estas ondas están espacialmente

confinadas. Para una partícula con masa efectiva m^* confinada en un cristal con barreras impenetrables en la dirección z, los vectores de onda k_z de las ondas de Bloch están dados por $k_{zn} = \frac{2\pi}{\lambda_n} = \frac{n\pi}{L}$, $n = 1, 2, 3$. La energía del estado base se incrementa con respecto al caso no confinado en

$$\Delta E = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*}\right)\left(\frac{\pi^2}{L^2}\right) \quad (2.63)$$

Este incremento en la energía es llamado energía de confinamiento. Cuando una partícula es confinada en una distancia L en el espacio (por ejemplo: a lo largo de la dirección z), la incertidumbre en la componente z de su momento se incrementa por un monto del orden de $\frac{\hbar}{L}$. A este efecto se le denomina confinamiento cuántico.

Los efectos de confinamiento en puntos cuánticos (QD) se observan cuando el radio del QD es del orden o más chico que el radio de Bohr del excitón:

$$a_B = \frac{\epsilon_1 \hbar^2}{m_r e^2} \quad (2.64)$$

$$\text{Donde } m_r = \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right) \quad (2.65)$$

Usaremos en lo que sigue la aproximación de masa efectiva para los portadores en un punto cuántico. Estas aproximaciones implican que los puntos tienen dimensiones lineales que exceden substancialmente la constante de red de los semiconductores bulk.

Supongamos la ecuación de Schrodinger estacionaria para el movimiento de una partícula en un potencial cuadrado.

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r)\right\}\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.66)$$

Se asume que la energía potencial se anula dentro de una región finita y toma el valor positivo U_0 afuera de esa región. El problema más simple de este tipo es el sistema unidimensional que permite el movimiento de la partícula a lo largo del eje x en un potencial

$$U(x) = \begin{cases} 0 & |x| < a \\ U_0 & |x| > a \end{cases} \quad (2.67)$$

donde asumimos que $U_0 > 0$

Las soluciones a esta ecuación son autoestados pares e impares. Las autofunciones de estos estados pueden ser escritas como:

$$\psi_k^+(x) = \frac{1}{\sqrt{a + \frac{1}{\kappa}}} \begin{cases} \cos(kx) & x < a \\ \cos(ka)e^{\kappa(a-x)} & x > a \end{cases} \quad (2.68)$$

para las soluciones pares y

$$\psi_k^+(x) = \frac{1}{\sqrt{a+\frac{1}{\kappa}}} \begin{cases} \sin(kx) & x < a \\ \sin(ka)e^{\kappa(a-x)} & x > a \end{cases} \quad (2.69)$$

para las soluciones impares. Pares e impares están definidas con respecto al origen. En una dimensión, las energías de los estados ligados

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 < U_0 \quad (2.70)$$

están dados por las soluciones de las ecuaciones trascendentales

$$tg(\kappa a) = \frac{\sqrt{k_0^2 - k^2}}{k} \text{ para los estados pares y } ctg\left(\frac{\kappa a}{2}\right) = -\frac{\sqrt{k_0^2 - k^2}}{k} \text{ para los estados impares. Los parámetros } k_0 \text{ y } \kappa \text{ están definidos como } U_0 = \frac{\hbar^2}{2m} k_0^2 \text{ y } \kappa^2 = k_0^2 - k^2$$

Para pozos infinitos $U_0 \rightarrow \infty$ las funciones de onda se anulan fuera del pozo. Las autofunciones dentro del son:

$$\psi_k^+(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos(kx) \text{ para los pares y } \psi_k^-(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin(kx) \text{ para los impares. Los correspondientes autovalores de energía son:}$$

$$k = \frac{(2n+1)\pi}{2a} \quad (n = 0,1,2, \dots) \text{ y } k = \frac{n\pi}{a} \quad (n = 1,2,3, \dots) \quad (2.71)$$

Para un pozo infinito, uno puede construir la solución para un problema en tres dimensiones. Sin embargo esto falla para pozos finitos. El único potencial en tres dimensiones con profundidad finita en que la separación de variables es posible, es el potencial esférico.

$$U(r) = \begin{cases} 0 & r < R \\ U_0 & r > R \end{cases} \quad (2.72)$$

Considerando la conservación del momento angular uno puede reducir el problema tridimensional a un problema de autovalores uni-dimensional. Las autofunciones pueden ser escritas como:

$$\psi_{l,m,k}(r) = \phi_{l,m,n}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.73)$$

donde $Y_{lm}(\theta, \phi)$ son los armónicos esféricos y los números cuánticos están restringidos a los valores $n=1,2,3, l = 0,1,2, \dots, m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

La parte radial de la función de onda satisface la ecuación radial de Schrodinger

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r \phi_{l,m,n}(r)] + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right] \phi_{l,m,n}(r) = 0 \text{ para } r < R \quad (2.74-a)$$

$$y - \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r \phi_{l,m,n}(r)] + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + \kappa^2 \right] \phi_{l,m,n}(r) = 0 \text{ para } r > R \quad (2.74-b)$$

Las soluciones que son regulares en el origen y en el infinito están dadas por las funciones esféricas de Bessel $j_l(kr)$ y $h_l(kr)$. Los autovalores de energía o los valores permitidos de k están determinados por la continuidad de las derivadas logarítmicas de esas funciones. Las funciones de onda para el caso de un pozo infinito son:

$$\phi_{l,m,k}(r) = \sqrt{\frac{2}{R^3}} \frac{j_l(kr)}{j_{l+1}(kR)} \quad (2.75)$$

Los autovalores de energía están determinados de los ceros de las funciones de Bessel esféricas de primer orden $j_l(k_{n,l}) = 0$ y $k = \kappa_{n,l}/R$

La función de Bessel $l = 0$ es: $j_0(r) = \frac{\sin(r)}{r}$ y sus raíces son: $\kappa_{n,0} = n\pi$ ($n=1,2,3,\dots$)

La función de Bessel $l = 1$ es: $j_1(r) = \frac{\sin(r)}{r^2} - \frac{\cos(r)}{r}$ y sus raíces son soluciones de la ecuación trascendental: $tg(\kappa_{n,1}) = \kappa_{n,1}$

El comportamiento asintótico de las funciones esféricas de Bessel está dado por

$j_l(r) \simeq \frac{\sin(r - \frac{l\pi}{2})}{r}$, ($r \rightarrow \infty$). Consecuentemente las raíces asintóticas de j_l para un l fijo son equidistantes en un múltiplo de π

2.2.6.1 Transiciones ópticas

En esta parte se discutirán las transiciones ópticas en puntos cuánticos (QD). Asumiremos un semiconductor simple con bandas parabólicas, isotrópicas, directas y que solo tienen degeneración de spin. Usaremos la aproximación de masa efectiva para los portadores en el QD. Los huecos tienen una masa efectiva m_h y los electrones m_e . También se aproximará la diferencia de los gaps de energía de un QD semiconductor y el entorno como una barrera infinita. Por lo tanto, el movimiento de los electrones y los huecos están confinados dentro del QD.

Discutiremos aquí el caso ideal de QD esféricos con radio R . Para un pozo de potencial esférico la energía de una partícula cuántica toma valores discretos y se escala con el cuadrado del inverso del radio.

$$E_{e,nlm} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\kappa_{n,l}}{R} \right)^2 \quad (2.76-a)$$

$$E_{h,nlm} = \frac{\hbar^2}{2m_h} \left(\frac{\kappa_{n,l}}{R} \right)^2 \quad (2.76-b)$$

donde E_g es la energía del gap del respectivo semiconductor bulk. De estas ecuaciones vemos que el estado confinado menos energético de un único par electrón hueco tiene su energía incrementada con respecto al gap del semiconductor por:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m_r} \left(\frac{\pi}{R}\right)^2 \quad (2.77)$$

donde m_r es la masa electrón-hueco reducida:

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (2.78)$$

Ahora introduciremos dos escalares importantes:

la energía del exciton de Rydberg

$$E_R = \frac{\hbar^2}{2m_r a_B^2} \quad (2.79)$$

y el radio de Bohr del excitón

$$a_B = \frac{\epsilon_1 \hbar^2}{m_r e^2} \quad (2.80)$$

y ϵ_1 es la constante dieléctrica del material semiconductor. En términos de esas cantidades los corrimientos de energía pueden ser escritos como:

$$\Delta E = E_R \left(\frac{\pi a_B}{R}\right)^2 \quad (2.81)$$

Esta ecuación muestra que para pequeños puntos cuánticos ($R \ll a_B$) el confinamiento induce un corrimiento de energía que es grande en comparación con la energía de enlace del excitón. Si se usó la energía de enlace del exciton cómo una medida de la importancia de los efectos Coulombianos, podemos argumentar que los grandes corrimientos de energía para QD pequeños sugieren ignorar las interacciones de Coulomb. Pero esto es una aproximación peligrosa debido a que ignora una parte importante de la física de QD.

Se estudiará el problema con más detalle. La energía del gap de un semiconductor es por definición la energía necesaria para crear un electrón(e^-) y un hueco(h^+), en reposo con respecto a la red y suficientemente lejos entre sí como para despreciar la interacción de Coulomb.

Si un portador se acerca al otro, puede formar un estado ligado (exciton de Wannier), descrito aproximadamente por el hamiltoniano hidrogenoide:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{\epsilon_1 |r_e - r_h|} \quad (2.82)$$

con una energía levemente inferior a la energía de gap si $E_{V0} = 0$. Aquí m_e (m_h) es la masa efectiva del electrón (hueco) y ϵ_1 es la constante dieléctrica del semiconductor. Usualmente las masas efectivas de dos cargas son solamente una pequeña fracción de la masa del electrón. Las constantes dieléctricas en semiconductores inorgánicos están en

el rango de 5-12, implicando que el apantallamiento es grande. Esta combinación de pequeñas masas y atracciones débiles causa que la función de onda del excitón se extienda sobre una región grande. Por ejemplo el exciton más bajo 1S de CdS tiene un diámetro de 60Å en el sistema de coordenadas del centro de masas.

En términos de la analogía del átomo de hidrógeno, la energía del gap es el límite de ionización de los estados ligados electrón-hueco hidrogenoides en el caso de que $E_{V0} = 0$. La absorción de fotones en energías altas crea electrones libres y huecos con exceso de energía dentro del semiconductor.

Aquí vamos a considerar cristales suficientemente pequeños para que este esquema de niveles de energía bulk no sea válido. El tamaño del exciton 1S proveerá una medida intrínseca natural, de la dimensión lineal en que los efectos de tamaño del cristalito crean una situación diferente. Cuando el cristal se acerca a este tamaño, las interacciones de los electrones y los huecos con la superficie dominan la dinámica. En este límite el esquema de niveles de energía puede depender del tamaño de los cristales, así como de la naturaleza del material. Habrá una serie de estados ligados discretos acercándose al límite de ionización correspondiente a un cristal cargado positivamente y un electrón libre en el vacío. El cristal no es suficientemente grande como para que se forme el gap de energía, con electrones con funciones de Bloch y autoestados de huecos en los bordes de las bandas.

Se describirá ahora los cálculos del modelo que permite identificar los principales fenómenos eléctricos que ocurren en estos cristales. Los cálculos son similares a los cálculos de perturbaciones sin parámetros ajustables. Se desprecian posibles complicaciones del problema, tales como reagrupamiento de la red. El modelo trata la transformación de los estados bulk en el límite de tamaños pequeños, donde no consideramos estados superficiales posibles. Se trabajará en el mismo nivel de aproximación que el involucrado en el análisis de los estados excitados ligados bulk, vía el hamiltoneano de Wannier.

El hecho de que la interacción de Coulomb esté apantallada tiene interesantes consecuencias en pequeños cristales. En estos las energías cinéticas de los electrones y huecos son de decenas de electron-volts. En estas frecuencias ($\sim 5 \times 10^{13} \text{ Hz}$) la respuesta del material resulta principalmente de la polarización de los electrones de los core atómicos. Asumimos que esa polarización, en respuesta a la carga móvil, es instantánea. Por lo tanto parece físicamente válido construir una energía potencial para la ecuación de Schrodinger considerando la electrostática clásica. El potencial puede involucrar las cargas de polarización en la superficie del cristal.

Una esfera de radio R y constante dieléctrica ϵ_2 está rodeada por un medio de constante dieléctrica ϵ_1 . Dos cargas de magnitud e están en las posiciones \vec{S}_1 y \vec{S}_2 dentro de la esfera. El trabajo necesario $V(\vec{S}_1, \vec{S}_2)$ para ensamblar esta distribución de carga es:

$$V(\vec{S}_1, \vec{S}_2) = \mp \frac{e^2}{\epsilon_2 |\vec{S}_1 - \vec{S}_2|} + P(\vec{S}_1) + P(\vec{S}_2) \mp P_M(\vec{S}_1, \vec{S}_2) \quad (2.83)$$

P es definido como:

$$P(\vec{S}) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \left[\frac{S}{R} \right]^{2n} \frac{e^2}{2R} \quad (2.84)$$

donde $\alpha_n = \frac{(\epsilon-1)(n+1)}{[\epsilon_2(\epsilon n+n+1)]}$ con $\epsilon = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$

$$P_M(\vec{S}_1, \vec{S}_2) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \frac{e^2 S_1^n S_2^n}{R^{2n+1}} P_n(\cos\theta) \quad (2.85)$$

donde θ es el ángulo entre \vec{S}_1 y \vec{S}_2 y P_n es el polinomio de Legendre de orden n.

Si dos cargas tienen signos opuestos, permanece el signo - en el potencial, sino permanece el signo +.

En el límite de estado localizado, en una gran esfera $R \gg S_1$ y S_2 tenemos que

$$V \rightarrow \frac{e^2}{\epsilon_2 |\vec{S}_1 - \vec{S}_2|} \quad (2.86)$$

Hemos eliminado de V los términos independientes de R que representan matemáticamente las energías de polarización infinitas que clásicamente existen cerca de las cargas puntuales. Si $\epsilon_2 > \epsilon_1$, después $P(\vec{S})$ es un término positivo incrementándose cuando R disminuye. $P(\vec{S})$ describe una fuerza radial relativamente debil proveniente de un campo eléctrico, que empuja la carga a $\vec{S} = 0$, el punto de más alta estabilización dieléctrica.

$P_M(\vec{S}_1, \vec{S}_2)$ es un término de polarización mutua que puede ser pensado como la interacción de una carga con la carga de polarización superficial creada por la otra carga. P_M depende de la posición absoluta de \vec{S}_1 y \vec{S}_2 , así como la separación $|\vec{S}_1 - \vec{S}_2|$

En el límite de las funciones S para los electrones y los huecos, ocurren simplificaciones en los tres términos de polarización de la energía. Los elementos de matriz de todos los términos P_M para $n \geq 1$ son cero. El término $n=0$ de P_M es $\frac{(\epsilon-1)e^2}{\epsilon_2 R}$ y es independiente de la función de onda S. Si las dos cargas tienen signo opuesto, como en el caso del electrón y el hueco, este término $n=0$ se cancela con los otros dos términos $P(\vec{S}_1)$ y $P(\vec{S}_2)$. La energía potencial se reduce a:

$$V_0(\vec{S}_1, \vec{S}_2) = \frac{-e^2}{\epsilon_2 |\vec{S}_1 - \vec{S}_2|} + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \frac{(S_1^{2n} + S_2^{2n}) e^2}{R^{2n+1} 2} \quad (2.87)$$

donde el subíndice 0 indica que la esfera tiene carga neta cero. V_0 es la energía potencial apropiada al modelar los estados excitados del cristal. Si dos cargas tienen el mismo signo, el potencial apropiado V_2 es:

$$V_2 = + \frac{e^2}{\epsilon_2 |\vec{S}_1 - \vec{S}_2|} + \frac{2(\epsilon - 1)e^2}{\epsilon_2 R} + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \frac{(S_1^{2n} + S_2^{2n}) e^2}{R^{2n+1}} \frac{1}{2} \quad (2.88)$$

Este es el potencial para pequeños cristales con dos electrones en la banda de conducción y dos huecos en la banda de valencia.

La ecuación de Schrodinger para los estados excitados del cristal pueden ser escritos como:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + \frac{-\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 + V_0(\vec{S}_e, \vec{S}_h) \right] \Phi(\vec{S}_e, \vec{S}_h) = E \Phi(\vec{S}_e, \vec{S}_h) \quad (2.89)$$

Consideramos V_0 infinito fuera de la esfera. Este Hamiltoniano se vuelve el hamiltoniano de Wannier en el límite de R tendiendo a infinito. La energía E calculada es relativa al gap bulk como son las energías de Wannier. Esta formulación es apropiada para materiales con gap directo, en que el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción están uno arriba del otro en el espacio k .

En R grandes, la función de onda Φ puede ser algo intermedio entre la forma hidrogenoide y la forma influenciada por el confinamiento cuántico en la esfera. En pequeños valores de R , Φ está dominada por el confinamiento de los portadores y E se puede incrementar.

Buscamos una solución Φ en este límite. Una base natural está dada por las funciones S para una partícula en una esfera:

$$\psi_n(r) = \frac{C_n}{r} \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \quad \text{con} \quad E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mR^2} \quad (2.90)$$

donde m es la masa efectiva apropiada.

Una solución simple descorrelacionada

$$\Phi_0 = \Psi_1(\vec{S}_e) \Psi_2(\vec{S}_h) \quad (2.91)$$

puede ser una aproximación justa para algunos materiales en el rango de R .

Con la función de onda Φ_0 , la energía del estado excitado más bajo es:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon_2 R} + \frac{e^2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \left(\frac{S}{R} \right)^{2n} \quad (2.92)$$

donde la barra en el tercer término significa un promedio sobre la función Ψ_1 . El tercer término es una función de ϵ_1 y ϵ_2 . E es el corrimiento con respecto a la energía del gap.

El primer término es la energía cuántica de localización, que se incrementa con R^{-2} , para el electrón y el hueco. En un sentido formal, el segundo término es la atracción de Coulomb y el tercer término es la pérdida de energía por apantallamiento. El término de apantallamiento tiene un origen clásico. La distribución de carga promediada en el tiempo correspondiente a Φ_0 es cero a través del cristal. No hay fuerza estática \vec{F} adentro ni afuera. Sin embargo la densidad de energía instantánea almacenada en el dieléctrico es: $-\vec{P} \cdot \vec{F}$, que varía como F^2 . Cuando la carga se mueve, el valor promedio de F^2 no es cero. Para agregar, el segundo término puede ser escrito como $3.6E_b \frac{a_B}{R}$, donde E_b es la energía de ligadura del exciton y a_B es el radio de Bohr del exciton. [Brus, 1984]

2.3 Teorías de Medio Efectivo

Las propiedades ópticas de ciertos medios compuestos pueden simuladas por teorías de medio efectivo, conociendo las de los medios constituyentes. En esta tesis se realizaron dichas simulaciones por lo que es importante describir dichas teorías.

Esta sección sigue las referencias de [Aspnes, 1982] y [Cohen, 1973]. Consideremos una red microscópica cúbica simple que se extiende hasta el infinito. Considere un campo uniforme aplicado E_{int} . E_{int} induce un dipolo $p_i = \alpha E(R_i)$ en cada sitio R_i , de acuerdo al valor del campo $E(R_i)$ en R_i . De vuelta la simetría de la red asegura que todos los $E(R_i) = E_{loc}$ son iguales. El campo eléctrico $E(r)$ y la distribución dipolar $\rho(r)$ que son válidos en cada punto del espacio tienen la forma:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_{int} + \sum_i \vec{E}(\vec{p}_i, \vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2.93)$$

donde $E(p, r)$ está dado por:

$$\vec{E}(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{3(\vec{p} \cdot \vec{r})\vec{r} - \vec{p}}{r^3} \quad (2.94)$$

La suma se extiende sobre todos los R_i . Similarmente, $p(r)$ tiene la forma:

$$\vec{p}(\vec{r}) = \sum_i \alpha E(\vec{R}_i) \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2.95)$$

debido a que los dipolos está localizados solamente en los sitios de la red.

Para $\vec{r} = 0$ tenemos:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}(0) = \vec{E}_{int} + \sum_i \vec{E}(\alpha \vec{E}_{loc}, -R_i) = E_{int} \quad (2.96)$$

La prima en la suma significa que excluimos el término singular, es decir $\vec{R} = 0$

La suma se anula capa por capa, para una red cúbica simple. \vec{p} y \vec{E} están dados por

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_{loc} + \sum_i \vec{E}(\alpha \vec{E}_{loc}, \vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2.97)$$

$$\vec{p}(\vec{r}) = \sum_i \alpha \vec{E}_{loc} \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2.98)$$

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{int} \quad (2.99)$$

La última igualdad se justifica debido a la simetría de una red cúbica infinita.

El segundo paso es implementar una definición básica de una cantidad macroscópica y de los promedios volumétricos de $\vec{E}(r)$ y $\vec{p}(r)$ para obtener \vec{E} y \vec{P} . Tenemos que:

$$\vec{P} = n\alpha \vec{E}_{loc} \quad (2.100)$$

Para calcular el promedio de \vec{E} en el volumen necesitamos primero evaluar la integral de volumen de $\vec{E}(\vec{p}, \vec{r})$ sobre una región conteniendo \vec{p} :

$$\int d^3r \vec{E}(\vec{p}, \vec{r}) = - \int d^3r \nabla \left(\frac{\vec{p} \cdot \hat{r}}{r^2} \right) = - \int d^2r \left(\frac{\vec{p} \cdot \hat{r}}{r^2} \right) \hat{n} = - \left(\frac{4\pi}{3} \right) \vec{p} \quad (2.101)$$

Con este resultado tenemos:

$$\vec{E} = \vec{E}_{loc} - \frac{4\pi}{3} n\alpha \vec{E}_{loc} = \vec{E}_{loc} - \left(\frac{4\pi}{3} \right) \vec{P} \quad (2.102)$$

Teniendo esta ecuación y

$$\epsilon \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (2.103)$$

uno obtiene el resultado de Clausius Mossotti

$$\frac{4\pi}{3} n\alpha = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (2.104)$$

Consideremos ahora materiales heterogéneos constituidos por una mezcla de constituyentes con diferentes polarizabilidades. Como un ejemplo simple podemos asignar diferentes polarizabilidades, α_a y α_b , al azar en puntos de la red cúbica. Si suponemos que $\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{int}$ como antes, el promedio en el volumen es:

$$\vec{P} = (n_a \alpha_a + n_b \alpha_b) \vec{E}_{loc} \quad (2.105)$$

$$\vec{E} = \vec{E}_{loc} - \left(\frac{4\pi}{3} \right) \vec{P} \quad (2.106)$$

donde n_a y n_b son las densidades volumétricas de puntos a y b . La función dieléctrica de esta mezcla se puede calcular mediante el resultado de Clausius Mossotti:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} (n_a \alpha_a + n_b \alpha_b) \quad (2.107)$$

Es conveniente reescribir esta ecuación en términos de las funciones dieléctricas ϵ_a y ϵ_b de fases puras a y b .

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = f_a \frac{\epsilon_a-1}{\epsilon_a+2} + f_b \frac{\epsilon_b-1}{\epsilon_b+2} \quad (2.108)$$

donde f_i representa la fracción de volumen de la fase i -ésima

$$f_i = \frac{n_i}{(\sum_j n_j)} \quad \sum_i f_i = 1 \quad (2.109)$$

La ecuación (2.108) es la expresión de medio efectivo de Lorentz-Lorentz. Obviamente puede ser generalizada a sistemas conteniendo más de dos fases, agregando más términos. Otra generalización es incluir interacciones intermoleculares para describir de forma más adecuada mezclas densas.

Usualmente los materiales heterogéneos consisten en regiones microscópicas pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz, pero suficientemente grandes como para que posean su propia identidad dieléctrica. En este caso la derivación previa debe ser modificada. Suponga una inclusión esférica de función dieléctrica ϵ_a y radio r_a embebida en un medio de función dieléctrica ϵ_b . La solución microscópica para un campo uniforme E_0 a distancias grandes es:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{3\epsilon_b}{\epsilon_a+2\epsilon_b} \vec{E}_0 \quad |\vec{r}| < r_a \quad (2.110-a)$$

$$\vec{E}_0 + \vec{E}(\vec{p}_a, \vec{r}) \quad |\vec{r}| > r_a \quad (2.110-b)$$

donde $\vec{E}(\vec{p}, \vec{r})$ está definido por 2.94 y

$$\vec{p}_a = \frac{\epsilon_a - \epsilon_b}{\epsilon_a + 2\epsilon_b} r_a^3 \vec{E}_0 \quad (2.111)$$

donde la expresión para el momento dipolar por unidad de volumen sigue la siguiente ecuación: $\vec{P}_l = \frac{\epsilon_i - 1}{4\pi} \vec{E}(r)$

donde $\epsilon_i = \epsilon_a$ o ϵ_b , según \vec{r} esté localizado en la región a o b . Haciendo los promedios en el volumen y calculando ϵ en términos de los parámetros macroscópicos \vec{E} y \vec{P} obtenemos:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_b}{\epsilon + 2\epsilon_b} = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_b}{\epsilon_a + 2\epsilon_b} \quad (2.112)$$

$$\text{donde } f_a = \left(\frac{4\pi}{3}\right) r_a^3 / V$$

es la fracción de volumen ocupado por la fase a . La ecuación es la expresión del medio efectivo de Maxwell-Garnet.

Las ecuaciones tienen la misma forma general:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + 2\epsilon_h} = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_h}{\epsilon_a + 2\epsilon_h} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_h}{\epsilon_b + 2\epsilon_h} \quad (2.113)$$

donde ϵ_h es la función dieléctrica del medio host. En este caso ϵ_h se iguala a 1 y a ϵ_b para las expresiones de Lorentz-Lorentz y Maxwell Garnet, respectivamente. Si $f_a > f_b$ la opción más apropiada para ϵ_h en el caso de Maxwell Garnett es ϵ_a . Sin embargo los valores de ϵ son diferentes para las dos opciones. Bruggeman resolvió este dilema proponiendo que si ninguna fase predomina, las inclusiones deberían ser consideradas como embebidas en el medio efectivo. En la fórmula de arriba es equivalente a elegir $\epsilon_h = \epsilon$

$$0 = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + 2\epsilon} \quad (2.114)$$

La microestructura promedio entra en estas ecuaciones a través de las fracciones volumétricas f_a y f_b . Pero la microestructura detallada ha entrado implícitamente al suponer que las inclusiones son esféricas y no interactuantes. Estas suposiciones difícilmente se cumplan en materiales reales heterogéneos, que generalmente tienen una forma compleja. La forma de las partículas determina cuánto son apantalladas. Esto afecta las polarizaciones microscópicas y los campos, que determinan la relación funcional entre ϵ y las funciones dieléctricas de los constituyentes.

El rol del apantallamiento puede ser entendido considerando una esfera metálica inmersa en un aislante. Si se aplica un campo eléctrico, la alta conductividad del metal asegura que el apantallamiento se desarrolla en su frontera. El campo puede ser completamente apantallado fuera de la esfera, que consecuentemente no es visto por el campo externo. Si uno desprecia el efecto de apantallamiento y calcula ϵ promediando las funciones dieléctricas del host y de la esfera con su peso de acuerdo a la fracción de volumen, la contribución de la esfera a ϵ puede ser sobreestimada. En general, las fracciones más polarizables contribuyen menos que lo esperado debido a que desarrollan más carga de polarización y son apantallados más efectivamente. Una inclusión en forma de aguja orientada paralela al campo puede desarrollar muy poca carga de apantallamiento y puede contribuir más a ϵ que una inclusión con forma de disco del mismo volumen orientada perpendicular al campo.

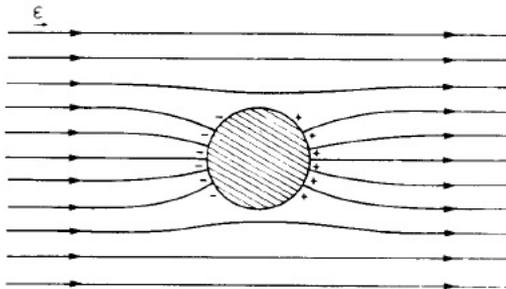


Fig. 2.7: Apantallamiento de una esfera metálica pequeña en un medio dieléctrico bajo la aplicación de un campo [Aspnes, 1982]

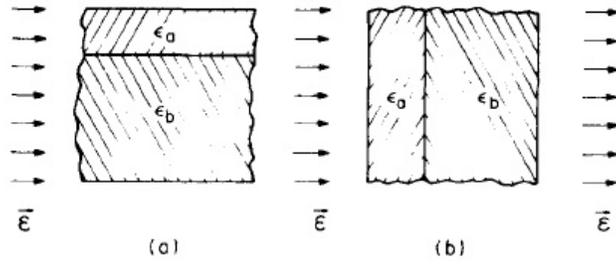


Fig. 2.8: Casos limitantes de la microestructura a) sin apantallamiento b) apantallamiento máximo [Aspnes, 1982]

Los dos casos limitantes, representando no apantallamiento y apantallamiento máximo son mostrados en las figuras 8a y 8b

En el primer caso el campo $\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0$ es uniforme sobre todo el material compuesto y $\vec{P}(\vec{r}) = [(\epsilon_i - 1)/4\pi]\vec{E}$, donde $\epsilon_i = \epsilon_a$ o ϵ_b , de acuerdo si r está localizado en la región a o b.

Promediando estas expresiones uno tiene que:

$$\epsilon_{\parallel} = f_a \epsilon_a + f_b \epsilon_b \quad (2.115)$$

Si no ocurre apantallamiento se promedia en el volumen. Para un máximo apantallamiento \vec{D} es uniforme sobre el material compuesto y tenemos:

$$\epsilon_{\perp} = \left(\frac{f_a}{\epsilon_a} + \frac{f_b}{\epsilon_b} \right)^{-1} \quad (2.116)$$

Ahora consideremos el efecto de partículas de varias formas en el resultado de Maxwell Garnet. Galeener propuso un método simple para tratar el caso de partículas elipsoidales con la dirección de polarización paralela a un eje principal del elipsoide [Cohen, 1973]. Se asume que estos elipsoides son idénticos en forma y orientación (no necesariamente en tamaño) con un factor de depolarización característico L_m . Para obtener el resultado de Galeener se sustituye $\alpha(\omega)$ en la ecuación de Clausius Mossotti por la polarizabilidad de un elipsoide metálico aislado inmerso en un medio dieléctrico. Por lo tanto el resultado es:

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_i(\omega)}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_i(\omega)} = \frac{1}{3} (1 - x) \frac{\epsilon_m(\omega) - \epsilon_i(\omega)}{L_m \epsilon_m(\omega) + (1 - L_m) \epsilon_i(\omega)} \quad (2.117)$$

$1-x$ es la concentración de las inclusiones y esta ecuación es válida para x cerca de la unidad. Las inconsistencias surgen cuando las concentraciones del metal son muy grandes. Por ejemplo para el caso de $L_m=0$ (partículas chatas, cuyas normales son perpendiculares al campo eléctrico o cilindros largos con ejes paralelos al campo) no hay campos de polarización inducidos fuera de la partícula individual. Por lo tanto no hay modificación del campo eléctrico aplicado. La constante dieléctrica del medio

debería ser el promedio ponderado simple de las constantes dieléctricas del metal y del aislante:

$$\epsilon(\omega) = x\epsilon_i(\omega) + (1 - x)\epsilon_m(\omega) \quad \text{para } L_m = 0 \quad (2.118)$$

Sin embargo, la ecuación (120) no llega a este resultado excepto en el límite de bajas concentraciones. Otro caso donde la ecuación (2.116) lleva a una inconsistencia son las partículas chatas con las normales paralelas al campo eléctrico ($L_m=1$) Este caso es equivalente a un array de capacitores agrupados en serie. La fórmula correcta para $\epsilon(\omega)$ es elemental:

$$\epsilon^{-1}(\omega) = x\epsilon_i^{-1}(\omega) + (1 - x)\epsilon_m^{-1}(\omega) \quad \text{para } L_m=1 \quad (2.119)$$

Las inconsistencias pueden ser evitadas si en el cálculo de la modificación del campo eléctrico por los campos dipolares de las partículas metálicas, uno emplea una cavidad cuya forma es congruente con las partículas metálicas. Por ejemplo la cavidad es elipsoidal con factor de depolarización L_m asociado con el eje principal que es paralelo al campo eléctrico. Si adoptamos esta construcción matemática, la ecuación de Clausius Mossotti se modifica y en lugar de la ecuación (2.104) obtenemos:

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_i(\omega)}{L_m \epsilon(\omega) + (1 - L_m) \epsilon_i(\omega)} = (1 - x) \frac{\epsilon_m(\omega) - \epsilon_i(\omega)}{L_m \epsilon_m(\omega) + (1 - L_m) \epsilon_i(\omega)} \quad (2.120)$$

La ecuación (2.120) da los resultados correctos para $L_m=0$ y $L_m=1$, respectivamente. Naturalmente se reduce al resultado de Maxwell- Garnett para el caso de esferas metálicas ($L_m=1/3$).

La ecuación (2.120) está de acuerdo con la ecuación (2.117) en el límite de pequeñas concentraciones. Para grandes valores de concentración metálica encontramos que $\epsilon(\omega)$ dado por la ecuación (2.117) es menos sensible al alejamiento de la forma esférica.

Aunque esta ecuación predice el resultado correcto en el límite de metal puro, en la práctica no es válida para pequeños valores de x debido a que las partículas metálicas vecinas se tocan y forman una estructura de laberinto. La situación física de partículas individuales elipsoidales no sirve en este caso. Es más razonable considerar los metales granulares como inclusiones de aislantes en una matriz metálica, más que partículas metálicas en una matriz aislante. La constante dieléctrica apropiada para tales sistemas es obtenida simplemente de la ecuación (2.117) invirtiendo el rol de las componentes metálicas y granulares. Hacemos las transformaciones:

$$\epsilon_m \rightarrow \epsilon_i, \epsilon_i \rightarrow \epsilon_m \quad \text{y} \quad (1 - x) \rightarrow x \quad \text{y} \quad L_m \rightarrow L_i \quad (2.121)$$

y encontramos:

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m(\omega)}{L_i \epsilon(\omega) + (1 - L_i) \epsilon_m(\omega)} = x \frac{\epsilon_i(\omega) - \epsilon_m(\omega)}{L_i \epsilon_i(\omega) + (1 - L_i) \epsilon_m(\omega)} \quad (2.122)$$

La concentración x donde ocurre la transición de una ecuación a la otra es en $x \cong 0.4$.

2.4 Plasmones

El capítulo 5 trata de nanoestructuras metálicas, que soportan plasmones (oscilaciones colectivas de los electrones de conducción), por lo tanto en esta sección se explicarán los mismos

Esta sección sigue las referencias de [Bohren, 1998] y [Noguez, 2007]

2.4.1 Interacción de luz con nanopartículas metálicas.

Cuando una partícula está bajo la acción de un campo electromagnético, sus electrones empiezan a oscilar, transformando la energía de la onda electromagnética incidente en por ejemplo energía térmica, en un proceso de absorción. Los electrones pueden también ser acelerados y por lo tanto pueden radiar energía en un proceso de scattering. En un experimento típico la atenuación debido a la suma del scattering y de la absorción de la onda electromagnética que pasa a través del material se llama extinción. En esta parte se considera un medio compuesto por nanopartículas dispersas en un medio homogéneo, de tal manera que las interacciones entre las nanopartículas son despreciables. Por lo tanto la extinción σ_{ext} , puede ser modelada como una respuesta óptica de una nanopartícula inmersa multiplicada por la concentración de las mismas

$$\sigma_{ext} = N(C_{abs} + C_{sca}) \quad (2.123)$$

donde N es el número de partículas por unidad de volumen, C_{abs} y C_{sca} son las secciones eficaces de absorción y scattering de una sola partícula.

Se considera partículas que son suficientemente grandes como para emplear la teoría electromagnética clásica. Sin embargo deben ser lo suficientemente pequeñas para observar la dependencia de las propiedades ópticas con el tamaño y la forma. Esto significa que las inhomogeneidades de las partículas son mucho más pequeñas comparadas con la longitud de onda del campo electromagnético incidente, tal que cada punto de la nanopartícula puede ser descrito en términos de la función dieléctrica macroscópica, que depende de la frecuencia y en algunos casos del tamaño. Nos restringiremos al caso elástico y coherente, donde la frecuencia de la luz absorbida y scatterada es igual que la frecuencia de la luz incidente.

La respuesta óptica de una nanopartícula caracterizada por su función dieléctrica $\epsilon(\omega)$ se obtiene resolviendo las ecuaciones de Maxwell en la materia. En 1908 Gustav Mie encontró la solución exacta a las ecuaciones de Maxwell para la respuesta óptica de una esfera de tamaño arbitrario inmersa en un medio homogéneo, sobre la cual incide una onda plana monocromática. Por otro lado no se ha llegado muy lejos al tratar de

encontrar soluciones a las ecuaciones de Maxwell para partículas no esféricas. Solamente algunas soluciones son conocidas tales como esferoides o cilindros infinitos. Por lo tanto las propiedades ópticas de nanopartículas con otras formas arbitrarias se encuentran solo de forma aproximada. Por ejemplo, la aproximación de Gans, puede ser aplicada a elipsoides en un material muy transparente, donde el índice refractivo es muy pequeño y el tamaño es pequeño comparado con la longitud de onda. Debido a la complejidad de estos sistemas son necesarios métodos computacionales eficientes. Se han desarrollado varios métodos numéricos tales como: aproximación discreta dipolar (DDA), matriz T, representación espectral y métodos de diferencia finita. Por lo tanto una vez que se elige el método numérico, es importante seleccionar una función dieléctrica lo más real posible y adecuada a las propiedades materiales del sistema [Noguez, 2007]. Como punto de partida emplearemos funciones dieléctricas de los metales bulk $\epsilon_{bulk}(\omega)$ medidas experimentalmente. Estas funciones dieléctricas tienen contribuciones de las transiciones interbanda e intrabanda, que suponemos son aditivas.

$$\epsilon_{exp}(\omega) = \epsilon_{inter}(\omega) + \epsilon_{intra}(\omega) \quad (2.124)$$

Las contribuciones interbanda son debidas a las transiciones electrónicas desde bandas bulk ocupadas a bandas bulk vacías, separadas por gaps de energía. Los electrones están ligados por una fuerza restauradora dada por la diferencia de energía entre los estados base y excitados, usualmente en la región ultravioleta. Las contribuciones intrabanda provienen de transiciones electrónicas en el nivel de Fermi en bandas incompletamente llenas, o bandas que se solapan con bandas vacías. Estas transiciones proveen de mecanismos de absorción pero en energías muy bajas. Los electrones en el nivel de Fermi son excitados por fotones de muy baja energía, por lo tanto son electrones casi libres. Las contribuciones de los electrones libres a $\epsilon_{exp}(\omega)$, puede ser descrita por el modelo de Drude.

$\epsilon_{intra}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau})}$ donde ω_p es la frecuencia de plasma y $\frac{1}{\tau}$ es la constante de amortiguamiento debido a la dispersión de los electrones. Para la mayoría de los metales a temperatura ambiente, $\frac{1}{\tau}$ es mucho menor que ω_p y la frecuencia de plasma está usualmente en el visible o en el UV con energías $\hbar\omega_p$ que van desde 3 a 20 eV. Los valores teóricos de ω_p pueden no estar de acuerdo con los valores experimentales, debido a que los electrones ligados no están considerados en el modelo de Drude. De hecho, los electrones crean un background positivo que apantalla los electrones libres y hace disminuir ω_p . Por ejemplo para la plata el modelo de Drude predice una frecuencia de plasma de 9.2eV, mientras que la medida experimentalmente es de 3.9 eV.

El tiempo de colisión τ determina la distancia característica λ_τ que juega un rol fundamental en la teoría de conducción de los electrones. Si tomamos un electrón al azar, en un momento dado, viajará una distancia λ_τ antes de su próxima colisión. La distancia λ_τ es conocida como el camino libre medio de los electrones a temperatura ambiente y es del orden de pocos nanómetros. Pero como estamos interesados en

pequeñas nanopartículas, la mayoría a temperatura ambiente, tenemos que considerar que los electrones pueden ser dispersos por la superficie de las nanopartículas. Por lo tanto es necesario incluir un término extra de damping τ_a a $\epsilon_{exp}(\omega)$ debido al scattering superficial.

Para incluir la dispersión superficial se necesita modificar las contribuciones intrabandas cambiando el término de damping. De la ecuación (2.124) se obtiene la parte de las cargas ligadas al abstraer la parte de electrones libres de la función dieléctrica bulk. Las contribuciones de los electrones libres son luego calculadas usando el modelo de Drude y los valores teóricos de ω_p . Pero ahora incluimos el término de amortiguamiento $\tau(a)$ al modelo de Drude. Finalmente obtenemos una función dieléctrica que depende del tamaño de la nanopartículas incluye las contribuciones de:

a) electrones libres b) amortiguamiento superficial c) transiciones interbanda o electrones ligados

$$\epsilon(\omega, a) = \epsilon_{inter}(\omega) + \epsilon_{intra}^{NP}(\omega, a) = \{\epsilon_{exp}(\omega) - \epsilon_{intra}(\omega)\} + \left\{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau} + \frac{i}{\tau(a)})}\right\}$$

(2.125)

Aquí se considera para todos los casos, que la dispersión superficial de una esfera de radio a está dada por $\frac{1}{\tau(a)} = \frac{v_F}{a}$, donde v_F es la velocidad de Fermi de la nube electrónica.

La importancia de los procesos de scattering y absorción en función del tamaño de la partícula puede ser estudiado para partículas esféricas usando la teoría de Mie [Noguez, 2007]. Se encontró que para nanopartículas con un diámetro menor de 40nm, los procesos de radiación son despreciables y la partícula solo absorbe energía. Por otro lado, los efectos de scattering dominan en las nanopartículas con un diámetro mayor a 100nm.

Pequeñas partículas < 40nm

Cuando el tamaño de las partículas homogéneas es mucho más pequeño que la longitud de onda de la luz incidente, las nanopartículas sienten un campo constante espacialmente, pero con una fase dependiente del tiempo. Esto es conocido como el límite cuasiestático. Las nanopartículas pequeñas absorben luz a través de los siguientes mecanismos: a) excitaciones colectivas de los electrones libres que llevan a los modos plasmonicos. Estos están determinados por la forma de las partículas y la variación de la función dieléctrica. b) Transiciones intrabanda y c) dispersiones superficiales o scattering de electrones libres cuando su camino libre medio es comparable a la dimensión de la nano partícula.

En el caso de una esfera pequeña por ejemplo, los desplazamientos de carga son hechos en forma homogénea, generando una distribución de carga dipolar en la superficie.

Estas cargas generan una resonancia, que está determinada por la forma de la nanopartícula y su densidad electrónica. Por ejemplo, elipsoides con tres ejes diferentes tienen tensores de polarizabilidad con tres diferentes modos dipolares. Además si la partícula se vuelve menos simétrica, la distribución de carga inducida en la superficie puede resultar no solo en modos dipolares con distintas frecuencias de resonancia, sino en distribuciones de carga con otros modos, aún en el límite cuasiestático. Por ejemplo la nube electrónica en una nanopartícula cúbica no está distribuida homogéneamente en la superficie, por lo que se inducen distribuciones de carga multipolar. Las resonancias de plasmones superficiales de modos más altos que el dipolar, están en longitudes de onda más pequeñas.

Partículas > 40 nm

Cuando el tamaño de la partícula se incrementa, los efectos de radiación se vuelven más y más importantes. El desplazamiento de la nube de electrones no es más homogéneo, aún para partículas esféricas y una vez más se inducen distribuciones de carga con altos modos multipolares. Este hecho puede ser visto de la teoría de Mie, donde las secciones eficaces de extinción y scattering se expresan en una expansión de los campos involucrados que se describen en términos de armónicos esféricos. De esta manera las diferentes excitaciones multipolares y sus contribuciones pueden ser identificadas. Además los electrones acelerados producen un campo de polarización adicional que depende de la razón entre el tamaño de la partícula y la longitud de onda de la luz incidente. Debido a esta radiación secundaria, los electrones pierden energía experimentando un efecto de amortiguamiento, que hace las resonancias más anchas. Este campo actúa contra el campo de polarización cuasiestática corriendo la posición de los modos a longitudes de onda más grandes. Por lo tanto el amortiguamiento reduce la intensidad y hacen los picos más anchos y asimétricos, además de correrlos hacia el rojo.

2.4.2 Plasmones superficiales: teoría general

Cuando los electrones oscilan coherentemente, la nube electrónica se desplaza hacia la superficie generando una distribución de carga superficial. La atracción de Coulomb entre cargas positivas y negativas resulta en fuerzas restauradoras, caracterizadas por frecuencias de oscilaciones de la nube electrónica con respecto al background positivo. Cada oscilación colectiva con distribución de carga superficial diferente es conocida como resonancia de plasmón superficial. El número de tales modos, así como su frecuencia y ancho están determinados por la densidad electrónica, masa efectiva, forma de la partícula, función dieléctrica y entorno. En esta parte se consideran partículas cuyo tamaño es mucho más pequeño que la longitud de onda de la luz incidente, por lo tanto el límite cuasiestático todavía es válido.

Supóngase una nanopartícula compuesta de un material homogéneo, isotrópico y no magnético con función dieléctrica $\epsilon(\omega)$. Las nanopartículas están inmersas en un medio de constante dieléctrica ϵ_h . Bajo la acción de una onda electromagnética, las cargas libres son desplazadas produciendo un campo de polarización \vec{P} . La absorción de la luz depende de los modos propios de la nanopartícula, que a su vez están especificados por \vec{P} . Los modos propios responsables de la absorción óptica satisfacen $\nabla \cdot \vec{P} = 0$ dentro de la partícula, pero $\nabla \cdot \vec{P} \neq 0$ en la superficie. Los modos superficiales son ondas electromagnéticas evanescentes que no están necesariamente localizadas cerca de la superficie, pero están acompañadas por una carga de polarización $\nabla \cdot \vec{P} = 0$ en ellas. Los electrones ligados no participan del movimiento colectivo de la nube de electrones, por lo tanto las resonancias de plasmones superficiales son independientes de las contribuciones interbandas a la función dieléctrica. Pero estos electrones pueden actuar como un background cambiando de algún modo el ambiente de los electrones libres.

Con las teorías existentes, las frecuencias de los modos resonantes y su acoplamiento al campo aplicado, no pueden ser calculadas inmediatamente. Involucran procedimientos que llevan un gran esfuerzo de cálculo numérico. Pero construyendo una representación espectral de la polarizabilidad se puede encontrar las frecuencias de los modos propios y la magnitud del acoplamiento. En esta representación, la polarizabilidad efectiva se expresa como una suma de términos con polos únicos, tal que la localización de los polos se asocia con las frecuencias de los modos normales a través de una variable espectral. Esta representación tiene la ventaja sobre las otras teorías de que separa la contribución de las propiedades dieléctricas de las geométricas. esto último permite un estudio sistemático de la respuesta óptica de las nanopartículas: una vez que se elige la forma, las frecuencias de la resonancia de plasmón de las partículas de diferente tamaño y diferentes propiedades eléctricas pueden ser calculadas con un esfuerzo numérico mínimo.

Con la representación espectral, la polarizabilidad α puede ser escrita como una suma de términos con polos singulares

$$\frac{4\pi}{v} \alpha(\omega) = - \sum_n \frac{C(n)}{S(\omega) - S_n} \quad (2.126)$$

donde $C(n)$ es la función espectral que da el peso del autovalor s_n y v es el volumen de la nanopartícula. La variable espectral $S(\omega)$ es definida en términos de las propiedades eléctricas como:

$$S(\omega) = \frac{1}{1 - \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_h}} \quad (2.127)$$

La n -ésima resonancia de plasmón dado por el polo n -ésimo, tiene frecuencias complejas $\Omega_n = \omega_n + i\gamma_n$, que satisface $S(\Omega_n) = S_n$, donde la frecuencia real ω_n da la

localización del modo propio y γ_n la tasa de relajación. Además se ha mostrado que los autovalores son números reales $0 \leq S_n \leq 1$ y la función espectral satisface:

$$\sum_n C_n = 1 \quad (2.128)$$

que significa que el peso total de todos los modos es conservado.

Si sustituimos la función dieléctrica en la expresión de la variable espectral, la frecuencia Ω_n del modo n-ésimo está dada por:

$$\Omega_n = \omega_n + i\gamma_n = -i\Gamma + \sqrt{-\Gamma^2 + \omega_p^2 S_n A_n} \quad (2.129)$$

$$\text{con } A_n = [S_n(\epsilon_{int} + 1 - \epsilon_h) + \epsilon_h]^{-1} \text{ y } 2\Gamma = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau(a)}$$

Se deducen algunos comportamientos generales de la resonancia de plasmones superficiales. Si el tiempo de relajación disminuye (Γ aumenta), la frecuencia de resonancia se corre hacia el rojo. Sin embargo este corrimiento es muy pequeño debido a que en metales típicos: $\Gamma \ll \omega_p$. Ahora cuando la partícula está inmersa en el vacío $\epsilon_h = 1$ y asumimos que no hay contribuciones de transiciones interbanda $\epsilon_{inter} = 0$, nosotros obtenemos que $A_n = 1$, tal que $\omega_n = \omega_p \sqrt{S_n}$. Para una esfera homogénea, se ha encontrado que hay un único modo con $S_n=1/3$ y $C(n)=1$. Por otro lado cuando $A_n < 1$ las resonancias siempre se corren hacia el rojo con respecto al vacío. Pero el corrimiento no es por una constante, debido a que depende del modo: cuanto más chico es S_n , más grande es el corrimiento hacia el rojo. También la localización de las resonancias de plasmones superficiales es sensible al ambiente dieléctrico y cuando el índice de refracción se incrementa, la resonancia se corre hacia el rojo y se vuelve más ancha. Sin embargo el número de resonancias es todavía independiente del medio.

La principal ventaja de esta representación espectral es que la localización de los polos y su peso son independientes del tamaño y de las propiedades dieléctricas de la partícula. Sólo dependen de su forma. Se estudia ahora en detalle, el caso de partículas elípticas, donde es fácil encontrar una expresión explícita de la representación espectral de la polarizabilidad. Considérese una partícula elipsoidal bajo la acción de un campo eléctrico uniforme. Los elipsoides tienen un volumen de $v_e = \frac{4\pi}{3} abc$, donde a b y c son los semiejes del elipsoide. Las componentes de la polarizabilidad del elipsoide son:

$$\alpha_\gamma(\omega) = \frac{v_e}{4\pi} \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_h}{\epsilon_h + L_\gamma[\epsilon(\omega) - \epsilon_h]} \quad (2.130)$$

donde γ indica x y o z, L_γ son funciones de a, b, c y la excentricidad e. Hay que tener en cuenta que los L_γ son independientes de las propiedades del material del elipsoide y son sólo dependientes de los parámetros geométricos. Usando la definición de la variable espectral, podemos reescribir cada componente γ de la polarizabilidad del elipsoide como:

$$\frac{4\pi}{v_e} \alpha_\gamma(\omega) = -\frac{1}{S(\omega) - L_\gamma} \quad (2.131)$$

En este caso podemos identificar fácilmente los factores geométricos con los autovalores de los modos superficiales de un esferoide, $S_n = L_\gamma$ y su peso $C_\gamma = 1/3$. Los autovalores son independientes de las propiedades materiales del elipsoide y las resonancias están dadas por los polos. Teniendo en cuenta la definición de variable espectral, encontramos que las resonancias de plasmones superficiales cumplen la condición $\epsilon(\omega)L_\gamma + \epsilon_h(1 - L_\gamma) = 0$. Ahora es necesario calcular los factores de depolarización L_γ .

Por simplicidad, consideraremos elipsoides generados por rotación de una elipse alrededor de sus ejes mayores o menor, que produce prolatos u oblatos respectivamente. Como los prolatos u oblatos tienen un eje de simetría, estos tienen tres modos propios, donde dos de ellos son degenerados. Los factores geométricos L_γ para prolatos ($c > a = b$) son:

$$L_x = L_y = \frac{1}{2}(1 - L_z) \quad (2.132-a)$$

$$L_z = \frac{1-e^2}{2e^3} \left(\log \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 2e \right) \quad (2.132-b)$$

$$\text{donde } e = \sqrt{1 - \left(\frac{b}{c}\right)^2}$$

en cambio para oblatos ($c < a = b$)

$$L_z = \frac{1+e^2}{e^3} (e - \tan^{-1}e) \quad (2.133-a)$$

$$L_x = L_y = \frac{1}{2}(1 - L_z) \quad (2.133-b)$$

$$\text{donde } e = \sqrt{\left(\frac{b}{c}\right)^2 - 1}$$

Para una esfera ($a = b = c$) es evidente que los factores de depolarización son todos degenerados y satisfacen la condición de que $L_x = L_y = L_z = \frac{1}{3}$ y las resonancias de plasmones satisfacen la expresión: $\epsilon(\omega)L_\gamma + \epsilon_h(1 - L_\gamma) = \epsilon(\omega) + 2\epsilon_h = 0$

Para hacer un análisis de las resonancias de plasmones superficiales de nanopartículas alargadas, sin pérdida de generalidad asumimos que la nanopartícula está inmersa en el vacío y que su función dieléctrica no contiene contribuciones interbanda. También asumiremos que $\Gamma \ll \omega_p$ tal que $\omega_n = \omega_p \sqrt{S_n}$. En este caso la frecuencia de resonancia de la esfera está dada por: $\omega_{n=1} = \omega_p / \sqrt{3}$. Ahora si analizamos el caso de prolatos y hacemos que el semieje $c \rightarrow \infty$, obteniéndose un cilindro o una aguja con su eje a lo largo de z , los factores de depolarización son: $L_x = L_y \rightarrow \frac{1}{2}$ y $L_z \rightarrow 0$. Cuando c se

incrementa, el modo a lo largo del eje de simetría se corre hacia el rojo hasta que cesa de estar en el visible, mientras que los otros dos modos convergen en $\omega_n = \omega_p/\sqrt{2}$. Esto se aprecia en la figura 2.9 El otro caso límite es para oblatos, cuando $a, b \rightarrow \infty$ que corresponden a discos. Los factores de depolarización son: $L_x = L_y \rightarrow 0$ y $L_z \rightarrow 1$. Las resonancias van a cero en los ejes x e y, mientras que en la dirección perpendicular $\omega_n \rightarrow \omega_p$. [Noguez, 2007]. Se denomina resonancia longitudinal a la resonancia a lo largo del eje z, mientras que la transversal a la resonancia en los ejes x e y

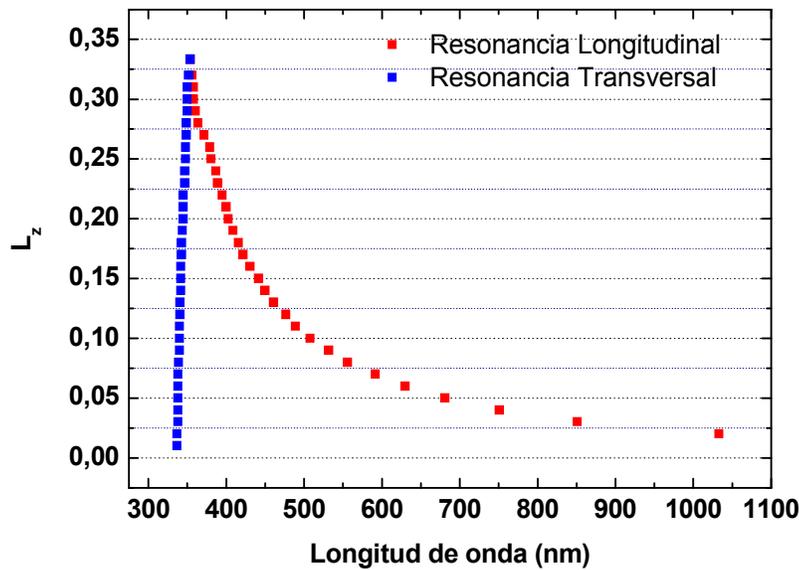


Fig 2.9: Gráfica que indica la frecuencia de resonancia transversal y longitudinal para distintos valores de L_z . En este caso se consideran prolatos ($c > a = b$) de plata en vacío

Existe otra teoría desarrollada por Ping Sheng [Ping Sheng, 1980]. Esta reproduce las anomalías ópticas y no tiene problemas de simetría. Esta consiste en lo siguiente. La microestructura de films compuestos está determinada principalmente por el proceso de formación de granos a través de la difusión en la superficie. La homogeneidad en la escala de la longitud de difusión es la responsable para la temperatura característica y la dependencia de la conductividad con el campo eléctrico. Como punto de partida consideremos una región esférica con dimensiones de la longitud de difusión del material. Una fracción de volumen p de la región es llenada por el componente 1 y el resto por el componente 2. Cuando el grano es formado dentro de esta región por difusión y coalescencia hay dos opciones: componente 1 forma el grano y componente 2 el coating (unidad tipo 1) o componente 2 el grano y componente 1 el coating (unidad tipo 2). La probabilidad relativa de ocurrencia de los dos casos puede ser estimada contando el número de configuraciones igualmente probables (correspondiente a diferentes posiciones dentro de la región). Asumiendo que el grano es esférico, es claro

que en el tipo 1, el número de configuraciones es proporcional a $v_1=(1-p^{1/3})^3$ volumen libre accesible para el centro de masa del grano dentro de la región esférica. Por el mismo razonamiento, el número de configuraciones para el caso alternativo es $v_2=[1-(1-p^{1/3})]^3$. Para cualquier valor de p, la probabilidad relativa de ocurrencia para la unidad tipo 1 es $f=v_1/(v_1+v_2)$ y para el tipo 2 es $1-f$. Esta figura simplificada desprecia la interacción entre regiones vecinas en el proceso de formación del grano. Para calcular la constante dieléctrica del compuesto, consideremos unidades de tipo 1 o tipo 2 en un medio efectivo uniforme de constante dieléctrica $\bar{\epsilon}$. Bajo aplicación de un campo eléctrico uniforme, la inclusión puede producir un momento dipolar $D_{1,2}(i)$, donde los subíndices corresponden al tipo de unidad e i denota la configuración. Si aproximamos $D_{1,2}(i)$ por el momento dipolar de la configuración concéntrica, $D_{1,2}$, la condición de promedio cero del momento dipolar del medio efectivo resulta en la ecuación:

$$fD_1 + (1 - f)D_2 = 0 \quad (2.134)$$

Esta ecuación se reduce a la teoría de Maxwell Garnett si f es igual a 1. Aunque la discusión en este punto ha sido hecha para el caso de unidades esféricas, la ecuación es aplicable a partículas con forma esferoidal. Esto es debido a que los argumentos precedentes no se modifican si uno considera una partícula esferoidal encerrada en una región de forma similar. En este caso, sin embargo, $D_{1,2}$ sería el momento dipolar promediado sobre todas las direcciones de las partículas elipsoidales confocales recubiertas y embebidas en un medio efectivo con constante $\bar{\epsilon}$.

$$D_1 = \frac{2}{3}D(\bar{\epsilon}, \epsilon_1, \epsilon_2, p, A(\alpha, \mu), B(\alpha)) + \frac{1}{3}D(\bar{\epsilon}, \epsilon_1, \epsilon_2, p, 3 - 2A(\alpha, \mu), 3 - 2B(\alpha)) \quad (2.135)$$

$$D_2 = \frac{2}{3}D(\bar{\epsilon}, \epsilon_2, \epsilon_1, 1 - p, A(\beta, \nu), B(\beta)) + \frac{1}{3}D(\bar{\epsilon}, \epsilon_2, \epsilon_1, 1 - p, 3 - 2A(\beta, \nu), 3 - 2B(\beta)) \quad (2.136)$$

donde α es la razón entre el eje menor (mayor) y mayor(menor) de la sección geométrica elíptica para el oblató tipo 1 (prolato), β es lo mismo para unidades tipo 2, $u=(p/\alpha)^{1/3}$ y $v=[(1-p)/\beta]^{1/3}$. D, A y B son de la siguiente manera:

$$D(\bar{\epsilon}, x, y, \mu, A, B) = \frac{[A\bar{\epsilon}+(3-A)y](y-x)\mu+[Bx+(3-B)y](\bar{\epsilon}-y)}{A(3-A)(\bar{\epsilon}-y)(y-x)\mu+[Bx+(3-B)y][Ay+(3-A)\bar{\epsilon}]} \quad (2.137)$$

$$A(\gamma, \omega) = \frac{3}{2} \frac{1}{(1-\gamma^2)\omega^3} \left[\frac{1}{1-\gamma^{1/2}} \tan^{-1} \frac{(1-\gamma^2)^{1/2} \omega}{(s^2+\gamma^2\omega^2)^{1/2}} - \omega(s^2 + \gamma^2\omega^2) \right] \quad (2.138)$$

$$B(\gamma) = A\left(\gamma, \frac{1}{\gamma^{1/3}}\right) \quad (2.139)$$

Las ecuaciones 1 y 3 constituyen un conjunto completo para la determinación de $\bar{\epsilon}$ de los parámetros $\epsilon_1, \epsilon_2, p, \alpha, \beta$ [4],[5].

2.5 Referencias (Alfabéticamente)

[Aspnes, 1982] Local field effects and effective medium theory: A microscopic perspective Am J Phys 50(8) 704 1982

[Aulbur, 2000] Aulbur W G, Jonsson L and Wilkins J W Quasiparticle Calculations in Solids 2000 Solid State Phys. 54 1

[Banyai, 1993] Semiconductor Quantum Dots; L. Banyai, S.W. Koch; World Scientific Series on Atomic, Molecular and Optical Physics 1993

[Bohren, 1998] Absorption and Scattering of Light by Small Particles; Craig F. Bohren, Donald R. Huffman; Wiley Science Paperback Series; 1998

[Brus, 1984] L. E. Brus Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state J. Chem, Phys. 80 (9), 1 May 1984

[Cohen, 1973] Optical properties of granular silver and gold films; R. W. Cohen, G. D. Cody, M. D. Coutts, B. Abeles; Physical Review B 8(8) 3689 1973

[Dixit, 2013] H Dixit, D Lamoen and B Partoens Quasiparticle band structure of rocksalt-CdO determined using maximally localized Wannier functions J. Phys.: Condens. Matter 25 (2013) 035501 (5pp)

[Kresse, 1999] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.

[Noguez, 2005] Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles; Cecilia Noguez; Optical materials, 27(7) 1204-1211, 2005

[Noguez, 2007] Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment Cecilia Noguez J. Phys. Chem. C 2007, 111, 3806-3819

[Ping Sheng, 1980] Theory for the Dielectric Function of Granular Composite Media
Ping Sheng, Phys. Rev. Lett. 45, 60-63 (1980).

[Ribeiro, 2012] M. Ribeiro Jr. , L.G. Ferreira, L.R.C. Fonseca, R. Ramprasad
CdSe/CdTe interface band gaps and band offsets calculated using spin-orbit and self-
energy corrections Materials Science and Engineering B 177 (2012) 1460– 1464

[Sapoval, 1995] Physics of Semiconductors; B. Sapoval, C. Hermann; Springer-Verlag
1995

[Wakaki, 2007] Physical Properties and Data of Optical Materials Moriaki Wakaki,
Keiei Kudo, Takehisa Shibuya CRS Press 2007

[Yu, 2010] Fundamental of Semiconductors; Peter Y Yu, Manuel Cardona 4^{ta} edición
Springer 2010

Capítulo 3: Estudio de películas delgadas semiconductoras

3.1 Películas delgadas nanoestructuradas de CdSe

3.1.1 Introducción (CdSe)

El grupo de los semiconductores II- VI es muy importante desde el punto de vista científico y tecnológico debido a que tienen gap directos y sus energías son grandes. Uno de los más importantes semiconductores de este grupo es el seleniuro de cadmio (CdSe). El CdSe es un material fotovoltaico promisorio debido a su alto coeficiente de absorción y una energía del gap óptima (~ 1.7 eV) para una absorción y conversión de energía solar eficiente [Kolcate, 2006]. Durante los últimos tiempos ha sido investigado para aplicaciones en optoelectrónica, materiales luminiscentes, celdas solares fotovoltaicas y fotoelectroquímicas [Ma, 2005] [Choi, 2001]. También se ha investigado para su aplicación en imágenes biomédicas. El seleniuro de cadmio existe en dos estructuras cristalográficas: cúbica y hexagonal. La estructura cúbica es tipo esfalerite, mientras que la hexagonal, es wurzite. Para los materiales bulk es bien conocido que el CdSe exhibe una fase wurzite estable desde la temperatura ambiente hasta el punto de fusión.

En particular, en los últimos años, las películas delgadas de nanocristales semiconductores han atraído mucho la atención. Esto es debido a que al variar el tamaño de los nanocristales se puede modificar la estructura de bandas y por lo tanto las propiedades ópticas de los semiconductores. De hecho la naturaleza nanocristalina de los films provoca un interesante fenómeno que consiste en un incremento de la energía del gap con la disminución del tamaño del nanocristal. Este tiene su origen en el confinamiento cuántico explicado en el capítulo 2. Por lo tanto el control sobre la morfología y el tamaño de los materiales semiconductores, representa un gran reto en el diseño de los dispositivos. Se han estudiado muchos métodos de fabricación entre los cuales podemos encontrar: deposición por baño químico [Simurda, 2005] [Nemec, 2006] dip coating [Chate, 2010] [Hankare, 2010] molecular beam epitaxy [Xin, 1996] [Nikitin, 1997]. En particular ha habido un esfuerzo considerable para obtener películas delgadas de nanocristales de CdSe por medio de electrodeposición. Este método tiene las ventajas sobre otros procesos, tales como: simplicidad y bajo costo de equipamiento. Además este proceso hace posible modificar el tamaño del nanocristal, mediante la modificación de parámetros del proceso, tales como: pH, temperatura, potencial.

3.1.2 Preparación de muestras: caracterización estructural

Las muestras de CdSe estudiadas fueron preparadas por Rodrigo Henríquez del Instituto de Química de la Facultad de Ciencias de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. La electrodeposición de los films de CdSe fueron hechas a 150°C con 1.0×10^{-3} mol l^{-1} de selenio elemental, 0.05 mol l^{-1} de cloruro de cadmio y 0.1 mol l^{-1} cloruro de litio en una solución de DMSO. Se empleó como electrodo de trabajo un

trozo de FTO (fluorine doped tin oxide). Este tiene una resistencia de $20\Omega/\text{sq}$ y una transmitancia de 80%. Como contraelectrodo se utilizó uno de platino y un electrodo de Ag/AgCl fue usado como referencia. Los potenciales de electrodeposición para la síntesis de los films de CdSe estuvieron entre -0.40V y -0.60V. Además, para obtener films de CdSe del mismo espesor ($d_{\text{CdSe}}=0.50\text{mm}$) se aplicó una carga constante de electrodeposición. Por lo tanto para cada potencial de electrodeposición se ha usado un tiempo distinto.

Para estudiar las propiedades estructurales de los films de CdSe se recurrió a la difracción de rayos X. Dicho estudio consistió en investigar la fase cristalina, y la calidad cristalina. En la figura 1 [Henriquez, 2011] se muestra el patrón para los films de CdSe depositados electroquímicamente y se incluye su respectivo patrón JCPDS para comparar.

En el caso de los films de CdSe el difractograma de la fig. 3.1 revela unos picos de difracción correspondientes al CdSe y al substrato de FTO. Es conocido que el CdSe bulk tiene una fase hexagonal (wurzite) estable desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión, mientras que la fase cúbica existe a bajas temperaturas y es metaestable. En nuestro caso el difractograma del film de CdSe muestra una estructura policristalina hexagonal wurzite con una orientación cristalográfica (10 $\bar{1}$ 0) levemente preferencial. No se observó una mezcla de la fase cúbica y hexagonal. Por lo tanto la electrodeposición es adecuada para la preparación de una única fase: la hexagonal.

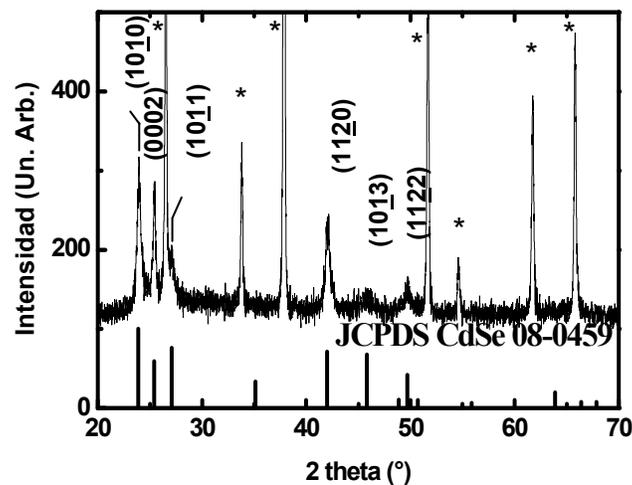


Fig. 3.1: Difractograma de un film de CdSe estudiado [Henríquez, 2011]. Las barras verticales corresponden al patrón de CdSe [JPCDS CdSe, 1999]. Los picos marcados con asterisco corresponden al FTO [JPCDS FTO, 1999]

Los parámetros de la red (a y c) de la estructura hexagonal han sido calculados de los datos de XRD, usando la siguiente relación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1)$$

donde h, k y l son los planos de la red y d es el espaciado interplanar que fue determinado usando la ecuación de Bragg $2d \sin(\theta) = n\lambda_x$, con n=1. λ_x es la longitud de onda de los rayos X cuyo valor es 1.54 Å. Los valores obtenidos de a y c fueron 4.29 Å y 7.01 Å respectivamente. Estos valores están de acuerdo con la literatura a=4.299Å y c=7.010 Å [JCPDS, 1999]

Se ve que los picos de difracción son más anchos que los correspondientes al sustrato. Este ensanchamiento puede ser originado en los efectos del tamaño de los dominios cristalinos. El diámetro medio del dominio cristalino D, puede ser determinado del ancho de línea de los patrones XRD usando la ecuación de Scherrer.

$$D = \frac{k\lambda_x}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

donde k es una constante cercana a 1 (se usó 0.9). Esta constante depende de la forma de los nanocristales. λ_x es la longitud de onda de los rayos X, β es el ancho en la altura media del pico corregido por el ensanchamiento instrumental, mientras θ es el ángulo de Bragg en el centro del pico.

El tamaño del dominio cristalino obtenido de esta ecuación corresponde a la dimensión mínima media de un dominio coherente de la difracción. Para determinar el tamaño del se utilizó el pico de difracción (10 $\bar{1}$ 0) debido a que es el más intenso en todas las muestras y que lleva a una menor incertidumbre en la determinación del ensanchamiento. Se aprecia que los valores de los tamaños de los dominios están en el rango de los nanómetros y que disminuyen cuando el potencial es más catódico

3.1.3 Propiedades Ópticas

3.1.3.1 Montaje Experimental

Las propiedades ópticas de las muestras fueron estudiadas por espectroscopía de transmitancia óptica y espectroscopía de reflectancia difusa en el visible y en el infrarrojo cercano. El montaje experimental se muestra en la figura 3.2. Como fuente lumínica se usó una lámpara de filamento incandescente de tungsteno y la luz transmitida fue captada con una fibra óptica acoplada a un espectrómetro Ocean Optics S2000 (con un array CCD Sony IL511 y una fibra de 100µm actuando como entrada), obteniéndose el espectro óptico entre 350nm y 1000nm. Se usó un sustrato de FTO/vidrio como referencia. La reflectancia difusa fue detectada normal a la superficie, con la luz incidiendo en la muestra en una incidencia cuasi normal. Todas las medidas fueron hechas a temperatura ambiente.

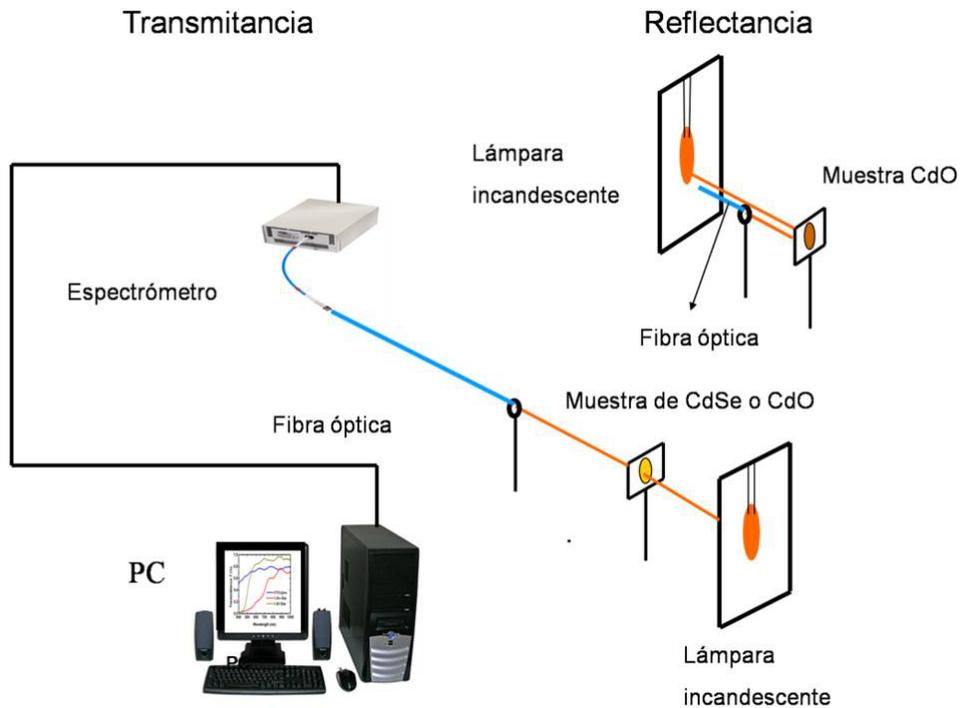


Fig. 3.2: Montaje Experimental para el estudio de las propiedades ópticas

3.1.3.2 Resultados

En la figura 3.3 se muestra la transmitancia óptica en la región visible para una muestra típica de CdSe crecida en $E = -0.450V$. La transmitancia crece con la longitud de onda desde 400nm (0%) hasta aproximadamente 800nm. Para longitudes de onda más grandes que 800nm la transmitancia permanece constante en un valor neto (film + sustrato) que está entre 55% y 80%. Sin embargo para algunas muestras, en la región 800nm-1000nm, existe un comportamiento oscilatorio, causado por la interferencia cuyo origen puede estar en el film de CdSe o en el sustrato de FTO.

El coeficiente de absorción α (en unidades arbitrarias) fue obtenido de la transmitancia por $\alpha = -\ln T$. Se desprecia la reflectancia y la dispersión de la luz en el film y en el sustrato. Como el CdSe es un semiconductor directo se espera que $\alpha \propto \frac{(hv - E_g)^{1/2}}{hv}$ [Marotti, 2008] [Cortes, 2004] donde hv es la energía del fotón y E_g la energía del gap. La energía del gap puede ser obtenida por un ajuste lineal de $(\alpha hv)^2$ vs hv [Marotti, 2008] [Bojorge, 2007] [Cortes, 2004].

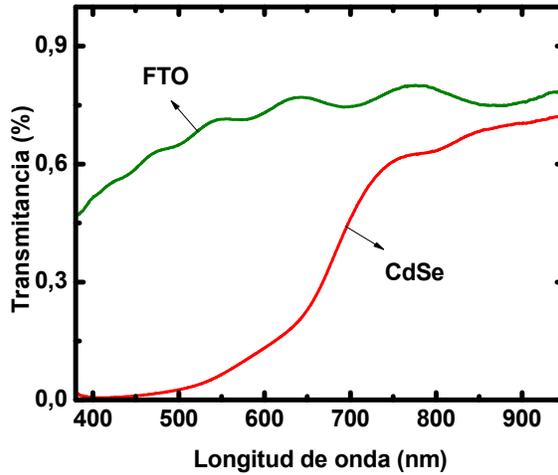


Fig. 3.3: Transmitancia de un film típico de CdSe crecido electroquímicamente a $E=0.45V$ en un sustrato de FTO. Se incluye el espectro de transmitancia para el sustrato de FTO

En la figura 3.4 se muestra una gráfica típica. La gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, sigue una dependencia lineal arriba del valor del gap, pero es prácticamente cero debajo de ese valor. Esto último valida la aproximación hecha previamente de despreciar la reflectancia y la dispersión. Los valores obtenidos en la energía del gap y el tamaño de los nanocristales se muestran en la tabla 1. Los valores de energía del gap varían desde 1.74 eV a 1.78 eV incrementándose cuando el potencial electroquímico es más catódico (más negativo). Estos valores son correlacionados con el tamaño de los dominios cristalinos. Por lo tanto el corrimiento en la energía del gap puede ser debido a efectos del tamaño de los dominios.

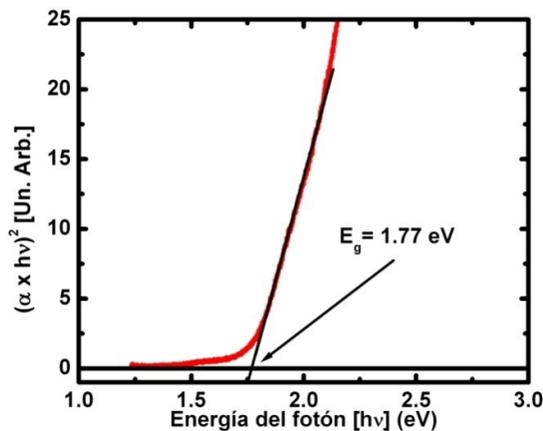


Fig. 3.4: Determinación de la energía del gap mediante la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$

Muestra	Potencial Electroquímico (V)	$\beta(100)^\circ$	D(Å)	E _g (eV)
CdSe040	-0.40	0.36± 0.02	268± 13	1.744± 0.010
CdSe045	-0.45	0.47± 0.02	185± 7	1.767± 0.010
CdSe050	-0.50	0.55± 0.02	158± 6	1.754± 0.010
CdSe055	-0.55	0.57± 0.02	153± 5	1.777± 0.010
CdSe060	-0.60	0.59± 0.02	147± 5	1.782± 0.010

Tabla 3.1

La dependencia teórica del gap óptico con el tamaño de los dominios cristalinos debido al confinamiento cuántico dentro de estos, es a primera aproximación [Banyai, 1993]:

$$E_1(R) = E_g(\infty) + E_b \left(\frac{\pi a_B}{R} \right)^2 \quad (3.3)$$

donde $E_1(R)$ es la transición de energía más baja, $E_g(\infty)$ es la energía del gap bulk, E_b es la energía de ligadura del excitón y a_B es el radio de Bohr del excitón. La relación de la ecuación es la dependencia típica encontrada en nanopartículas muy pequeñas con radio $R < a_B$. El tamaño del dominio cristalino D, obtenido por la ecuación de Scherrer, se corresponde con el diámetro, o sea $R=D/2$. Además, el término adicional de Brus para la interacción electrón- hueco debe ser sustraído de la ecuación [Brus, 1998]. Este término está dado por $\Delta E = 3.6E_b \frac{a_B}{R}$

Se encontraron distintos valores de E_b y a_B para el CdSe en [Yoffe, 1993]. Los mismos se muestran en la tabla 3.2

E_b (eV)	a_B (Å)
0.014	54
0.016	46

Tabla 3.2: Valores de E_b y a_B para el CdSe

En la fig. 3.5 se muestran las curvas teóricas calculadas usando distintas combinaciones de los valores de E_b y a_B que aparecen en la tabla. Hay cuatro curvas, una sólida de color verde ($E_b = 0.014eV, a_B = 54A$), una a trazos de color verde ($E_b = 0.016eV, a_B = 54A$), una sólida de color azul ($E_b = 0.014eV, a_B = 46A$) y otra a trazos de color azul ($E_b = 0.016eV, a_B = 46A$). Teniendo en cuenta las barras de error de los puntos experimentales, vemos que la curva de la cual se alejan menos los puntos experimentales es la verde sólida. Por eso se utilizó $E_g(\infty)=1.74eV$, $E_b=0.014eV$ y

$a_B = 54 \text{ \AA}$ obtenidos de la literatura [Yoffe, 1993]. La curva del modelo, que no tiene parámetros ajustables, sigue muy bien la tendencia experimental. Los puntos que se alejan del modelo corresponden a muestras obtenidas en -0.50V y -0.55V . De la difracción de rayos X obtuvimos la información de que estas dos son las que tienen menor cristalinidad. Los errores en el diámetro son calculados por propagación de errores en la ecuación de Scherrer. Los errores en la energía del gap son originados en la resolución instrumental.

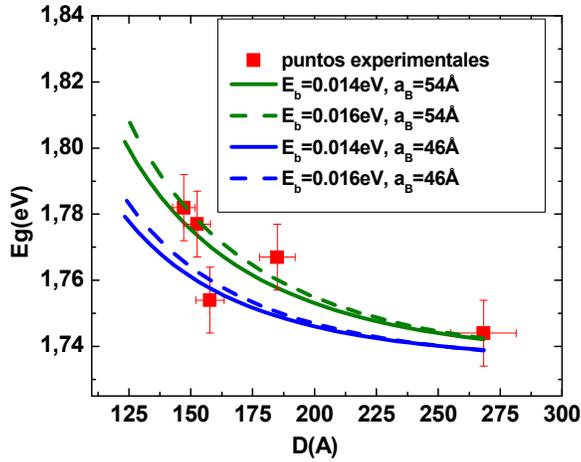


Fig. 3.5: Curvas del modelo teórico considerando distintos valores de E_b y a_B

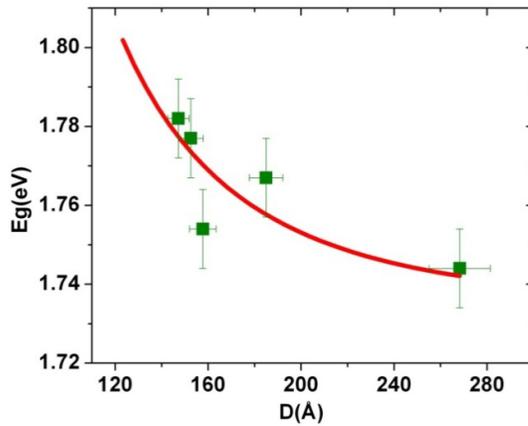


Fig. 3.6: Energía del gap vs tamaño del dominio cristalino de un film de CdSe electrodepositado. Cuadrados: datos experimentales, Línea roja: modelo teórico

El buen acuerdo entre el modelo, que sigue siendo aproximado, y los resultados experimentales confirman que el borde de absorción óptico se corre hacia el azul debido a los efectos de confinamiento cuántico de los portadores dentro de los dominios cristalinos de CdSe

3.2 Películas delgadas de CdO

3.2.1 Introducción (CdO)

El óxido de cadmio (CdO), además de ser un óxido semiconductor, también pertenece a los semiconductores II-VI. Últimamente existe un gran interés en el CdO debido a que posee una movilidad mayor que la usual para los semiconductores ($\mu=216 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [Santos, 2005] [Carballeda, 2000], una alta transparencia en el espectro visible y un índice de refracción moderado. Todo esto lo hace muy útil para aplicaciones tales como: celdas solares, fotodetectores, fotodiodos, displays y sensores de gas [Santos, 2005] [Carballeda, 2000]. No ha sido tan bien estudiado como otros óxidos semiconductores como por ejemplo el ZnO ($E_g = 3.3 \text{ eV}$) ya que tiene una energía de gap directo menor. La energía de gap directo para el CdO varía desde 2.25 eV a 2.90 eV. Esta variación se atribuye al llenado de las bandas por el exceso de portadores (efecto Moss Burstein). [Sernelius, 1988]

Las películas delgadas de CdO pueden ser producidas a bajo costo por distintos procesos como por ejemplo sol-gel, spray pirólisis, deposición por vapor químico, deposición por láser pulsado, deposición por baño químico y deposición electroquímica [Santos, 2005] [Carballeda, 2000]. Uno de los métodos más comunes de preparación es la deposición por baño químico en una solución acuosa. Esta técnica presenta la desventaja de formar depósitos que incluyen además de la fase de óxido metálico deseada, la presencia de hidróxidos metálicos [Herrero, 2000] [Asenjo, 2007]. Sin embargo la deposición electroquímica que puede ser llevada a cabo por medio de la reducción del O_2 en una solución orgánica no presenta esas fases indeseadas.

Pero aún las propiedades ópticas del CdO son complicadas debido a la existencia de múltiples reportes con gaps indirectos cuyos valores son: 0.55 eV [Liu, 2003] [Kolher, 1972], 0.8 eV [Koffyberg, 1976] [Ashrafi, 2001], 1.1 eV [Koffyberg, 1976], 1.36eV [Wu, 1997], 1.47 eV [Koffyberg, 1976], 2.1eV [Carballeda, 2000], 2.3 eV [Carballeda, 2000].

3.2.2 Preparación de muestras: caracterización estructural

Las muestras de CdO estudiadas fueron preparadas por Rodrigo Henríquez del Instituto de Química de la Facultad de Ciencias de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. Las películas de CdO fueron preparadas electroquímicamente bajo un potencial controlado sobre electrodos de vidrio cubiertos con $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO), a partir de CdCl_2 (Aldrich 99.9%) 20mmol/L+LiCl 0.10 mol/L en una solución de DMSO (dimethylsulfoxide) a distintas temperaturas: 120°C y 150°C. El proceso consistió en una reducción electroquímica de oxígeno molecular (O_2).

El contenido de oxígeno fue ajustado antes del proceso electroquímico saturando con O_2 por 30min a 100°C. Durante el proceso el flujo de oxígeno fue reemplazado por una atmósfera de Argón. Posteriormente y en algunos casos se realizó

un tratamiento térmico a 350°C bajo un flujo de oxígeno. Los experimentos de deposición del film fueron hechos usando una celda electroquímica convencional de tres electrodos conectada a un potenciostato AUTOLAB PGATAT20. El sustrato de vidrio fue pulido mecánicamente con alúmina 0.03µm, lavado con agua destilada y luego secado en una atmósfera de Argón. Un cable de platino fue usado como contra-electrodo y se utilizó un electrodo de Ag/AgCl/sat como referencia. Las condiciones de deposición se indican en la Tabla 3

Muestras	Tbaño(°C)	Ed (V)
2 y 2T	120	-1.0
3 y 3T	120	-0.8
5 y5T	150	-1.0

Tabla 3.3: N°T: muestras a las cuales se le realizó tratamiento térmico

Para estudiar las propiedades estructurales de los films de CdO se recurrió a la difracción de rayos X. Dicho estudio consistió en investigar la fase cristalina, y la calidad cristalina. En la figura 3.7 se muestra el difractograma para los films de CdO depositados electroquímicamente y se incluye su respectivo patrón JCPDS para comparar. Con asterisco se señalan los picos correspondientes al FTO. El difractograma de las películas de CdO exhibe una estructura cúbica policristalina con una orientación preferencial (200).

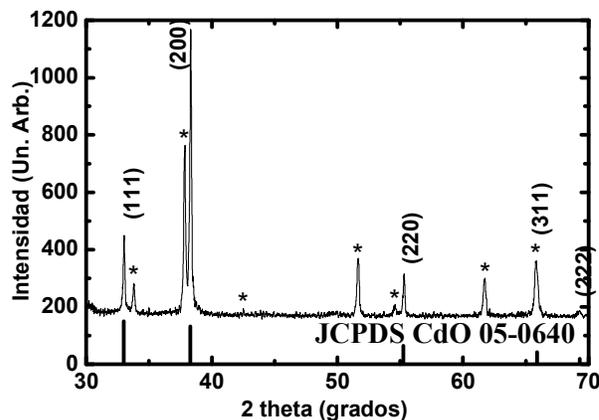


Fig. 3.7: Difractograma de un film de CdO estudiado [Henríquez, 2010]. Las barras verticales corresponden al patrón de CdO [JPCDS CdSe, 1999]. Los picos marcados con asterisco corresponden al FTO [JPCDS FTO, 1999]

3.2.3 Propiedades ópticas

3.2.3.1 Resultados

En la fig. 3.8a aparecen los espectros de transmitancia para tres muestras que no se les realizó el tratamiento térmico. Para algunos casos en 550 nm no llega al 50% y en 600 nm solamente en un caso se obtiene más del 75%. La transmitancia es mayor en la muestra donde la temperatura del baño es menor (para un mismo potencial de electrodeposición) y la transmitancia es menor para un potencial de electrodeposición más catódico (misma temperatura del baño).

La figura 3.8b muestra el espectro de transmitancia para tres muestras de CdO que fueron preparadas de forma idéntica a las anteriores, pero se le realizó un tratamiento térmico a 350°C posterior a la deposición. La transmitancia aumenta de forma más abrupta que las que no se realizó tratamiento térmico. Llega a un 50% en 550 nm y en 600nm es mayor que el 75%. Pero aún es distinto a lo que ocurre por ejemplo con el ZnO donde la transmitancia tiene un crecimiento más abrupto (tipo escalón) [Marotti, 2008]. La transmitancia de la muestra 2T es mayor y aumenta más abruptamente que la transmitancia de la muestra 3T. Lo mismo ocurre entre la muestra 2T y la muestra 5T (la 3T tiene más transmitancia que la 5T). En el primer caso lo que diferencia una muestra de la otra es el potencial de deposición. En el segundo caso es la temperatura del baño. (ver tabla 3.3)

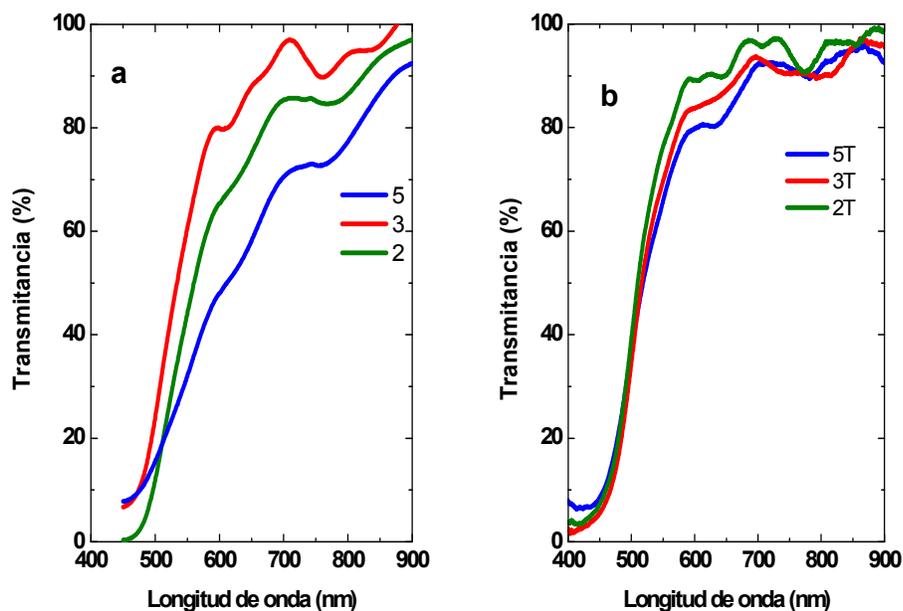


Fig. 3.8: a) Transmitancia de films de CdO sin tratamiento térmico b) Transmitancia de films de CdO con tratamiento térmico

El espectro de reflectancia difusa aparece en la figura 3.9. En él se aprecian varias franjas de interferencia que hacen imposible hallar la posición de los bordes de absorción por medio de la derivada de la reflectancia difusa con respecto a la longitud de onda

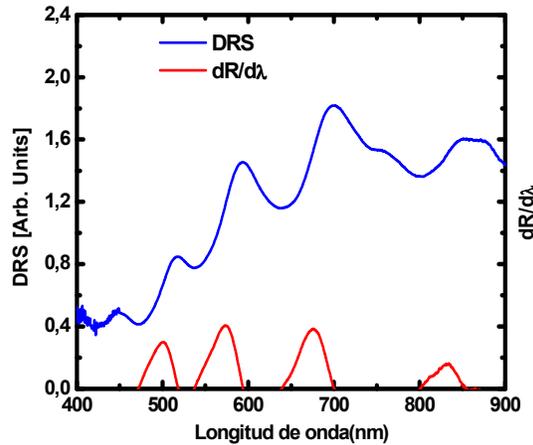


Fig. 3.9: Reflectancia difusa y derivada de la reflectancia difusa para la muestra 3

Se calcularon los valores de energía de gap directo de todas las muestras para conocer la posición del borde de absorción directo de forma más exacta. Para su determinación se realizaron gráficas usuales de $(\alpha hv)^n$ donde hv es la energía de los fotones y α es el coeficiente de absorción que se calcula a partir de la transmitancia ($\alpha = -\ln T$). Esta ecuación no considera la reflectancia en las interfaces y la dispersión de la luz. Para un semiconductor directo “bulk” la gráfica para $n=2$ es una recta, $\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2}/(h\nu)$, mientras que para un semiconductor “bulk” indirecto la gráfica es una recta para $n=1/2$, $\alpha \propto (h\nu - E_g)^2/(h\nu)$, [Marotti, 2008].

Al igual que para los films de CdSe se realizó un ajuste lineal de la gráfica $(\alpha hv)^2$ vs hv , tal como aparece en la fig. 3.10

Si observamos la transmitancia de cada una de las muestra vemos que no es 100% a longitudes de onda más grande que el borde de absorción. Esto puede ser debido a reflectancias en las interfaces, dispersión de la luz y otras absorciones debajo de la energía de ese gap. Estos efectos producen incertidumbre en la línea del cero para $(\alpha hv)^2$ vs hv y en la determinación del gap directo. Con el objetivo de estimar estos efectos obtuvimos un background.

Una opción para obtener dicho background puede ser a partir de la gráfica $(\alpha hv)^{1/2}$ vs hv debido a la sospecha de la existencia de algún gap indirecto [Santos, 2005] [García, 2000]. En un principio se ajustó con una recta toda la gráfica debajo de la energía de gap directo como lo muestra la figura 3.11a. A partir de ella se calculó la energía de gap indirecto. Esta variaba mucho de una muestra a otra y se obtenían valores no

especificados en la literatura. Por lo tanto se buscó otro método. En la gráfica a energías menores que el gap se nota la existencia de dos rectas con diferente pendiente. Entonces se ajustó esta zona con dos rectas como aparece en la figura 3.11b. Las variaciones de las energías no fueron muy grandes de una muestra a otra y se encontraron valores cercanos a los reportados en la literatura. Cada uno de los gaps indirectos produce un background que puede ser escrito de la siguiente manera: $\alpha_{back}=(Ah\nu+B)^2/(h\nu)$, donde A y B son obtenidos del ajuste lineal de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ [Marotti, 2008].

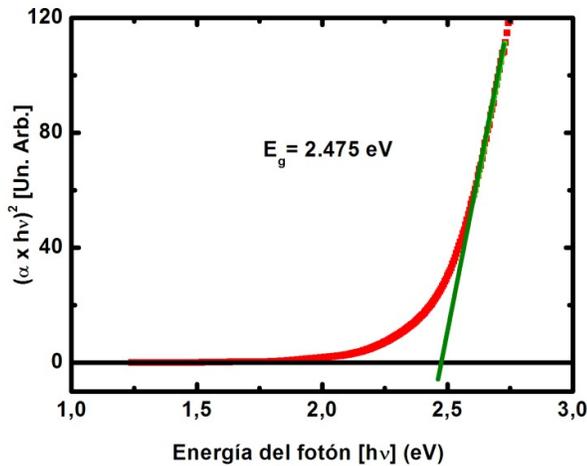


Fig. 3.10: Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para la muestra 2T, con su respectivo ajuste lineal para obtener la energía del gap

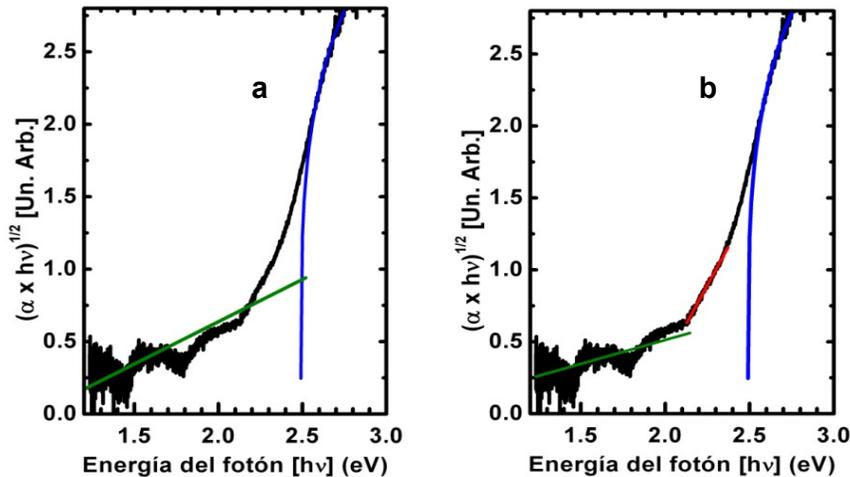


Fig. 3.11: a) ajuste del gap indirecto con una sola recta. b) ajuste del gap indirecto con dos rectas. La curva azul representa el gap directo

Posteriormente se calculó una nueva energía del gap directo a partir de un nuevo coeficiente de absorción que se obtuvo restando el background proveniente de los gaps indirectos al coeficiente de absorción inicial $\alpha_{nuevo} = \alpha_{inicial} - \alpha_{back}$. El α_{nuevo} se

utilizó para una nueva determinación del gap directo (ver figura 3.12). La energía del gap directo aumentó con respecto al ajuste anterior (ver figura 3.10) y disminuyó la dispersión lo que representa una mejora en la determinación del borde directo.

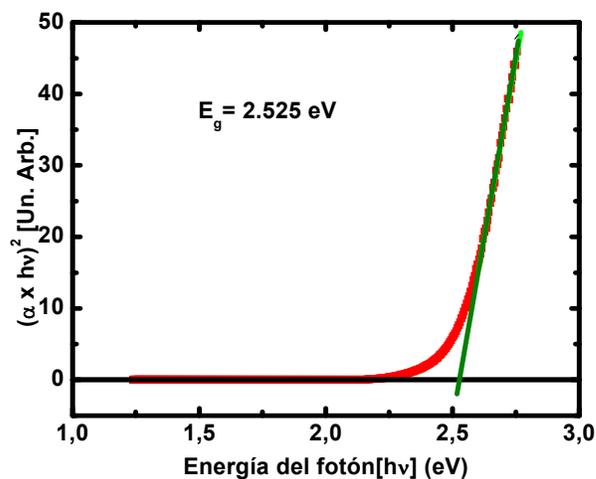


Fig. 3.12: Gráfica de $(\alpha hv)^2$ vs hv para la muestra 2T luego de restar el background, con su respectivo ajuste lineal para obtener la energía del gap

Los resultados obtenidos de dichos ajustes aparecen resumidos en la tabla 4

Muestra	Tbaño(°C)	Ed(V)	TT	Egd(eV)	Egi ₁ (eV)	Egi ₂ (eV)
2T	120	-1.0	SI	2.53	1.91	0.498
3T	120	-0.8	SI	2.54	1.85	0.491
5T	150	-1.0	SI	2.59	1.79	0.590
2	120	-1.0	NO	2.54	1.87	1.15
3	120	-0.8	NO	2.44	1.89	1.06
5	150	-1.0	NO	2.64	2.04	1.04

Tabla 3.4 Ed: Potencial de electrodeposición; TT: Tratamiento térmico; Egd: Energía de gap directo; Eg1: Energía del primer gap indirecto; Eg2: Energía del segundo gap directo

Para las muestras con TT (tratamiento térmico a 350°C) los valores de energía del gap directo están comprendidos entre 2.53 eV y 2.59 eV, mientras que para las muestras sin TT están comprendidos entre 2.44 eV y 2.64 eV (ver Tabla 3.4 y figura 3.13). La

variación de la energía del gap directo de una muestra a otra es mayor para las muestras sin TT que para las que se realizó el TT. En lo que respecta a la temperatura del baño, se aprecia un aumento en la energía del gap directo con dicha temperatura manteniendo el potencial de deposición constante. Manteniendo la temperatura del baño constante, y haciendo el potencial de deposición más catódico, la energía del gap directo para muestras con TT disminuye. Para las muestras sin TT ocurre lo contrario.

El TT puede producir una disminución en el número de portadores y un aumento de la movilidad [Santos, 2005]. El exceso de portadores llena los estados de baja energía de la banda de conducción según el principio de exclusión de Pauli con el consiguiente aumento en la energía del gap. Esto es conocido como el efecto de Moss Burstein [Sernelius, 1988]. Por esta razón la energía del gap directo es mayor en gran parte de las muestras sin TT que con TT. Hay que agregar que los valores del gap directo obtenidos son menores al valor obtenido de los cálculos de estructura de bandas mostrado en el capítulo. que era de 2.88 eV, aunque la diferencia no es grande.

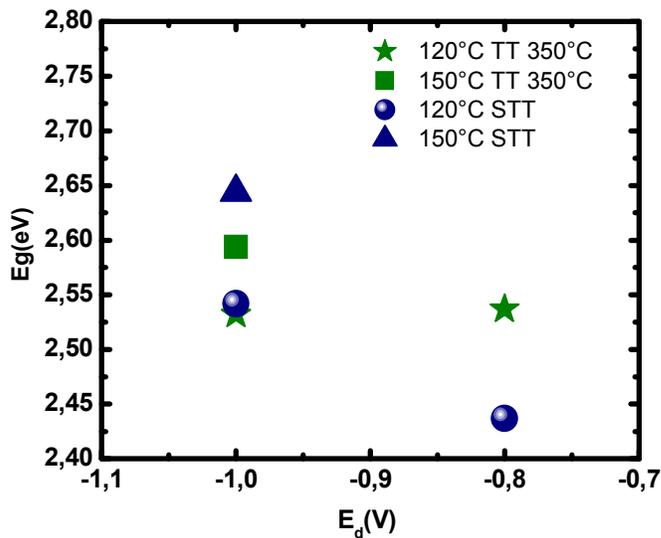


Fig. 3.13: Gráfica de la energía del gap directo en función del potencial de electrodeposición

La energía del primer gap indirecto se encuentra entre 1.79 eV y 1.91 eV para muestras con TT y entre 1.87 eV y 2.04 eV para muestras sin TT (ver Tabla 3.4 y figura 3.14a). El valor de los cálculos de estructura de bandas es de 1.68 eV, por lo tanto los valores medidos son mayores, aunque la diferencia no es grande. El rango de valores para las muestras sin TT es mayor que para muestras con TT. Para las muestras sin TT la energía disminuye cuando el potencial se hace más catódico (manteniendo la temperatura del baño constante) y crece con la temperatura del baño (manteniendo el potencial de electrodeposición constante). Para las muestras con TT ocurre lo contrario.

En cuanto a la energía del segundo gap indirecto la figura 3.14b muestra la existencia de dos zonas claramente diferenciadas, una superior correspondiente a muestras sin TT y otra inferior a muestras con TT. Este gap indirecto parece provocado por una fase amorfa u otras especies como el CdO_2 que al hacerle el tratamiento térmico a la muestra se transforman en CdO [Henríquez, 2009]. Este gap indirecto no está presente en el cálculo de estructura de bandas del capítulo 2

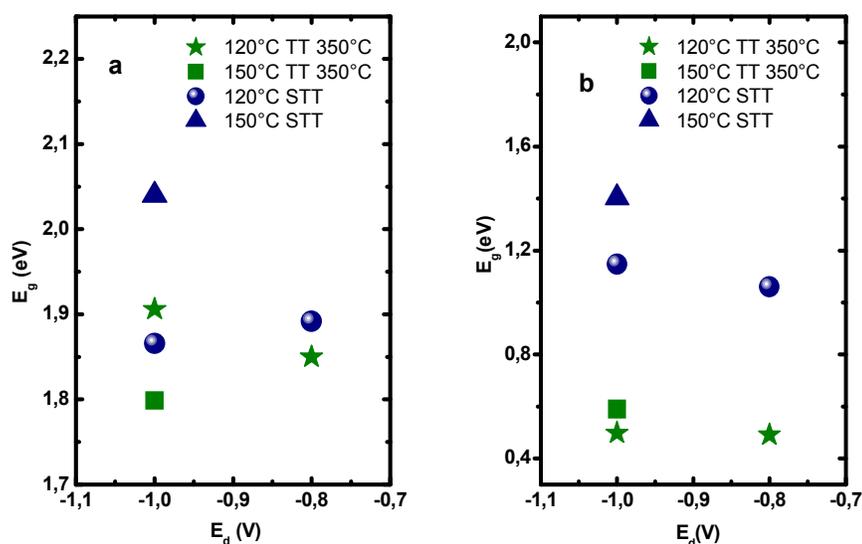


Fig. 3.14: a) Gráfica de la energía del 1er gap indirecto b) Gráfica del 2do gap indirecto. Ambas son en función del potencial de electrodeposición

3.3 Conclusiones

La caracterización estructural ha demostrado la presencia de la fase wurzite. El tamaño de los dominios cristalinos y la energía del gap pudieron ser relacionadas con el potencial de electrodeposición. Los valores de los diámetros están entre 148 Å y 269 Å. Los valores de la energía del gap están entre 1.744 eV y 1.782 eV. El tamaño disminuye cuanto más catódico es el potencial. En cambio la energía del gap aumenta. Esto es explicado por los efectos de confinamiento cuántico.

Las películas delgadas de CdO crecidas por deposición electroquímica mediante un proceso de reducción de oxígeno molecular presentan una gran transmitancia llegando a un 90 % en algunos casos. Estas películas poseen tres bordes de absorción: uno directo y dos indirectos. La energía del gap directo varía entre 2.53 eV y 2.59 eV para las muestras con TT y entre 2.44 eV y 2.64 eV para muestras sin TT. La energía del 1er gap indirecto varía entre 1.79 eV y 1.91 eV para muestras con TT y entre 1.85 eV y 2.05 eV para muestras sin TT. La energía del segundo gap indirecto varía entre 0.491 eV y 0.590 eV para muestras con TT y entre 1.04 eV y 1.15 eV para muestras sin TT.

El tratamiento térmico cambia drásticamente las propiedades ópticas disminuyendo las dispersiones en los valores obtenidos de energía de gap, así como en los espectros de transmitancia (las muestras se vuelven más transparentes).

3.4 Referencias (Alfabéticamente)

[Asenjo, 2007] Indium sulfide buffer layers deposited by dry and wet methods Asenjo, B., Sanz, C., Guillén, C., Chaparro, A. M., Gutiérrez, M. T., Herrero, J., Thin Solid Films 515 (2007) 6041

[Ashrafi, 2001] Single-crystalline rocksalt CdO layers grown on GaAs (001) substrates by metalorganic molecular-beam epitaxy A. Ashrafi, H. Kumano, I. Suemene, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong Applied Phys Lett 79(2001) 470

[Banyai, 1993] Semiconductor Quantum Dots L. Banyai, S.W. Koch, World Scientific Singapore, 1993

[Bojorge, 2007] Synthesis and optical characterization of ZnO and ZnO:Al nanocrystalline films obtained by the sol-gel dip-coating process C.D. Bojorge, H. R. Cánepa, U. E. Gilabert, D. Silva, E. A. Dalchiele, R.E. Marotti. J. Matr Sci Mater Electron 18 (2007) 1077

[Brus, 1998] Chemical Approaches to Semiconductor Nanocrystals L. Brus, J. Phys. Chem Solid 59 (1998) 459

[Carballeda, 2000] High Transmittance of CdO Thin Films, Obtained by the Sol-Gel Method D. M. Carballeda-Galicia, R. Castanedo-Pérez, O. Jiménez-Sandoval, S. Jiménez-Sandoval, G Torres-Delgado, C. I. Zúñiga-Romero Thin Solid Film 371 (2000) 105-108

[Chate, 2010] Characterization of cadmium selenide films for photovoltaic applications; P.A. Chate, P.P. Hankare, D.J. Sathe; J. Alloys Compd, 505 (2010) 140

[Choi, 2001] Electrochemical Preparation of Cadmium Selenide Nanoparticles by the Use of Molecular Templates; S.J. Choi, D. H. Woo, N. Myung, H. Kang, S. M. Park; J. Electrochem Soc 148 (2001) C569

[Cortes, 2004] Grain size dependence of the bandgap in Chemical Bath Deposited CdS thin films A. Cortes, H. Gómez, R. E. Marotti, G. Riveros, E. A. Dalchiele, Solar Energy Mater. Sol. Cells 82 (2004) 21

[Hankare, 2010] X-ray and optical properties of chemically deposited nanocrystalline CdSe thin films; P.P. Hankare, P.A. Chate, D.J. Sathe, B.V. Jadhav; J. Alloys Compd, 505 (2010) 140

[Henríquez, 2009] Reduction mechanism of O₂ in DMSO and metal oxide thin film formation: CdO case *study* R. Henríquez, P. Grez, E. Muñoz, E. A. Dalchiele, R. E. Marotti, H. Gómez, Electrochemical and Solid-State Letters **12** (8), H288 – H291 (2009)

[Henríquez, 2010] Optical properties of CdSe and CdO thin films electrochemically prepared R. Henríquez, P. Grez, E. Muñoz^a, H. Gómez, J.A. Badán, R.E. Marotti, E.A. Dalchiele; Thin Solid Films 518(7) 1774-1778

[Henríquez, 2011] Electrodeposition of nanocrystalline CdSe thin films from dimethyl sulfoxide solution: Nucleation and growth mechanism, structural and optical studies; H. Henríquez, A. Badán, P. Grez, E. Muñoz, J. Vera, E. A. Dalchiele, R. E. Marotti, H. Gómez; Electrochimica Acta 56 (13) 4895-4901

[Herrero, 2000] Photovoltaic windows by chemical bath deposition J. Herrero, M. T. Gutierrez, C. Gillén, J.M. Doña, M. A. Martínez, A. M. Chaparro and R. Bayon., Thin Solid Films 361 (2000) 28

[JCPDS, 1999] Powder Diffraction File, Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) File N° 08-0459 (hexagonal wurtzite CdSe), 1999

[Koffyberg, 1976] Optical properties and energy-band structure of CdO F. P. Koffyberg, Phys Rev 13 (1976) 4470

[Kolher, 1972] Optical properties and energy-band structure of CdO H. Kölher; Solid State Comm. 11(1972) 1687

[Kolkate, 2006] Structural, compositional, and optical properties of electrochemically deposited stoichiometric CdSe thin films from non-aqueous bath; A.V. Kolkate, U.B. Suryavanshi, C.H. Bhosale; Solar Energy 80, 156 2006

[Liu, 2003] Synthesis and electronic transport studies of CdO nanoneedles X. Liu, C Li, S. Han, J. Han, C. Zhou Applied Phys Letters 82 (2003) 1950

[Ma, 2005] Road Map for the Controlled Synthesis of CdSe Nanowires, Nanobelts, and Nanosaws—A Step Towards Nanomanufacturing; C Ma, Z.L. Wang; Adv Mater. 17 (2005) 2635

[Marotti, 2008] Characterization of ZnO and ZnO:Al thin films deposited by the sol-gel dip-coating technique R. E. Marotti, C. D. Bojorge, E. Brioitman, H. R. Cánepa, J. A. Badán, E. A. Dalchiele, A. J. Gellman *Thin Solid Films* 517 (2008) 1077-1080

[Nemec, 2006] Highly luminescent CdSe nanocrystalline films prepared by chemical bath deposition; P. Nemec, M. Simurda, I. Nemec, D. Sprinzi, P. Formanek, P. Maly; *J Cryst Growth* 292 (2006) 78

[Nikitin, 1997] Zero-dimensional excitonic confinement in locally strained $Zn_{1-x}Cd_xSe$ quantum wells; V. Nikitin, P. A. Crowell, J. A. Gupta, D. D. Awschalom, F. Flack, and N. Samarth; *Appl. Phys. Lett.* 71, 1213 (1997)

[Pankove, 1971] *Optical Processes in Semiconductor*, Dover Publication, 1971

[Santos, 2005] Dependence of electrical and optical properties of sol-gel prepared undoped cadmium oxide thin films on annealing temperature J Santos Cruz, G Torres-Delgado, R Castanedo-Pérez, S. Jiménez-Sandoval, O. Jiménez-Sandoval, C. I. Zúñiga-Romero, J. Márquez-Marin, O. Zelaya-Angel. *Thin Solids Films* 493 (2005) 83-87

[Sernelius, 1998] Band-Gap Tailoring of ZnO by Means of Heavy Al Doping, B. E. Sernelius, K. F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist *Physical Review B* 37 (1988)17

[Simurda, 2005] Single-step light-assisted patterning of photonic properties of chemical-bath-deposited CdSe nanocrystalline films; M. Simurda, P. Nemec, F. Trojanek, P Maly, T. Miyoshi, K. Kasatani; *Thin Solid Films* 480-481 (2005)457

[Wu, 1997] The effects of different interfacial environments on the optical nonlinearity of nanometer-sized CdO organosol X .Wu, R. Wang, B. Zou, P. Wu, L. Wang, J. Xu, W. Huang. *Appl Phys Lett.* 71(1997) 2097

[Xin, 1996] Formation of self-assembling CdSe quantum dots on ZnSe by molecular beam epitaxy; S. H. Xin, P. D. Wang, Aie Yin, C. Kim, M. Dobrowolska, J. L. Merz, J. K. Furdyna; *Appl. Phys. Lett.* 69, 3884 (1996)

[Yoffe, 1993] Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems A. D. Yoffe, *Advances in Physics*, 42, 173-262 (1993)

Capítulo 4: Nanohilos de Silicio

4.1 Introducción

El silicio, elemento muy abundante en la naturaleza, es uno de los semiconductores más importantes debido a sus flexibles características físicas que lo hace apto para aplicaciones en la microelectrónica y en la fotónica. Es el material más usado en la fabricación de celdas solares, pero a pesar de eso tiene una baja absorción en el visible y en el infrarrojo cercano. Debido a que la mayoría de la luz solar está en ese rango, las celdas solares de silicio tienen que ser muy gruesas para absorber la mayor cantidad de fotones posibles. Convencionalmente las celdas solares son construidas de juntas planas de semiconductores n y p, donde el potencial electrostático en la interfase provee de una fuerza para separar las cargas. La colección eficiente de los portadores de carga generados a una distancia dada de la junta, depende de la longitud de difusión de los portadores minoritarios en las regiones p y n. La longitud de difusión está limitada por mecanismos de recombinación en la red de silicio. Para minimizar dicha recombinación y optimizar la colección, las celdas deben ser construidas de silicio cristalino de alta pureza con una longitud de difusión de portadores minoritarios grande. Pero su aplicación práctica está limitada debido a los altos costos de producir y refinar ese material puro. Además hay que agregarle los costos de los dispositivos agregados.

Una solución a este problema es desacoplar la dirección de absorción de la luz y la dirección de colección de los portadores. Los dispositivos que absorben fotones y colectan las cargas en direcciones ortogonales cumplen estas condiciones. Las celdas multijuntas paralelas formadas por capas alternadas n y p, donde las cargas son extraídas lateralmente, cumplen este requisito (ver fig. 4.1). Estas celdas tienen eficiencias teóricas de colección de cargas cercanas a la unidad y son altamente tolerantes a los defectos. Sin embargo la fabricación requiere múltiples pasos de deposición de films, aumentando el costo de la celda y perjudicando su implementación a gran escala.

Otra solución es fabricar juntas p-n normales a la superficie del sustrato, como en un array de nanohilos de silicio compuestos de una parte interior y otra exterior con polaridad de portadores opuesta (ver fig. 4.1). Los nanohilos son nanoestructuras con forma cilíndrica cuyo diámetro es del orden de los nanómetros y la relación largo-diámetro es mayor a 1000. La junta en este caso es radial, por lo tanto los portadores de carga minoritarios fotogenerados se disocian y se transfieren a lo largo de la dirección radial del cilindro. Esto hace que el diámetro óptimo de los cilindros sea aproximadamente dos veces la longitud de difusión de los portadores minoritarios, que va desde cientos de nanómetros a unos pocos micrómetros, aún en altas densidades de portadores ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Como la junta radial asegura una extracción de carga eficiente, la longitud de los cilindros puede ser lo suficientemente larga como para absorber la mayor cantidad de radiación solar. Se ha demostrado la posibilidad de

fabricar estas estructuras con métodos como: crecimiento por deposición de vapor químico (CVD), Electroless Metal Deposition (EMD) y etching de ion reactivo (RIE).

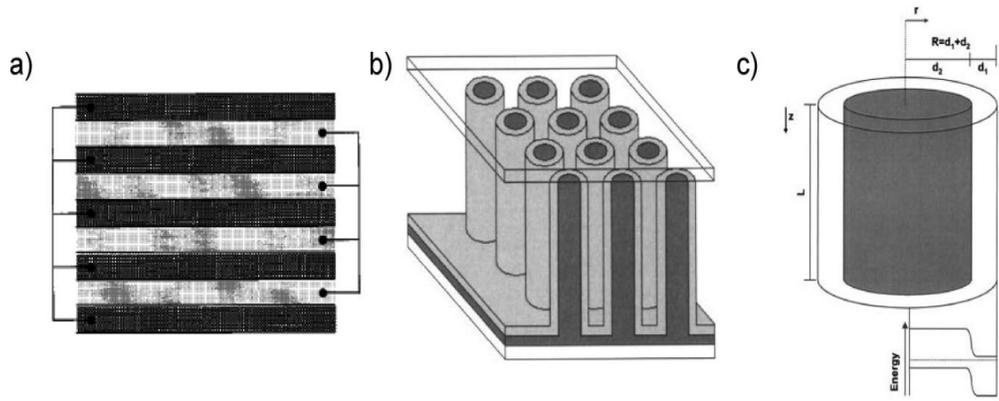


Fig. 4.1 a) Heterojunturas multicapas que requieren múltiples pasos de deposición y procesamientos postcrecimientos para conectar las capas individuales b) Heteroestructuras radiales alineadas verticalmente, requiriendo mínimos pasos de fabricación. Desacoplan exitosamente las direcciones de absorción y de difusión de los portadores minoritarios c) Los diámetros de del core tipo p y del recubrimiento tipo n pueden ser optimizados.

Otro gran problema de las celdas solares que genera grandes pérdidas de energía es la reflexión óptica. Las muestras de nanohilos de silicio preparadas son muy negras, por lo que tienen propiedades antirreflectivas importantes. Estas propiedades se deben a dos causas. La primera es el cambio gradual del índice de refracción efectivo entre el sustrato y el aire. Esto es lo mismo que sucede en una de las superficies más negras que existen en la naturaleza: la córnea de los ojos de las polillas [Dewan, 2012]. Estas poseen protuberancias con dimensiones menores que la longitud de onda, lo que genera un cambio gradual en el índice de refracción efectivo. La otra causa es el atrapado de luz debido a múltiples eventos de scattering en los nanohilos. De acuerdo a la teoría de Lorenz Mie, cuando las estructuras con dimensiones mayores a la longitud de onda son iluminadas, puede ocurrir una importante dispersión que domina el transporte de luz. Estos dispersan la luz incidente, cambiando su dirección para ser nuevamente dispersada en otro proceso. Estos múltiples procesos de dispersión prolongan el camino óptico de la luz, generando un aumento en la absorción.

A pesar de estas ventajas las celdas solares de nanohilos de silicio han tenido una eficiencia menor que las celdas convencionales debido a una alta recombinación superficial. Las propiedades eléctricas se degradan debido a una acelerada recombinación de los portadores fotogenerados, perjudicando todas las ventajas ópticas de los nanohilos de silicio. Sin embargo [Lin, 2013] ha conseguido fabricar una celda basada en nanohilos de silicio con una eficiencia de conversión de 17.11% y un área de

125 x 125 mm². El éxito de esta celda radica en la pasivación dieléctrica que reduce las recombinaciones manteniendo la ventaja del excelente atrapado de luz.

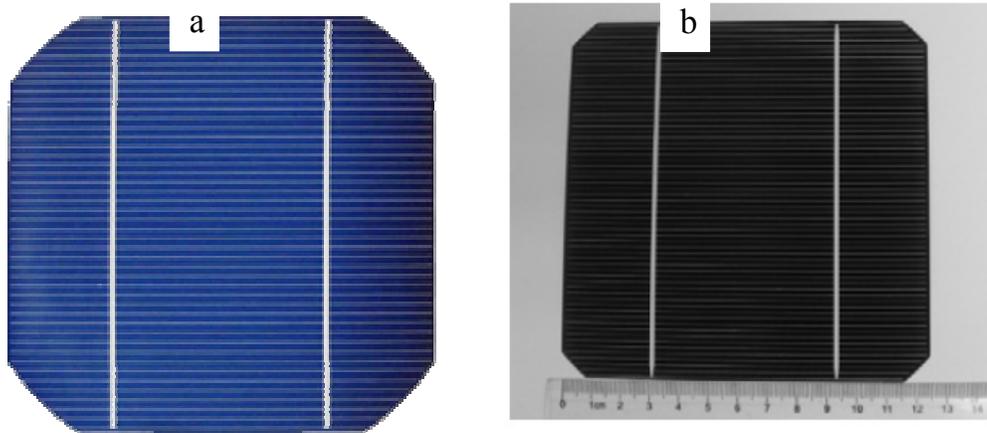


Fig. 4.2: a) celdas de silicio monocristalino b) celda de silicio basadas en SiNW preparada por [Lin, 2013]. Se aprecia claramente el aspecto negro de la celda basada en SiNW

Pero además de mejorar las propiedades eléctricas, sus propiedades ópticas están siendo intensamente estudiadas. [Sturmberg, 2011] describe las propiedades ópticas de los nanohilos de Si usando lo que llama un “método modal semianalítico”. Los campos electromagnéticos dentro del array son descritos como una superposición de modos de Bloch. Estudiando las propiedades de cada modo de Bloch por separado, incluyendo su propagación y reflexión, se llega a la conclusión de que la absorción es dominada por unos pocos modos. Estos absorben bien debido al buen acople con el campo incidente, alta concentración de energía dentro de los nanohilos y resonancias de Fabry Perot fuertes. Habiendo determinado que el proceso de absorción de los nanohilos está relacionado con pocos modos de Bloch, se pueden manipular estos, modificando la geometría del array para optimizar la absorción. Estos estudios numéricos fueron realizados considerando un arreglo de nanohilos ordenado con período de red y diámetro definidos. Se utilizó el método FDTD (finite difference time domain), FEM (finite element method) y el método de la matriz de transferencia.

Pero en realidad los arreglos de nanohilos fabricados en el laboratorio muestran cierto grado de desorden. En el caso de nanohilos con una distribución de diámetro no hay un pico estrecho en la absorción [Bao, 2010]. Usando simulaciones de FDTD, diferentes diámetros dan diferentes frecuencias de resonancia y de esta manera diferentes picos de absorción. Así la absorbancia es ensanchada y aumentada. La aleatoriedad en la posición aumenta levemente la absorción. [Lagos, 2011] utilizando otro método, RCWA (Rigorous Coupled Wave Approach), obtiene los mismos resultados para la aleatoriedad en el diámetro y en la posición. Pero además menciona el desorden en la orientación. Cuanto más desorden haya en la orientación menor es la absorción.

[Convertino, 2010] trata de la reflectividad de filmes de nanohilos de silicio altamente desordenados. Obtiene los espectros experimentales de la reflectancia de nanohilos de Si crecidos sobre SiO₂ y sobre Si. Los espectros de reflectancia para los nanohilos cortos (0.15 μm-0.20 μm, 0.5 μm-0.7 μm) muestran franjas de interferencia. Las franjas de interferencia indican que el arreglo de nanohilos se comporta como un film caracterizado por un índice de refracción efectivo y un espesor efectivo. Se consiguió una buena simulación de los espectros experimentales considerando la capa de nanohilos subdivididos en doce subcapas de material compuesto Si/aire caracterizado por un incremento en el índice de refracción hacia adentro. La disminución del índice de refracción hacia afuera es debido a la disminución del factor de llenado del Si a lo largo de la dirección de crecimiento. Es importante observar que para los nanohilos más cortos (0.15 μm-0.20 μm) el espesor efectivo usado para ajustar los datos experimentales es similar al largo de los nanohilos. En el caso de los nanohilos con una longitud de 0.5 μm-0.7 μm el espesor efectivo es más pequeño que su largo. Esto puede ser debido a que los nanohilos más largos se apartan un poco de la dirección de crecimiento vertical. Otra razón es una distribución de la longitud no homogénea haciendo la parte de más adentro, más densa que la de afuera. Para los nanohilos más largos (20-25 μm) la situación es completamente diferente. No existen franjas de interferencia en el espectro. La ausencia de franjas de interferencia indica que la capa de nanohilos no puede ser tratada como en el caso anterior porque se pierde la coherencia espacial [Stenzel, 2005]. Lo más apropiado es describir la reflectividad, la absorción y la transmisión mediante un modelo analítico [Street, 2009]. Este considera la capa de nanohilos de Si como un ensemble de reflectores ópticos difusos encima de una superficie parcialmente reflectante. Para determinar la reflectividad y la absorción de la capa de nanohilos sin considerar el substrato, definimos una función densidad P(N), que es la probabilidad de que un fotón, en ausencia de absorción, sea reflejado fuera de la capa después de N eventos de scattering. En cada evento de scattering, la fracción de fotones que no se absorbe es de exp(-αd_{NW}) donde α es el coeficiente de absorción del silicio y d_{NW} es la longitud de absorción, que la tomamos como el diámetro de los nanohilos. Por lo tanto la reflectividad de la capa de nanohilos es:

$$R_{ND} = \int_0^{\infty} P(N) \exp(-\alpha N d_{NW}) dN \quad (4.1)$$

donde N se asume que es suficientemente grande y por lo tanto es una variable continua. Tenemos que calcular ahora la probabilidad P(N). La probabilidad de que el fotón sea reflejado hacia el exterior sin ningún evento de scattering es P(0)=1/N₀. Cómo la luz es dispersada al azar en la muestra, $\left(1 - \frac{dN}{N_0}\right)$ es la probabilidad de que el fotón no salga reflejado entre N-dN y N eventos de scattering:

$$1 - P(N) = \left(1 - P(N - dN)\right) \left(1 - \frac{dN}{N_0}\right) \quad (4.2)$$

donde $1-P(N)$ es la probabilidad de que no salga reflejado después de N eventos de scattering y $1-P(N-dN)$ que no salga luego de $P(N-dN)$ eventos.

$$\text{cuando } dN \rightarrow 0 \quad \frac{dP(N)}{dN} = -P(N) \frac{dN}{N_0} \quad (4.3)$$

con la condición $P(0)=1/N_0$ es la probabilidad de que el fotón sea reflejado fuera de la capa sin haber sufrido ningún evento de scattering.

$$P(N) = \exp\left(-\int_0^N \frac{dN}{N_0}\right) \quad (4.4)$$

$$\text{entonces } P(N) = \frac{1}{N_0} \exp\left(-\frac{N}{N_0}\right) \quad (4.5)$$

Asumiendo una transmisión despreciable de la luz a través de la mata

$$R_{ND} = \frac{1}{N_0} \int_0^\infty \exp(-N/N_0) \exp(-\alpha N d_{NW}) dN = \frac{1}{1+N_0\alpha d_{NW}} \quad (4.6)$$

Para estudiar la transmisión a través de la mata se necesita un modelo para el scattering de la luz. El scattering es determinado por la teoría de Rayleigh- Mie [Silverman, 1998]. Es una complicada función que depende del tamaño de los nanohilos, de la longitud de onda y de la densidad de la capa. Afortunadamente, la dispersión es lo suficientemente grande como para que la capa tenga una transmitancia mínima. Esto hace que los detalles de la dispersión no sean importantes. Por el otro lado para longitudes de onda suficientemente grandes, donde la capa es transmisora, es suficiente el modelo de Rayleigh. El scattering depende de la longitud de onda como λ^{-4} para partículas esféricas y como λ^{-3} para rods [Borhen, 1983]. La transmitancia aplicando el modelo de los rods queda como:

$$T = \exp(-\sigma w \lambda^{-3}) [1 - A(w)] \quad (4.7)$$

donde w es el ancho total de la capa y σ es la sección eficaz de scattering para una capa en particular. El término exponencial representa la transmisión en ausencia de absorción en los nanohilos, y $A(w)$ es el término de absorción de la capa.

Se sabe que $1 = A(w) + R_{ND} + T$. Si $A(w) + R_{ND} \gg T$, $1 \cong A(w) + R_{ND}$, por lo que aproximamos $A(w)$ por $1-R_{ND}$. Así T se expresa como:

$$T = \frac{1}{1+N_0\alpha d_{NW}} \exp(-\sigma w \lambda^{-3}) \quad (4.8)$$

La aproximación para $A(w)$ es válida si la capa es suficientemente gruesa donde solamente hay una transmisión significativa si $N_0\alpha d_{NW} < 1$. Esto último se justifica mediante la fracción de fotones que se absorben $\exp(-\alpha d_{NW})$. Si $N_0\alpha d_{NW} < 1$ quiere decir que luego de N_0 eventos de scattering la fracción $\exp(-\alpha d_{NW})$ es mayor que $1/e=0.37$.

Con esto la fracción de fotones que aún quedan sin absorberse llega al 37% y hay más posibilidades de transmisión.

Las propiedades ópticas del sustrato también necesitan ser consideradas cuando hay una transmisión significativa a través de la capa. Una fracción T de la luz incidente es transmitida a través de la capa. De la luz transmitida, una fracción R_s es reflejada desde el sustrato. El resto es absorbido por el sustrato. La luz reflejada por el sustrato es de vuelta transmitida a través de la capa con probabilidad T, o reflejada hacia el sustrato con probabilidad R_N . Incluyendo múltiples reflexiones entre los nanohilos y el sustrato, la reflexión total R está dada por lo que la transmitancia depende principalmente de la dispersión

$$R = R_{ND} + TR_S T + TR_S R_{ND} R_S T + T(R_S R_{ND})^2 R_S T \dots = R_{ND} + \frac{R_S T^2}{1 - R_S R_{ND}} \quad (4.9)$$

Hay dos límites de R_{ND} , uno cuando $\alpha \approx 0$, que en ese caso no hay absorción, por lo tanto solamente la luz se refleja o se transmite. En el segundo caso nos tenemos que fijar en la ecuación 4.9, allí $N_0 \alpha d_{NW} \gg 1$ por lo tanto $\frac{1}{1 + N_0 \alpha d_{NW}} \rightarrow \frac{1}{N_0 \alpha d_{NW}}$

$$R_{ND} \approx 1 - T \text{ si } \alpha \approx 0 \text{ Y } R_{ND} \approx \frac{1}{N_0 \alpha d_{NW}} \text{ si } \alpha \rightarrow \infty \quad (4.10)$$

4.2 Preparación de muestras

Se estudiaron arreglos de nano hilos de silicio preparados por el método EMD (Electroless Metal Deposition). Esta técnica además de ser barata tiene grandes ventajas: a) los nanohilos son una parte integral del wafer de silicio. Los nanohilos tienen contacto eléctrico de alta calidad con el sustrato de silicio y son muy robustos como para separarse de él. b) los nano hilos tienen un camino electrónico 1D directo permitiendo un transporte de carga eficiente. c) las propiedades eléctricas de los nano hilos son heredadas directamente del sustrato, por lo tanto no hay necesidad de dopar [Dalchiale, 2010].

Las muestras fueron hechas por el Prof. Enrique Dalchiale. Estas fueron preparadas a partir de chips de distintos wafers de silicio. Además a los wafers de las muestras 2 y 3 se le creció una película de silicio dopado tipo n. A partir de allí se siguieron los mismos pasos para todas las muestras.

Los chips fueron limpiados para luego ser oxidados en $H_2O_2/HCl/H_2O$ (2:1:8) a 353K por 15 min para remover cualquier traza de metales pesados y especies orgánicas. Posteriormente se limpiaron con agua destilada, se les hizo un proceso de etching con HF, se limpiaron de nuevo con agua destilada y se secaron bajo N_2 . Inmediatamente fueron usados como sustrato para crecer los arreglos de nanohilos de silicio. Para crecerlos se realizó en los chips un proceso conocido como Electroless Metal

Deposition (EMD). Se sumergieron en una solución acuosa de HF/AgNO₃ por 15-30 min a temperatura ambiente (la concentración de HF y AgNO₃ fueron 5.0 M y 0.04 M, respectivamente) realizándose un etching selectivo. El largo de los nanohilos puede ser controlado mediante el tiempo de tratamiento, en este caso fue de una hora. Posteriormente las muestras fueron limpiadas con agua destilada y secadas a temperatura ambiente. Se sumergieron en una solución acuosa de 30 wt. % HNO₃ por 60 seg para remover toda traza de plata. En la tabla 1 se describen cada una de las muestras especificando las características del wafer de silicio a partir del cual se crecieron los nanohilos.

Muestra	Orientación	Tipo	Resistividad Min- Max (Ω .cm)	Acabado	Color a simple vista
1	100	P	1-3	As Cut	Marrón oscuro
2	100	P	1-5	Pol2	Negro
3	100	P	1-5	Pol2	Negro
4	111	P	50-100	Pol1	Marrón
5	111	P	50-100	Pol1	Marrón
6	100	P	1-10	Pol2	Negro

Tabla 4.1 Pol1: Pulido una cara, Pol2: Pulido dos caras, As Cut: Silicio Cortado y posterior crecimiento nanohilos

A continuación se muestra el aspecto de las muestras a simple vista y se incluye dos micrografías SEM: una de la muestra 5 crecida sobre un substrato (111) y otra de la muestra 6 crecida sobre un substrato (100)

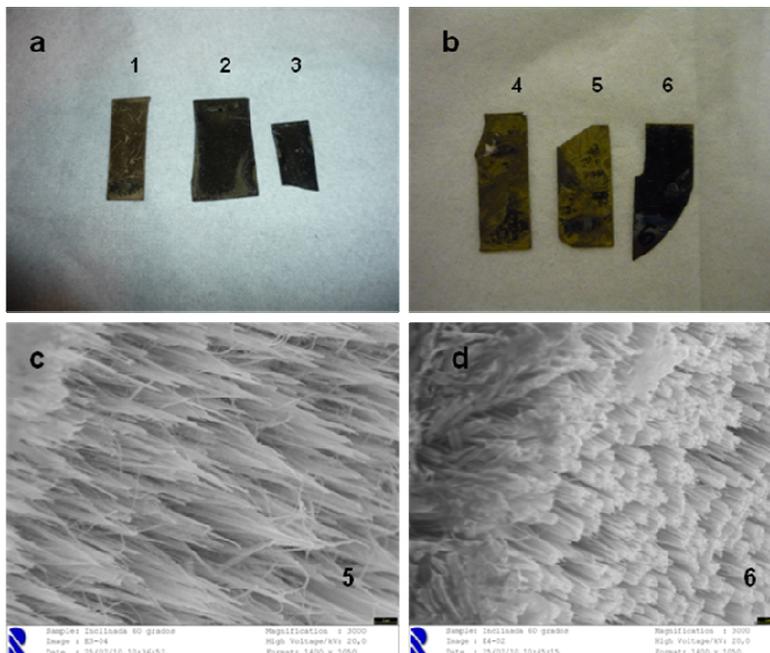
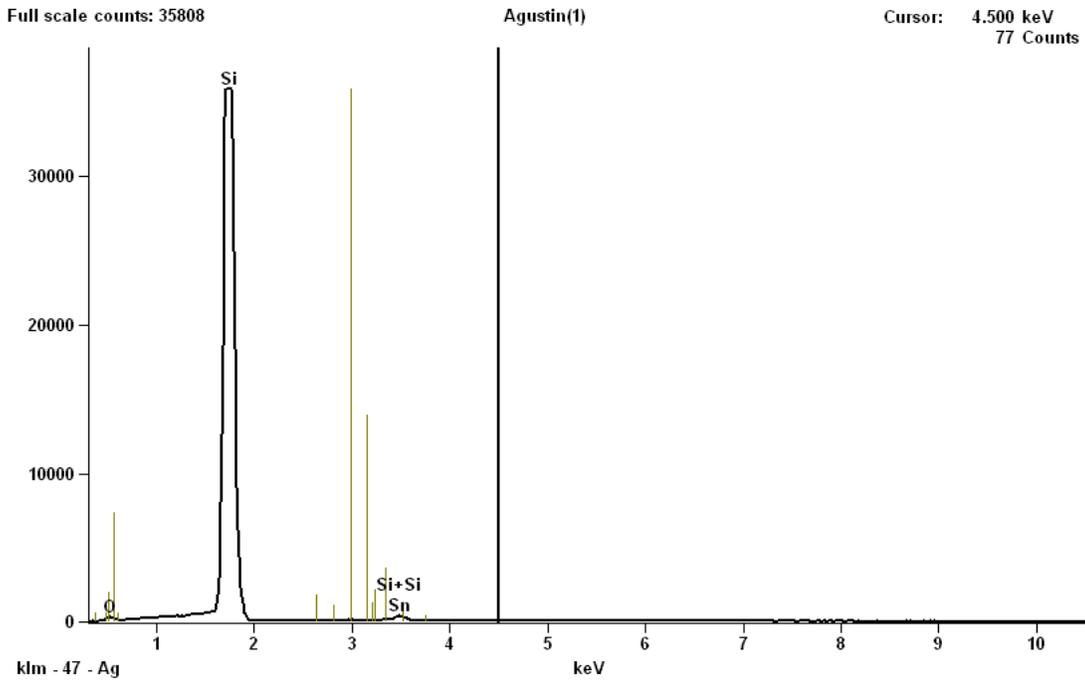


Fig 4.3: fotografía en las que se aprecia el aspecto a simple vista de las muestras a) 1, 2 y 3 b) 4, 5 y 6. c) fotografía SEM de las muestra 5 d) fotografía SEM de la muestra 6

4.3 Caracterizaciones preliminares

Se trató de averiguar si luego de sumergir la muestra en la solución de HNO_3 , está aún seguía manteniendo plata. Si hubiera nanopartículas de plata, las mismas tendrían influencia en las propiedades ópticas, haciendo más difícil el estudio de los nanohilos. Para eso se hizo un análisis EDX que aparece en la figura 4.4. En esta figura se marcan con color marrón donde deberían estar los picos si es que hay plata. Esos picos no están por lo tanto podemos decir que las muestras están libres de plata



Element Line	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
O K	4.46	+/- 0.25	7.75	+/- 0.44
Si K	92.40	+/- 0.18	91.51	+/- 0.18
Si L	---	---	---	---
Sn L	3.14	+/- 0.23	0.74	+/- 0.05
Sn M	---	---	---	---
Total	100.00		100.00	

Fig. 4.4: Análisis EDX de una muestra de nanohilos de silicio que muestra que no contienen plata

Se buscó también determinar las orientaciones de las direcciones $\langle 100 \rangle$ en las muestras crecidas sobre un sustrato (111). Para esto se utilizó un difractómetro de rayos X con goniómetro de 4 ejes. La configuración más común del difractómetro (difractómetro de polvos) consiste en una fuente (tubo) que genera un haz de rayos X fijo a partir del punto S (foco primario), cuya divergencia angular está controlada por una rendija primaria colocada a una cierta distancia a la salida del tubo. El haz primario apunta al

centro O de un goniómetro donde se encuentra colocada la muestra que ofrece una superficie plana al haz incidente. El plano de la muestra contiene el eje de rotación del goniómetro (perpendicular al plano de los dos haces). El ángulo de difracción 2θ se mide con respecto a la dirección incidente. La muestra gira (ángulo Ω) alrededor del mismo eje que el sistema de detección, ya sea de manera sincronizada o independiente. Sobre el círculo goniométrico que tiene por centro O y por radio la distancia OS, se desplaza el sistema de detección que está compuesto por un juego de rendijas, un cristal monocromador y un detector de rayos X solidarios entre si. La geometría fija entre el foco secundario F y el detector está ajustada de tal manera que el haz que pasa por el foco secundario sea difractado hacia el detector por el cristal monocromador (grafito en general) siempre en condición de Bragg para la longitud de onda deseada

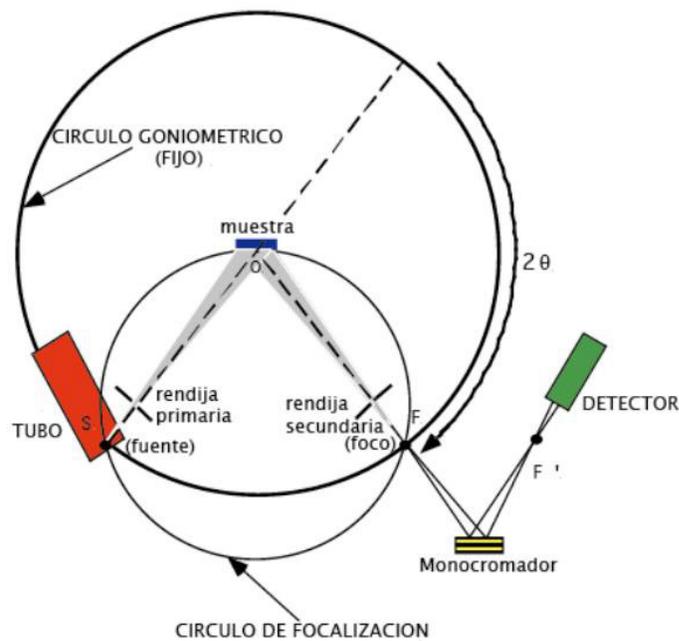


Fig 4.5: Configuración de un difractómetro de polvos

El difractómetro de 4 ejes, además de las características básicas (goniometría $\Omega-2\theta$, monocromador, focalización) del difractómetro de polvos, posee más grados de libertad para el movimiento de la muestra como aparece en la fig. 4.6. El eje (doble) de rotación común a la muestra (ángulo Ω) y al detector (ángulo 2θ), es perpendicular a los dos haces. Pero además, en el plano de los haces, tenemos un eje de rotación azimutal (ángulo Φ) y finalmente, también en el plano de los ejes, pero perpendicular al eje azimutal, tenemos otro eje de rotación polar (ángulo Ψ).

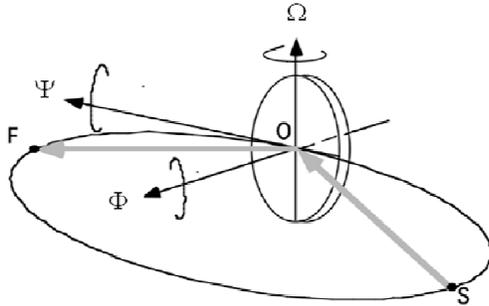


Fig 4.6: Grados de libertad para el movimiento de la muestra en un difractor de 4 ejes

Para determinar las direcciones $\langle 100 \rangle$ se buscó la condición de Bragg para la dirección $[111]$. Con la muestra cumpliendo esa condición, se la rotó según los ejes polares y azimutales. En el diagrama de polos de la figura 4.7 se indica el ángulo Ψ en la dirección radial y el ángulo Φ en la dirección angular usual. Se aprecia que hay tres picos a $\Psi=55^\circ$ y forman 120° entre sí en la dirección del ángulo Φ . Con estos datos y sabiendo cómo colocamos la muestra en el goniómetro podemos averiguar las tres direcciones $\langle 100 \rangle$.

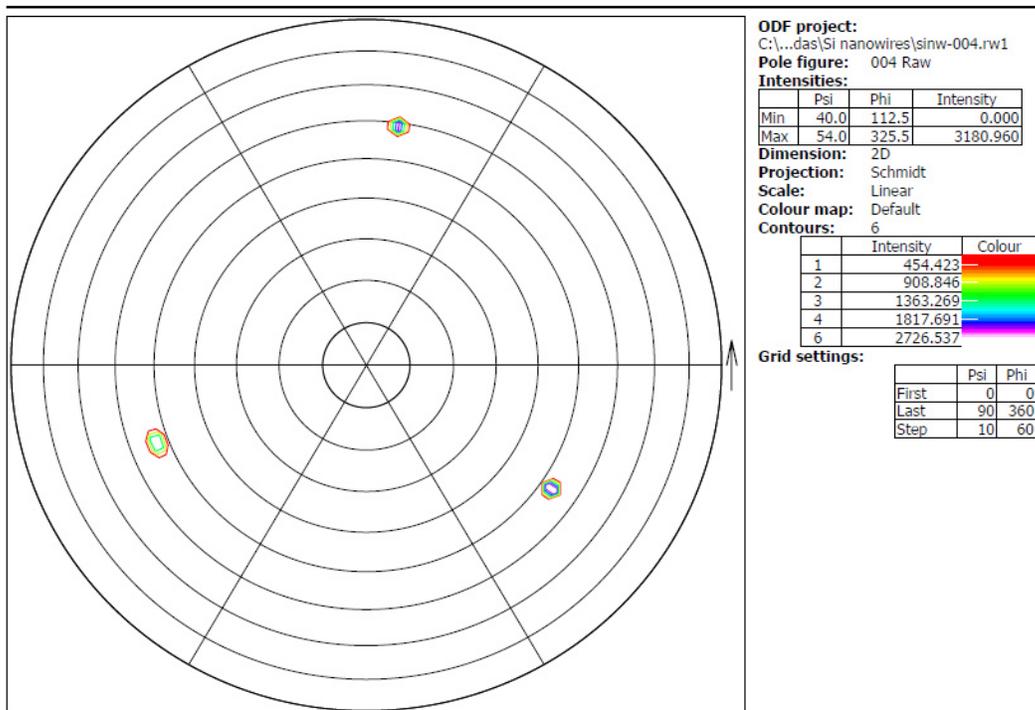


Fig. 4.7: Diagrama de polos alrededor de la dirección $[111]$ para la muestra 5. Esta medida se realizó mediante difracción de rayos X

En la siguiente figura se muestra una fotografía de la muestra donde se indican las proyecciones de las tres direcciones $\langle 100 \rangle$ sobre el plano de la muestra

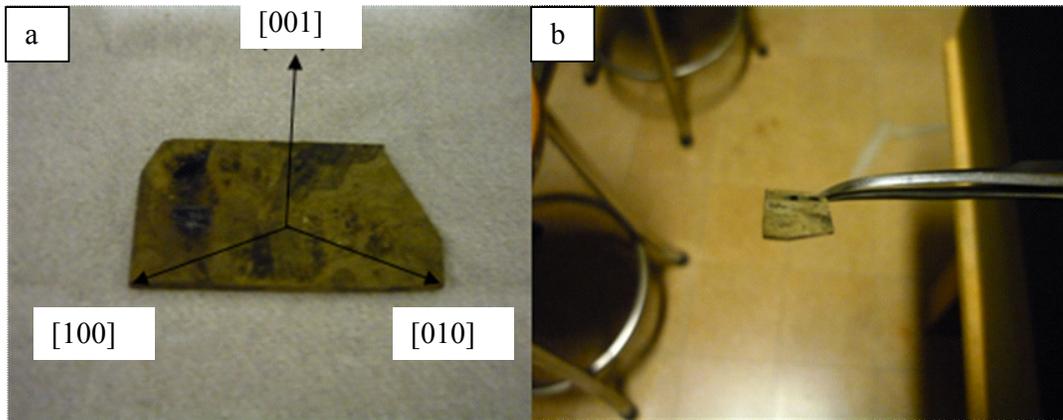


Fig. 4.8: a) fotografía de la muestra 5 donde se muestran las distintas direcciones proyectadas sobre el plano de la muestra. b) fotografía donde se aprecia el brillo blanquecino que aparece al variar el ángulo de incidencia de la luz

4.4 Estudio de las Propiedades ópticas

4.4.1 Montaje Experimental

En una primera instancia se midió la reflectancia total y la reflectancia difusa total con una esfera integradora Ocean Optics ISP-REF. La esfera integradora en su interior está cubierta con una superficie lambertiana altamente difusora.

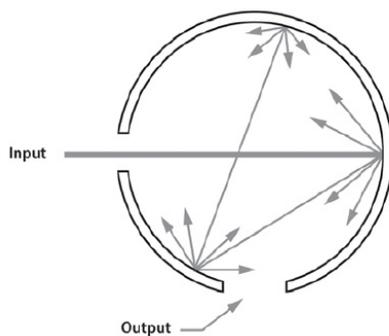
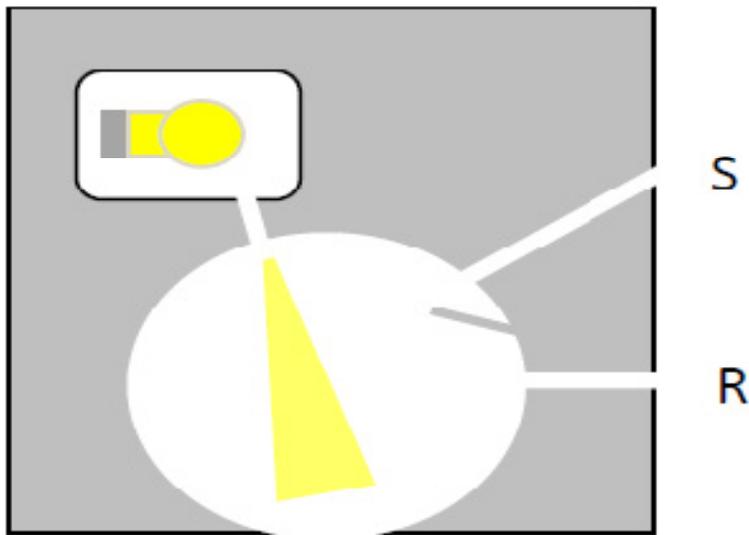


Fig 4.9: La esfera integradora está cubierta por dentro con materiales altamente difusores, como por ejemplo spectralon

Con un campo visual de 180° para la detección, la esfera integradora ISP-REF permite ver la luz reflejada por la muestra en todas las direcciones. En la fig 4.10 se aprecia un esquema de la misma. La luz emitida por el filamento de tungsteno entra a la esfera desde una pequeña abertura opuesta pero levemente inclinada con respecto al puerto de la muestra (donde se coloca la muestra). La luz reflejada es dispersada en la esfera y se

capta por una fibra que se coloca en el conector S. Delante de dicho conector hay un deflector que evita que la luz reflejada en la muestra, llegue al mismo sin haberse reflejado antes en la superficie de la esfera. La lámpara no debe ser apagada al adquirir la señal de oscuridad, sino que el puerto de la muestra debe estar abierto a un espacio oscuro para permitir que la luz se escape lo mayor posible de la esfera con una oportunidad mínima de backscattering. Una medida de background tomada de ese modo incluye cualquier luz de referencia dispersada que podría estar presente en las medidas con las muestras. A su vez la esfera tiene una trampa, que permite que la porción especular de la reflexión sea excluida de la medida. La trampa es un obturador activado por un switch. Se usó como referencia una superficie lambertiana de spectralon Ocean Optics (WS-1-SL White Reflectance Standard).



4.10 Esquema de la esfera integradora

También se midió la reflectancia difusa variando el ángulo de incidencia. En la fig. 4.9 se aprecia un esquema del montaje experimental. La luz incidente proveniente de una lámpara halógena Ocean Optics HLS2000 fue colimada mediante un lente colimador Ocean Optics (74 Vis Collimating Lens). La reflectancia difusa fue detectada por una fibra óptica de 100 μm de diámetro acoplada a un espectrómetro Ocean Optics S2000. Esta se ubicó bien cerca de la muestra y en la configuración de Littrow [Freyman, 2003]. Se utilizó un polarizador Glam Thompson, que se colocó delante del lente en caso de querer medir con luz polarizada

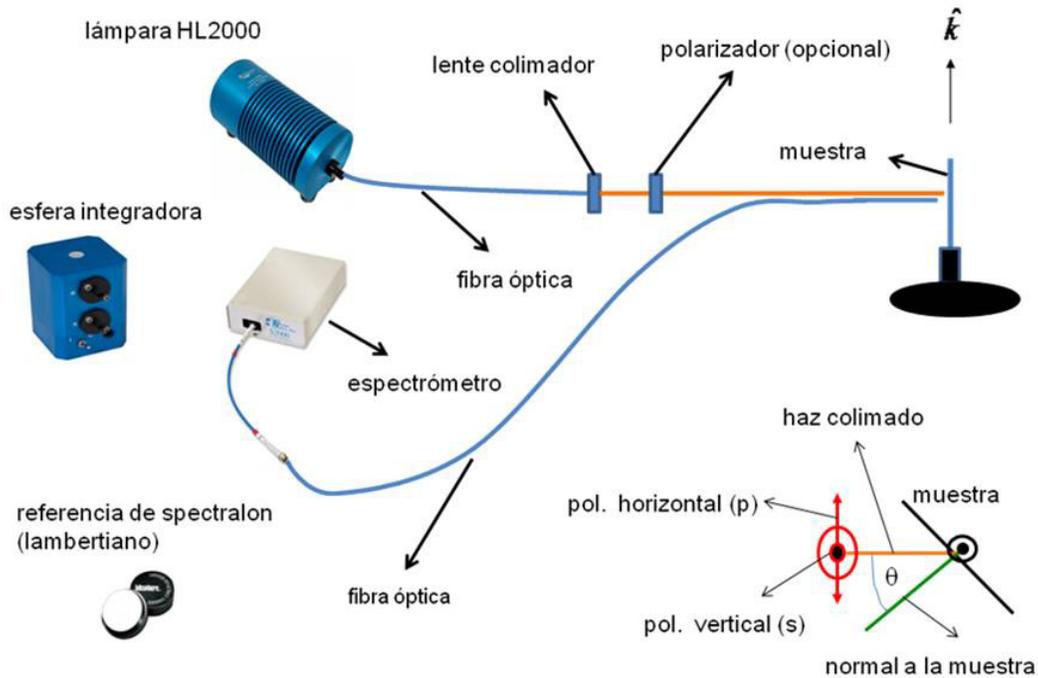


Figura 4.11: Montaje experimental

4.4.2 Resultados

En la figura 4.11 a se aprecia la reflectancia total (difusa + especular) y la reflectancia difusa total del sustrato de silicio monocristalino medidas en la esfera integradora. La primera disminuye con la longitud de onda a partir de un pico en 370nm, muy cercano a la transición directa $\Gamma_{25}-\Gamma_{15}$ que se indicó en el capítulo 2. La misma está en 364nm. La reflectancia difusa tiene un comportamiento de escalón cuyo comienzo está en 700nm aproximadamente. Ese escalón se debe a la transición indirecta ($\Gamma_{25V}-L_{1C}$) cuya energía es de 1.67 eV (ver fig. 2.2).

En las muestras de nanohilos de silicio la reflectancia total cambia de forma notoria con respecto al sustrato de silicio. La misma aumenta con la longitud de onda, en vez de disminuir. Parece existir un pequeño pico cercano a 370 nm, pero no se puede afirmar su existencia con total certeza debido a que existe mucho ruido en esa zona. A su vez disminuye con respecto al sustrato de silicio. En la muestra 5 alcanza valores de 23% entre 400 nm y 950 nm, la 2 alcanza valores de 7.5% y la 6 alcanza 2.5%. Claramente los nanohilos tienen el efecto de disminuir la reflectancia especular debido a la fuerte dispersión presente en estos. La reflectancia especular es despreciable en la muestra 6. El escalón en 700 nm que aparece en la reflectancia total difusa del sustrato no desaparece para las muestras 2 y 6, aunque su crecimiento es más suave. La muestra 5 tiene una reflectancia total difusa mayor a la del sustrato de silicio y el escalón en 700 nm desaparece para esta muestra. También hay que decir que esta es la muestra que presenta mayor reflectancia especular

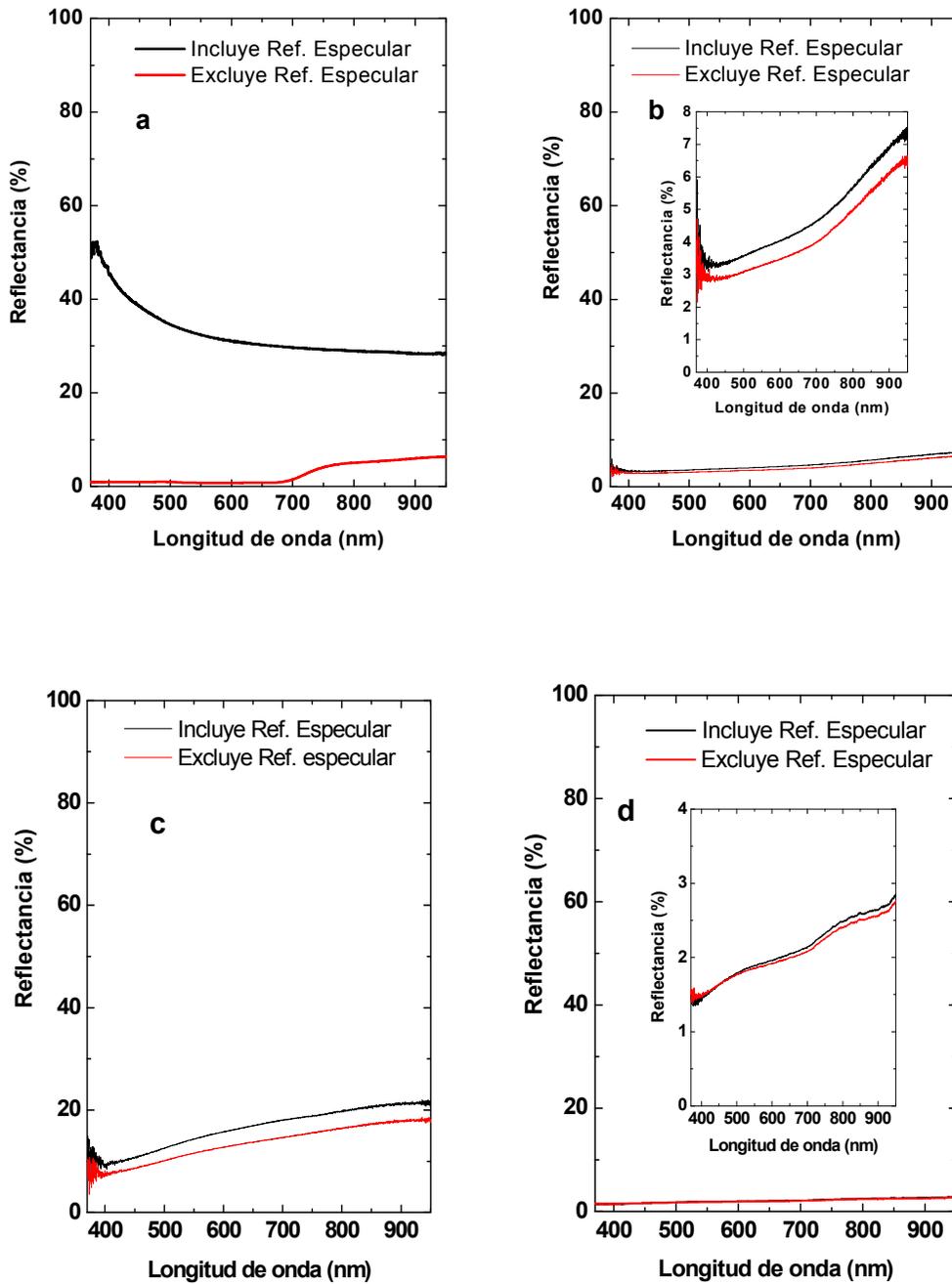


Fig. 4.12: Reflectancia total (especular + difusa) y reflectancia difusa total (no incluye especular) de a) silicio monocristalino b) muestra de SiNW 2 c) muestra de SiNW 5 d) muestra de SiNW 6

Se trató de ajustar la reflectancia total difusa de la muestra 5 con la expresión 4.6. Para esto hay que conocer los valores de α y de $N_0 d_{NW}$. Los valores de α fueron obtenidos de [Green, 1995]. El valor de $N_0 d_{NW}$ depende del tamaño de los nanohilos. [Convertino

2010] obtuvo valores de $N_0 d_{NW}$ y σ_w (ver tabla 2) para nanohilos de silicio por medio de ajustes de datos experimentales. Los valores que aparecen en la tabla son para nanohilos de diferente tamaño: diámetro y longitud. Estos últimos fueron obtenidos mediante imágenes SEM

NW(longitud/diámetro)	$N_0 d_{NW}(cm)$	$\sigma_w(cm^3)$
2-4 μm / 100-130 nm	1.8×10^{-4}	1.5×10^{-13}
4-7 μm / 130-150 nm	3×10^{-4}	2×10^{-13}
10-15 μm / 160-180nm	5×10^{-4}	5.7×10^{-13}
20-25 μm / 200-250nm	2.3×10^{-3}	13×10^{-13}

Tabla 4.2

Según las micrografías SEM, los nanohilos de la muestra 5 tienen un diámetro promedio de 150 nm y un largo de entre 5 y 7 μm . Por lo que el valor más adecuado de $N_0 d_{NW}$ es de $3 \times 10^{-4} cm$

Claramente la forma del espectro de reflectancia difusa es el de la curva roja de la fig. 4.12. La curva roja es proporcional a R_{ND} . Por lo tanto concluimos que la transmitancia es despreciable. Pero para mejorar el ajuste hay que sumarle una constante. Esa constante es una reflectancia residual en la interfase aire nanohilos R_{NS} . [Street, 2009] propuso que si la transmitancia es despreciable $R=R_{NS}+R_{ND}(1-R_{NS})$. En nuestro caso se tuvo en cuenta dicha ecuación y se buscó una constante A tal que $R_{950nm} = R_{NS} + R_{ND950nm}(A - R_{NS})$. El resultado fue:

$$A = \frac{R_{950nm}-R_{NS}}{R_{ND950nm}} + R_{NS} . \quad (4.11)$$

Por lo tanto:

$$R = R_{NS} + \frac{R_{950nm}-R_{NS}}{R_{ND950nm}} R_{ND} \quad (4.12)$$

Cómo en 950 nm $R_{ND950nm} \approx 1$ debido a que $\alpha_{silicio950nm} N_0 d_{NW} \approx 0.03$
R nos queda:

$$R = R_{NS} + (R_{950nm} - R_{NS}) R_{ND} \quad (4.13)$$

En nuestro caso $R_{NS} = 0.073$ (7.3%) y $R_{950} = 0.190$ (19%)

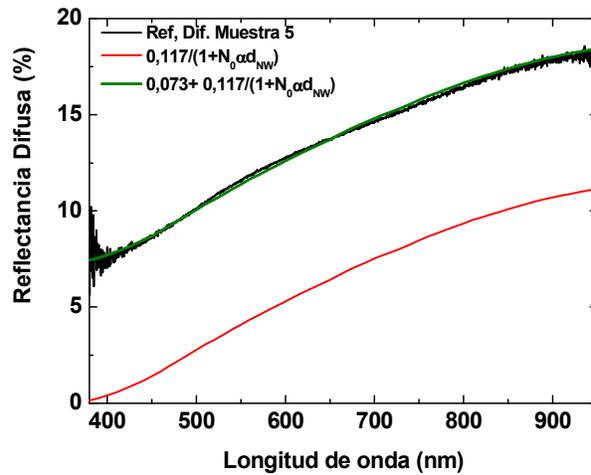


Fig. 4.13: Gráfica de la reflectancia difusa de la muestra 5 (curva negra), de $0.1165/(1+N_0\alpha d_{NW})$ (curva roja) y de $0.073+0.117/(1+N_0\alpha d_{NW})$ (curva verde)

4.4.2.1 Estudio de la reflectancia difusa con el ángulo de incidencia de luz no polarizada

Posteriormente se estudió la dependencia de la reflectancia difusa con el ángulo de incidencia de luz no polarizada. El montaje experimental con el cual se efectuaron dichas medidas es el que aparece en la fig. 4.11. Dichas medidas aparecen en la figuras 4.14, 4.15, 4.16 y 4.17 y 4.18. Estas son para las muestras 2, 5 y 6 respectivamente

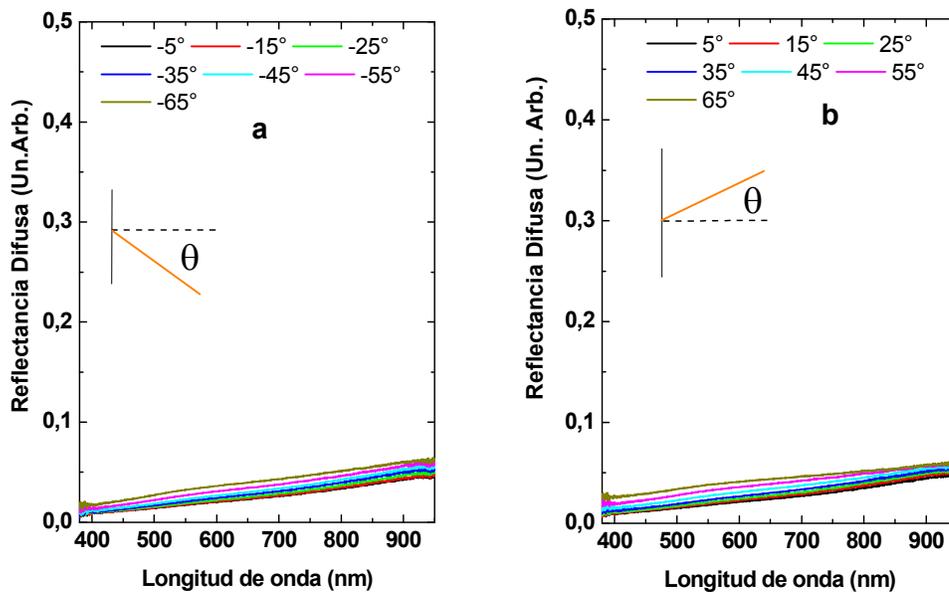


Fig. 4.14: Reflectancia difusa de luz sin polarizar para la muestra 2. a) ángulos de incidencia negativos, b) ángulos de incidencia positivos

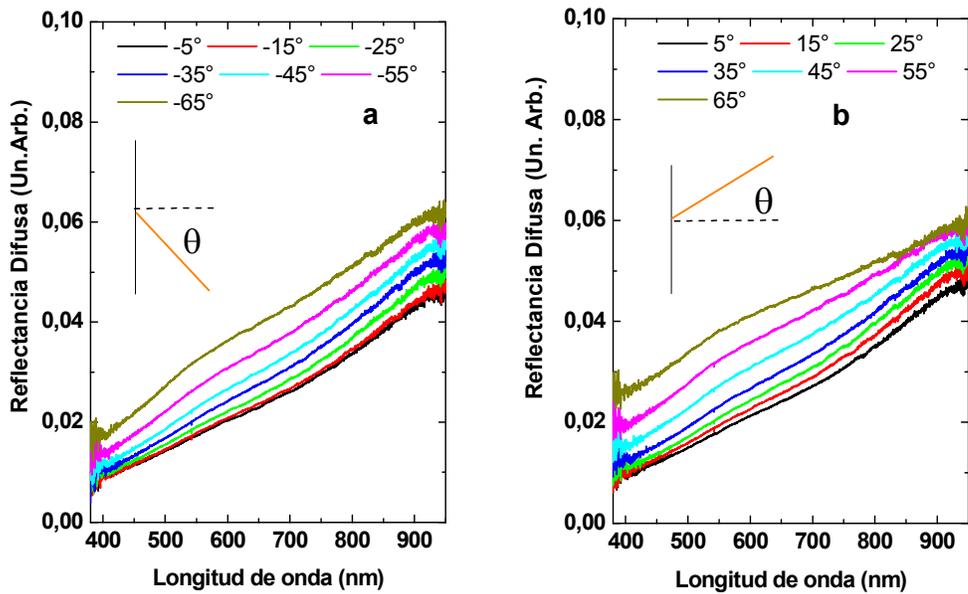


Fig. 4.15: Idem Fig. 4.14 con diferente espaciado en el eje vertical para poder apreciar los detalles de las curvas

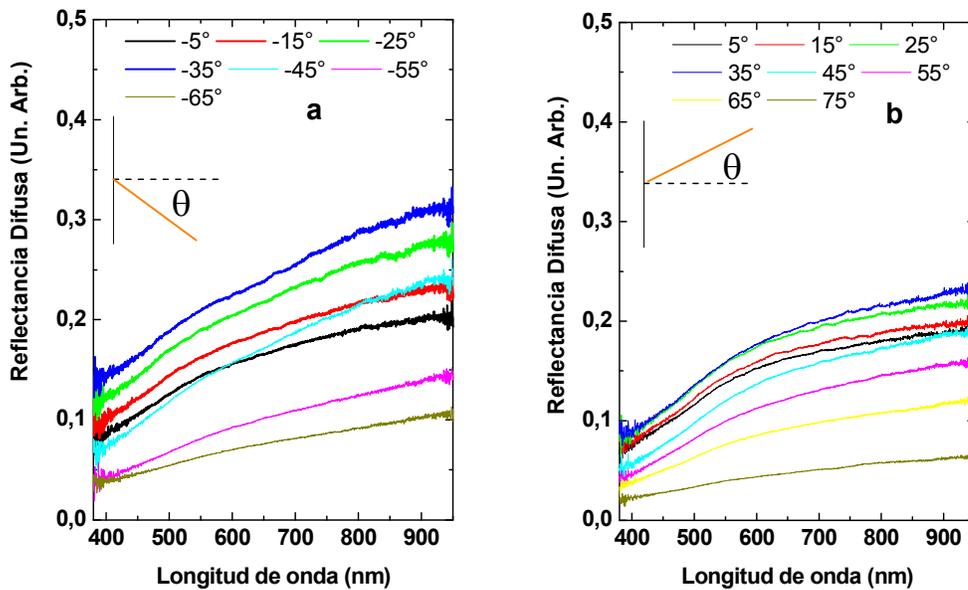


Fig. 4.16: Reflectancia difusa de luz sin polarizar para la muestra 5. a) ángulos de incidencia negativos, b) ángulos de incidencia positivos

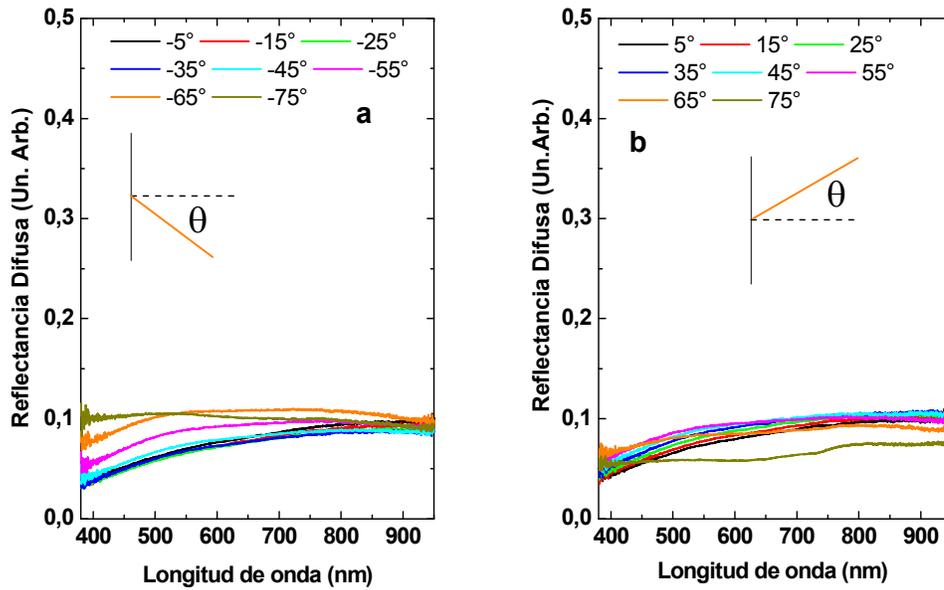


Fig. 4.17: Reflectancia difusa de luz sin polarizar para la muestra 6. a) ángulos de incidencia negativos, b) ángulos de incidencia positivos,

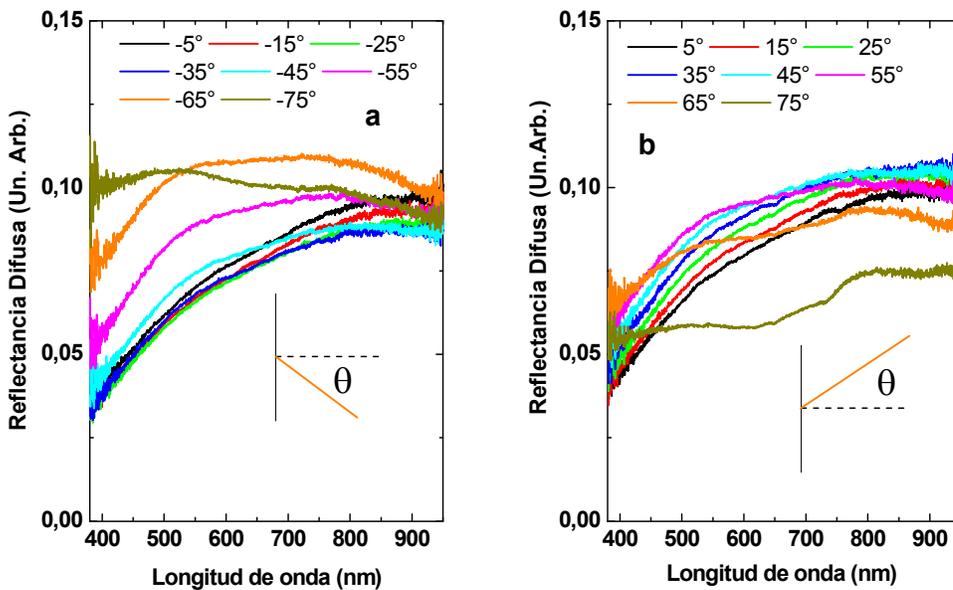


Fig. 4.18: Idem Fig. 4.17 con diferente espaciado en los ejes verticales para poder apreciar los detalles de las curvas

Luego de obtenidas las gráficas de reflectancia difusa de luz no polarizada se calcularon las áreas debajo de las curvas entre 380 nm y 900 nm para cada uno de los ángulos. Si

observamos la fig. 4.19 b vemos que para la muestra 6 no existe una tendencia clara. Las gráficas de área para la muestra 2 aparecen la figura 4.19 a. La reflectancia crece cuando aumenta el valor absoluto del ángulo de incidencia. En el caso de la 5 que se muestra en la fig. 4.19c, aparecen máximos en la reflectancia para ciertos ángulos de incidencia. En este caso 35° y -35° . Con estas gráficas de reflectancia difusa no podemos afirmar nada sobre los nanohilos de silicio. Por ejemplo los nanohilos de la muestra 2 y la muestra 6 crecen perpendiculares al sustrato, sin embargo en la muestra 2 el área aumenta con el ángulo de incidencia mientras que en la 6 no. Esto nos da una idea de que con las medidas hechas con luz sin polarizar no se puede obtener mucha información. Por lo que se decidió colocar un polarizador después del lente colimador tal como aparece en la fig. 4.11.

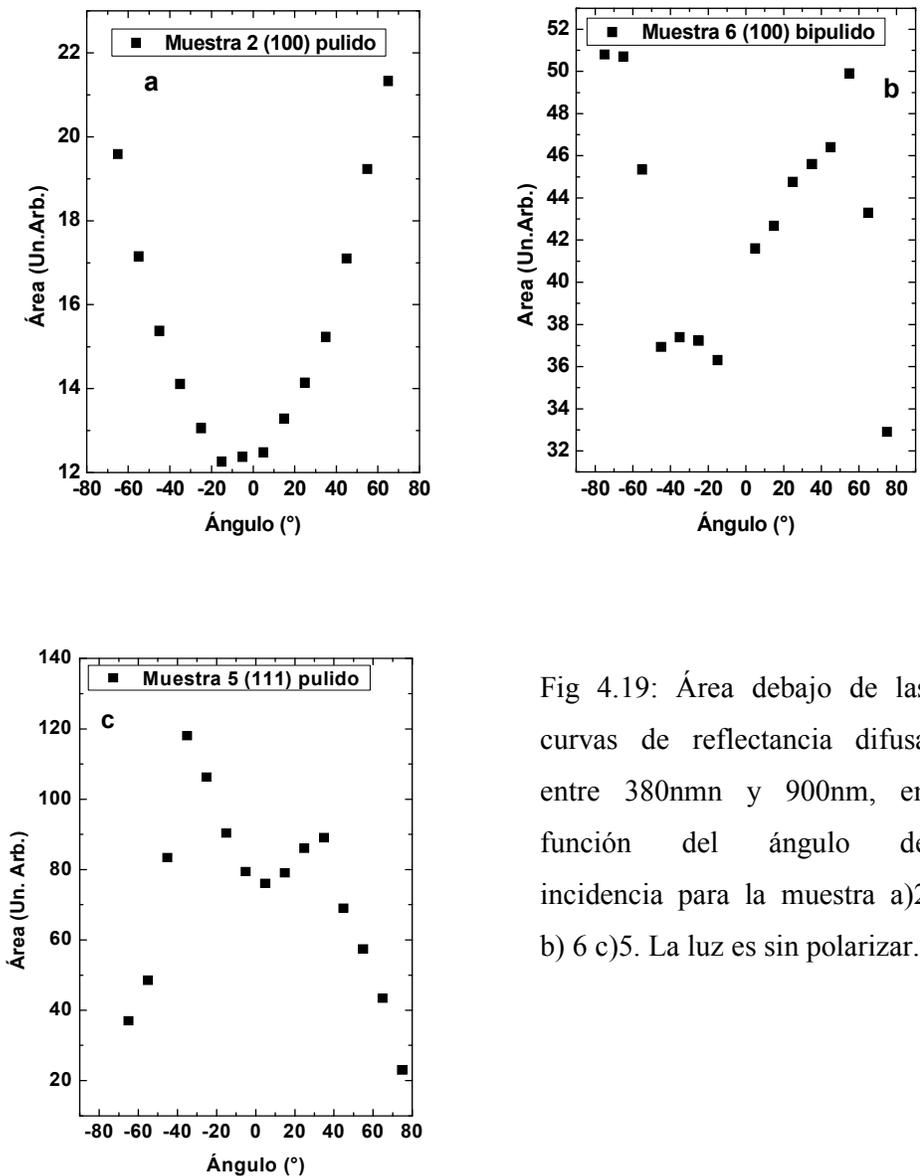


Fig 4.19: Área debajo de las curvas de reflectancia difusa entre 380nmn y 900nm, en función del ángulo de incidencia para la muestra a)2 b) 6 c)5. La luz es sin polarizar.

4.4.2.2 Estudio de la reflectancia difusa con el ángulo de incidencia de luz polarizada para las muestras 2 y 6 crecidas sobre un sustrato (100)

Se hicieron las mismas medidas de reflectancia difusa variando el ángulo de incidencia pero esta vez con luz polarizada. La polarización p es la paralela al plano de incidencia, la s es perpendicular. Primero se muestra la reflectancia difusa de la muestra

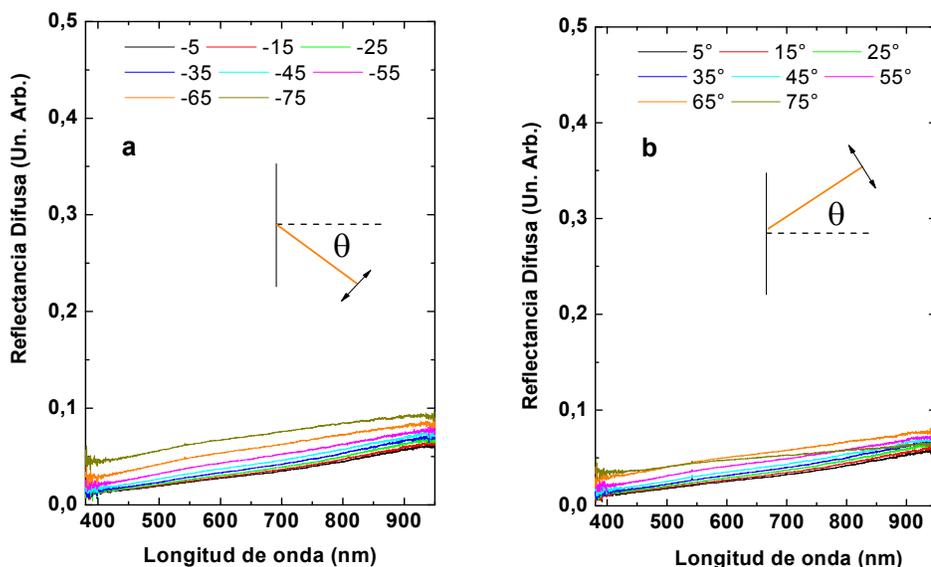


Fig. 4.20: Reflectancia difusa de luz polarizada p para la muestra 2 a) ángulos de incidencia negativos b) ángulos de incidencia positivos

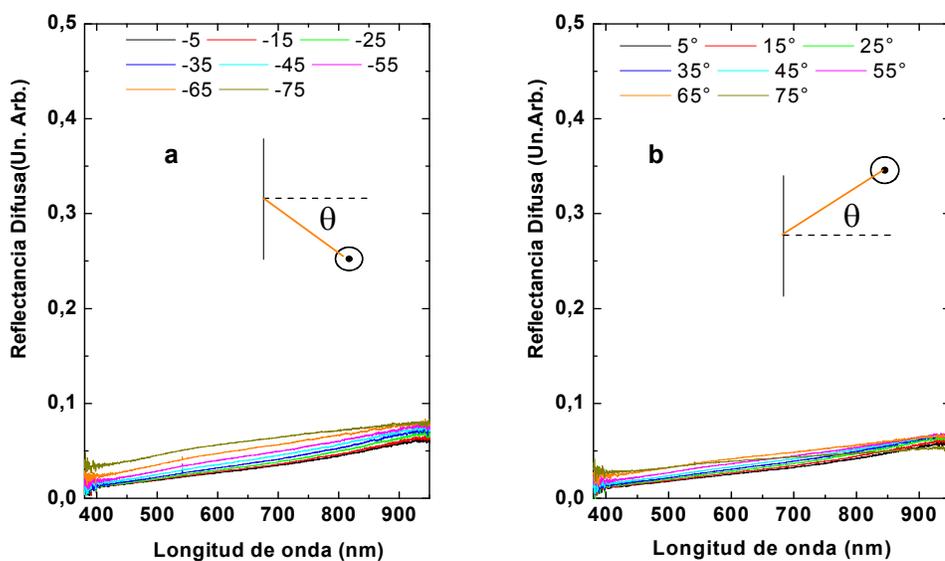


Fig. 4.21: Reflectancia difusa de luz polarizada s para la muestra 2 a) ángulos de incidencia negativos b) ángulos de incidencia positivos

Para poder apreciar con más claridad la dependencia de la reflectancia de la muestra 2 con el ángulo de incidencia se cambió la escala vertical

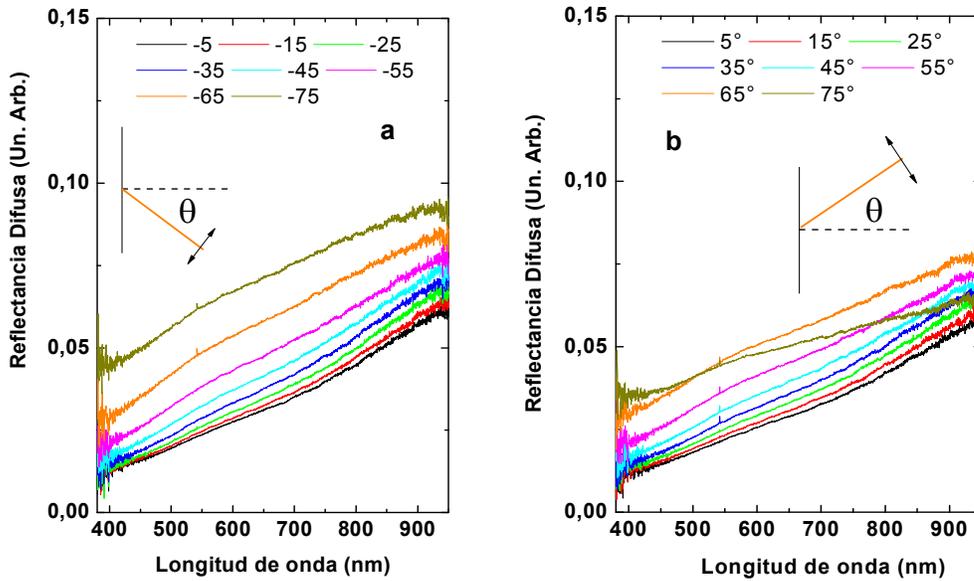


Fig. 4.22: Idem Fig. 4.20 con diferente espaciado en los ejes verticales para poder apreciar los detalles de las curvas"

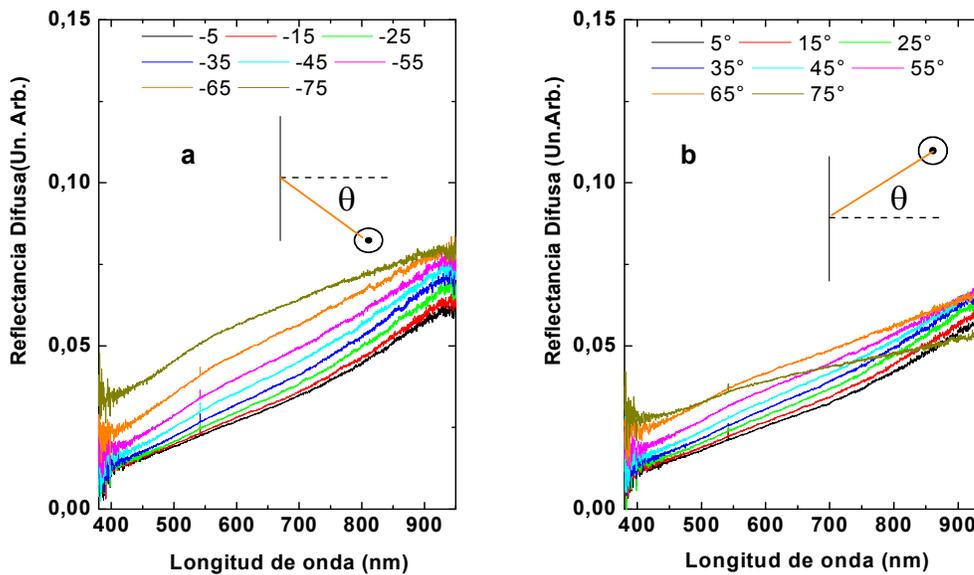


Fig. 4.23: Idem Fig. 4.21 con diferente espaciado en los ejes verticales para poder apreciar los detalles de las curvas

En las siguientes figuras se muestra la reflectancia difusa de la muestra 6

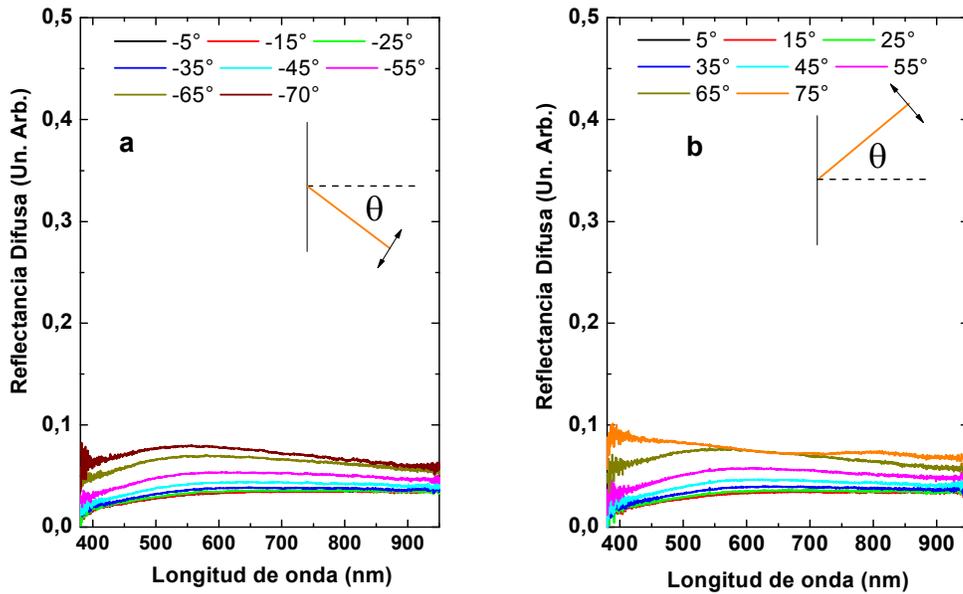


Fig. 4.24: Reflectancia difusa de luz polarizada p para la muestra 6 a) ángulos de incidencia negativos b) ángulos de incidencia positivos

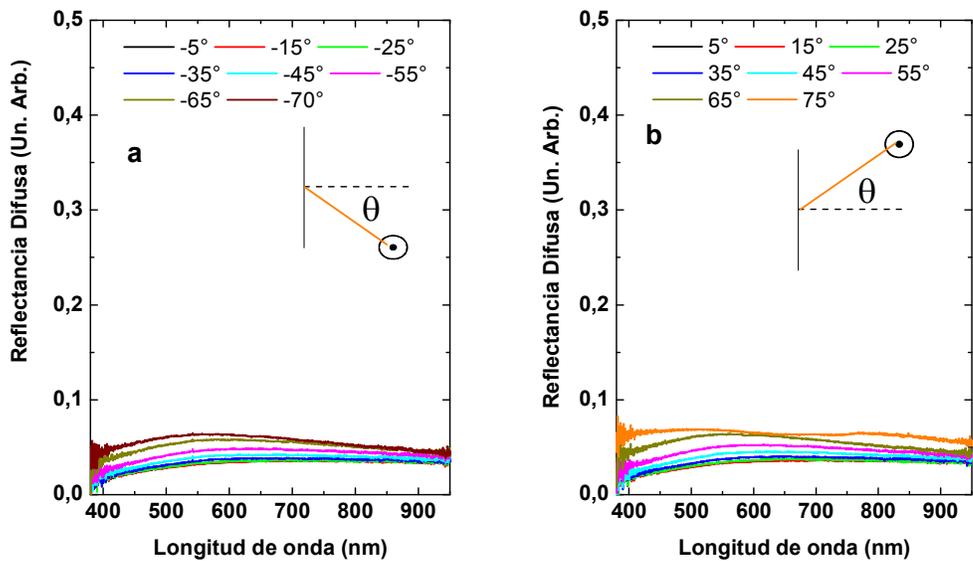


Fig. 4.25: Reflectancia difusa de luz polarizada s para la muestra 6 a) ángulos de incidencia negativos b) ángulos de incidencia positivos

Como la misma es muy pequeña, se cambia la escala vertical para ver con más detalle la dependencia de la reflectancia difusa con el ángulo de incidencia

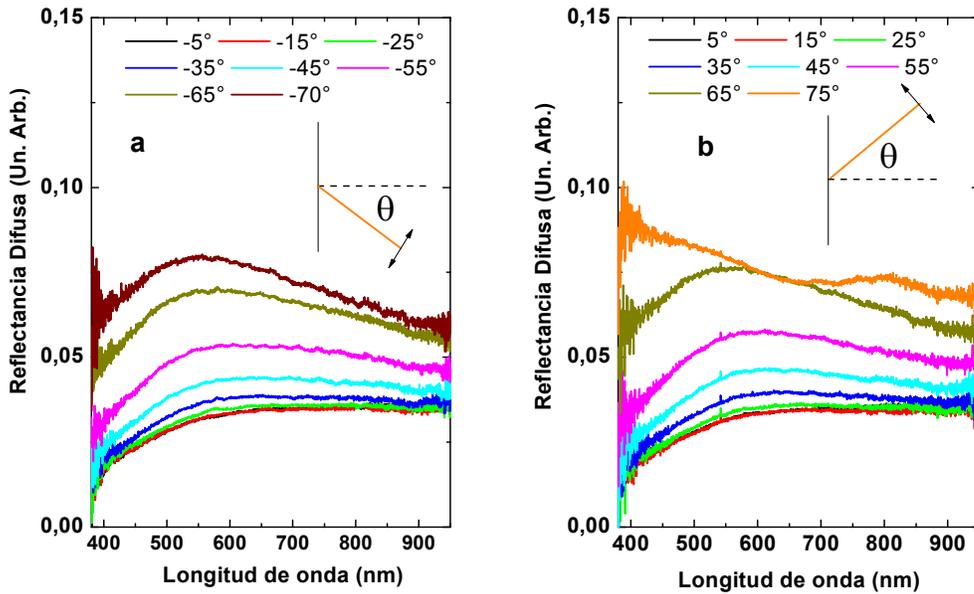


Fig. 4.26: Idem Fig. 4.24 con diferente espaciado en los ejes verticales para poder apreciar los detalles de las curvas

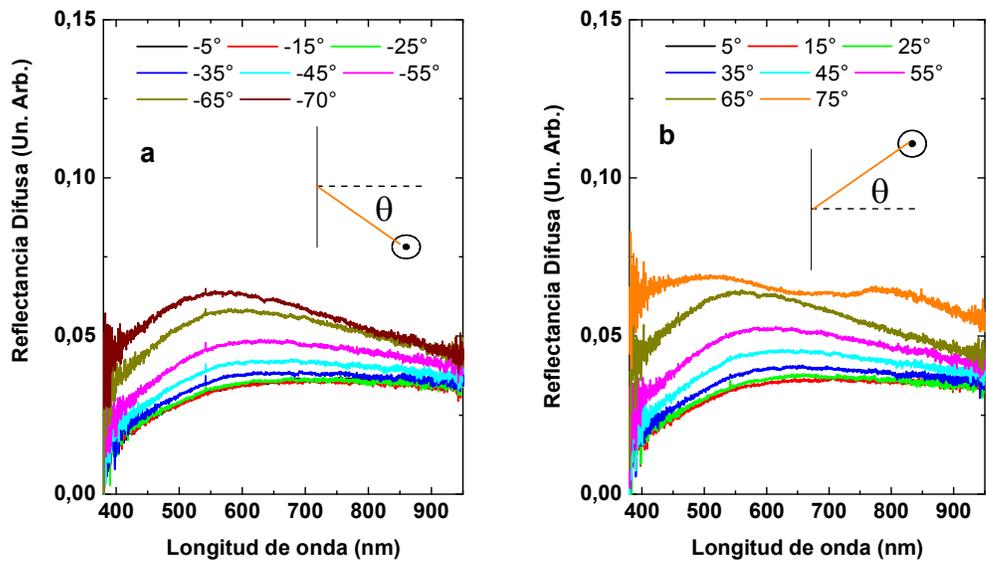


Fig 4.27: Idem Fig. 4.25 con diferente espaciado en los ejes verticales para poder apreciar los detalles de las curvas

Nuevamente luego de obtenidas las gráficas de reflectancia difusa, se calcularon las áreas debajo de las curvas entre 380 nm y 900 nm para cada uno de los ángulos de incidencia. Las gráficas de área en función del ángulo para las muestras 2 y 6 aparecen en la fig. 4.28. Esta vez las tendencias son claras. Para la 2 y la 6 el área crece cuando

aumenta el valor absoluto del ángulo de incidencia. Las muestras 2 y 6 fueron crecidas sobre un sustrato orientado (100). Según [Shao-long Wu 2012] los nanohilos crecen perpendiculares a dicho sustrato. Por lo tanto se concluye que cuanto más grande es el ángulo entre el haz de luz y el eje de los nanohilos, mayor es la reflectancia.

En estas muestras, el área depende de la polarización de la luz incidente. El área crece cuando aumenta el ángulo de incidencia pero en el caso de la polarización p u horizontal el aumento es mayor. Esto se puede deber a dos causas: una es que la dispersión aumenta cuando la polarización de la luz tiene una componente paralela a los nanohilos. La otra es que el array de nanohilos forma un material anisotrópico donde el índice de refracción efectivo depende de la polarización de la luz, es decir para la polarización s el índice es distinto que para la polarización p.

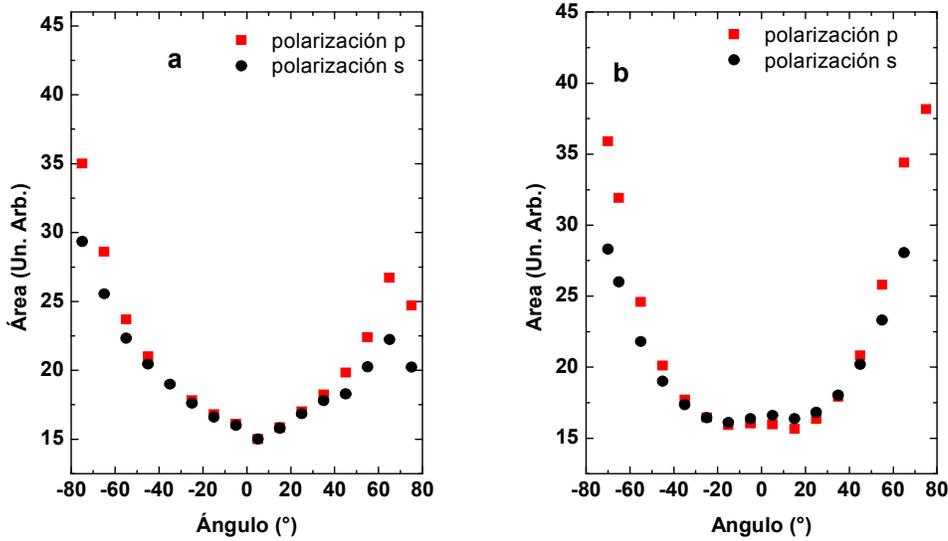


Fig. 4.28: Área debajo de los espectros de reflectancia difusa, entre 380nm y 900nm, para las distintas polarizaciones y ángulos de incidencia. a) muestra 2 b) muestra 6

En el capítulo 2 se mostró la diferencia en la constante dieléctrica si el campo eléctrico es paralelo a las interfases o perpendicular a las mismas. Aquí estamos considerando las interfases aire-nanohilo paralelas a los ejes de los nanohilos (suponiéndolos perpendiculares al sustrato y con diámetro uniforme). Cuando el ángulo de incidencia se acerca a 90° para la polarización p, la componente del campo eléctrico paralela a los ejes de los nanohilos predomina sobre la perpendicular. En el caso de la polarización s, el campo eléctrico siempre es perpendicular al eje, independientemente del ángulo de incidencia. Según [Oton, 2002], en el caso de la polarización p,

$$n_p(\varphi_{inc}) = \left(n_{\perp}^2 + \frac{n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2}{n_{\parallel}^2} \text{sen}^2(\varphi_{inc}) \right)^{1/2} \quad (4.14)$$

donde

$$n_{\perp} = \sqrt{\epsilon_{\perp}} \text{ y } n_{\parallel} = \sqrt{\epsilon_{\parallel}} \quad (4.15)$$

Las expresiones de ϵ_{\parallel} y ϵ_{\perp} son las que aparecen en el capítulo 2:

$$\epsilon_{\parallel} = f_a \epsilon_a + f_b \epsilon_b \quad (4.16)$$

$$\epsilon_{\perp} = \left(\frac{f_a}{\epsilon_a} + \frac{f_b}{\epsilon_b} \right)^{-1} \quad (4.17)$$

Donde f_a y f_b son las fracciones de las componentes a y b , en este caso silicio y aire.

En la fig. 4.29 se muestra una gráfica de n_p en función de la longitud de onda para distintos ángulos de incidencia. El índice de refracción n_p crece con el ángulo de incidencia. n_s es siempre el valor de n_p en incidencia normal (ángulo=0°).

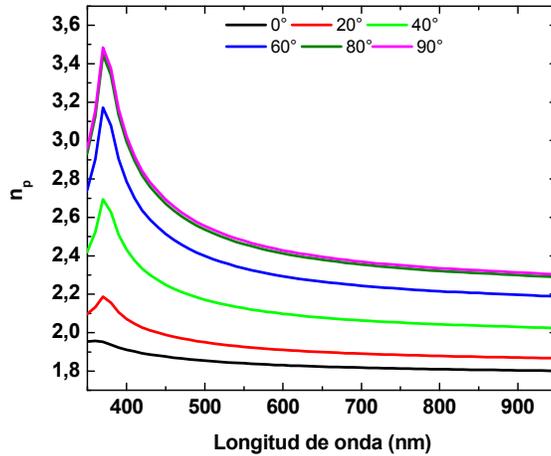


Fig. 4.29: Gráfica de n_p en función de la longitud de onda para distintos ángulos de incidencia

Como $n_p > n_s$, se concluye que R_p es mayor que R_s

En la fig. 4.30 se aprecian dos picos en la reflectancia difusa de la muestra 6 para la polarización p y para un ángulo de incidencia de 75°. Se muestra el ajuste del espectro de reflectancia difusa con dos gaussianas. Se hizo lo mismo para todos los ángulos de incidencia y para las dos polarizaciones. Los picos, parecen ser franjas de interferencia y podrían originarse en el interior de los nanohilos.

Supongamos la siguiente ecuación obtenida para una capa de material n_2 entre otros dos medios de índices de refracción n_1 y n_3 [Stenzel, 2005]

$$d = \frac{\Delta j}{4(v_{j+\Delta j} - v_j) \sqrt{n_p^2 - \sin^2 \varphi_{inc}}} \quad (4.18)$$

donde v es el número de onda para el máximo j -ésimo, n_2 es el índice de refracción de la capa (silicio), φ es el ángulo de incidencia, d es el espesor de la capa

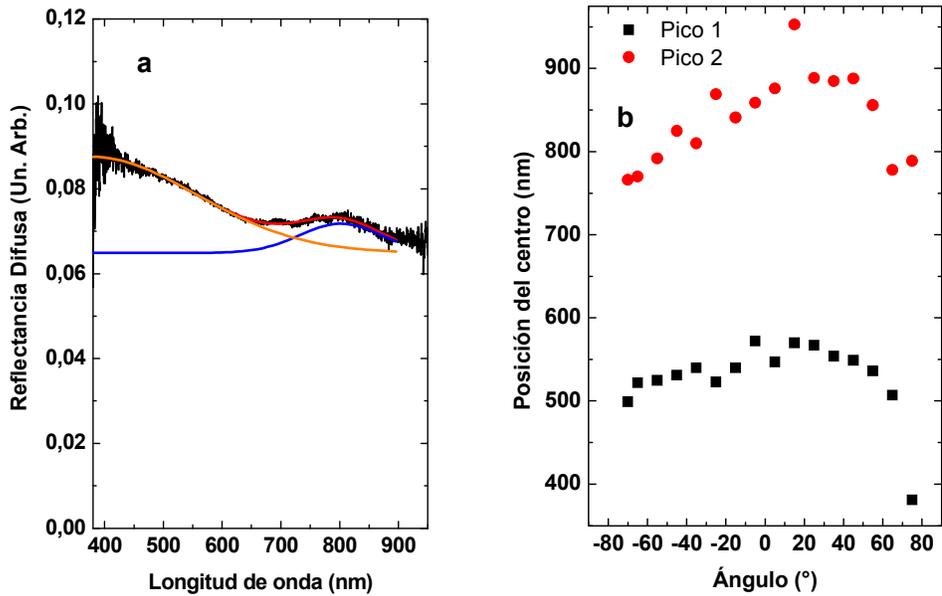


Fig. 4.30: a) Ajuste del espectro de reflectancia difusa de luz incidente con polarización p y con 75° de ángulo de incidencia. b) Posiciones de los centros en función del ángulo de incidencia

Utilizando la ec (4.18) se calculó d en función del ángulo de incidencia. Para esto se utilizaron las longitudes de onda de los centros. Para n_p se utilizó la ec (4.14) donde n_{\perp} y n_{\parallel} se promedian en las longitudes de onda de los centros, es decir $n_{\perp promedio} = n_{\perp centro1} + n_{\perp centro2}$, lo mismo para n_{\parallel} . Los valores de d en función del ángulo de incidencia aparecen graficados en la fig. 4.31.

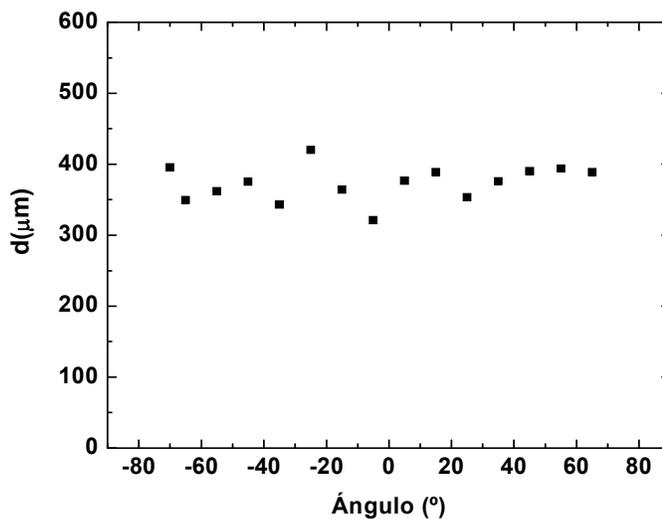


Fig. 4.31: Gráfica de d en función del ángulo de incidencia

Los valores de d están entre 350 nm y 400 nm. Esto es el doble del diámetro de los nanohilos. Además si la interferencia fuera allí, los picos se correrían hacia longitudes de onda más grandes a medida que aumenta el ángulo de incidencia. Esto no sucede, por lo tanto la interferencia no es en el interior de los nanohilos. Podríamos pensar también que esos picos son órdenes de difracción debido a que el arreglo tiene cierta periodicidad. Sin embargo cuando aumenta el ángulo de incidencia también deberían correrse hacia el rojo. Entonces dichos picos no son debidos a difracción por la periodicidad del arreglo. Son franjas de interferencia debido a que los nanohilos de esta muestra se comportan globalmente como una película donde los índices de refracción son distintos para las dos polarizaciones.

[W.Q. Xie, 2011] modela los nanohilos como capas con un índice de refracción que aumenta gradualmente desde la interface aire-nanohilos hasta la interfase nanohilos-substrato. Como la absorción en esta muestra es muy grande, no se necesita considerar todo el largo de los nanohilos. El d , que es menor que el largo de los nanohilos, representa el espesor necesario que tiene que tener la película para reproducir el comportamiento de la muestra. Los nanohilos de esa muestra pueden ser simulados por una película de espesor d con índice de refracción efectivo.

Si comparamos las microfotografías SEM de la muestra 6 y la muestra 2 hay más centros de aglomeración para la muestra 6 que para la 2. Por lo tanto a los centros de aglomeración de la muestra 2 llegan más nanohilos que a los centros de aglomeración de la muestra 6. Esto hace que la muestra 2 disminuya la uniformidad en la distribución de los nanohilos e incremente el espacio libre con respecto a la muestra 6. Por eso la 6 se comporta más como una película con un índice de refracción efectivo que la muestra 2, donde las franjas de interferencia en la reflectancia difusa son menos perceptibles.

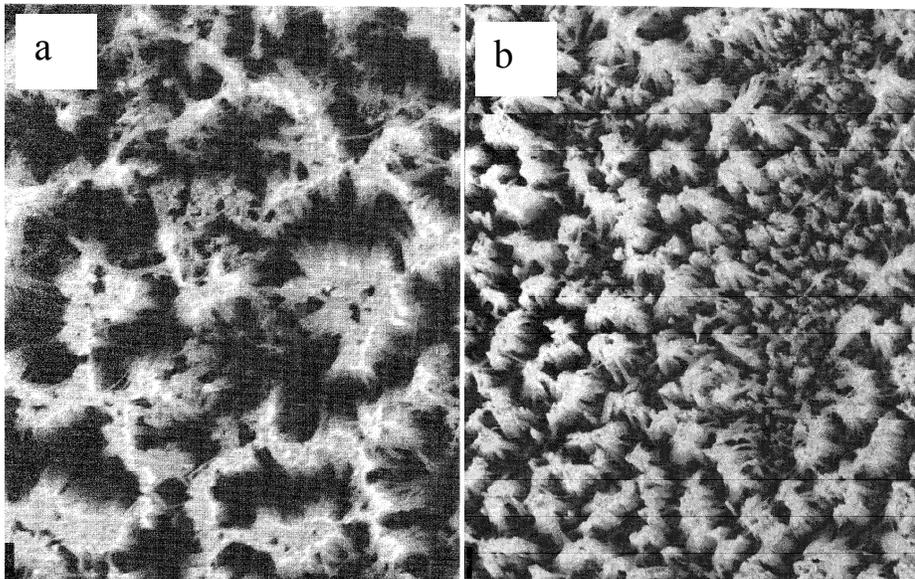


Fig. 4.32: Fotografías SEM de a) muestra 2 b) muestra 6. La barra en el extremo inferior izquierdo es 1 μm

4.4.2.3 Estudio de la reflectancia difusa con el ángulo de incidencia de luz polarizada para la muestras 5 crecidas sobre un sustrato (111)

A continuación, en las figuras 4.33 y 4.34 se muestra la reflectancia difusa de la muestra 5 crecida sobre un sustrato (111), en función del ángulo de incidencia y para las dos polarizaciones: s y p.

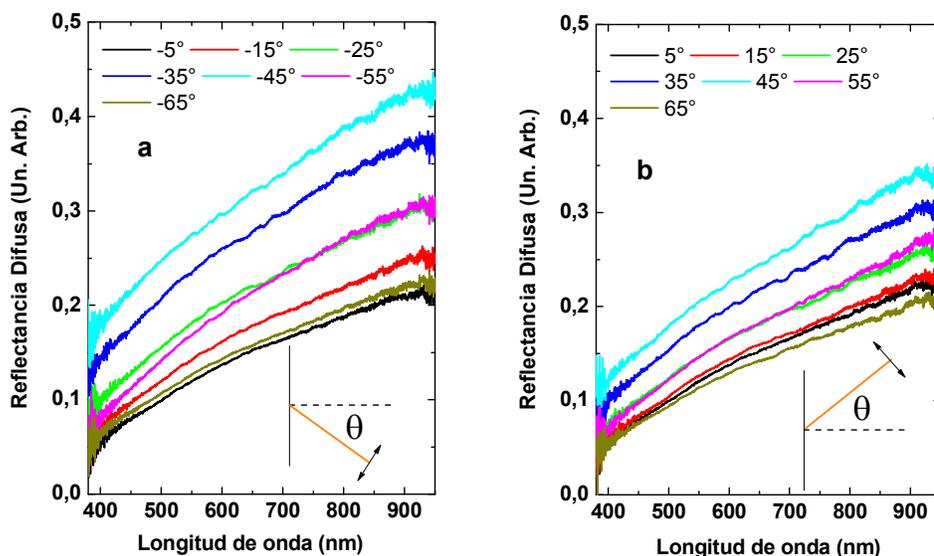


Fig. 4.33: Reflectancia difusa de luz polarizada p para la muestra 5 a) ángulos de incidencia negativos b) ángulos de incidencia positivos

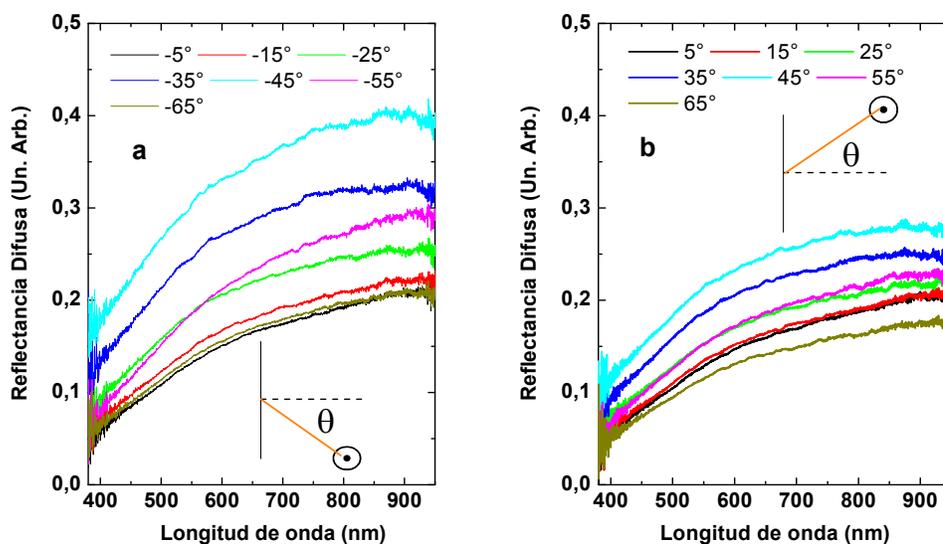


Fig. 4.34: Reflectancia difusa de luz polarizada s para la muestra 5 a) ángulos de incidencia negativos b) ángulos de incidencia positivos

Se calculó el área debajo de los espectros de reflectancia difusa entre 380nm y 900nm. Los valores para cada polarización y ángulo de incidencia aparecen graficados en la fig. 4.35

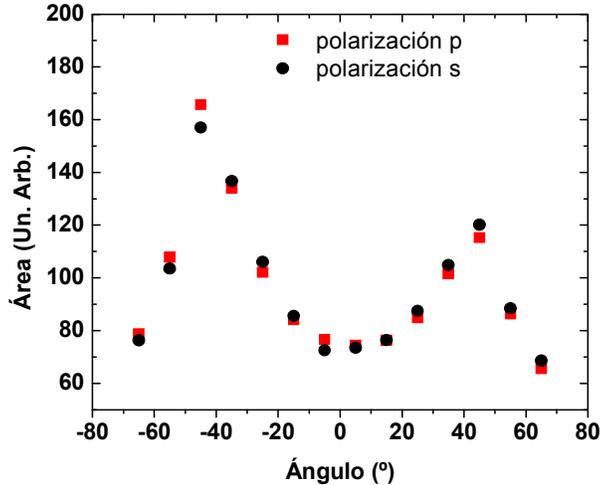


Fig. 4.35: Área debajo de los espectros de reflectancia difusa, entre 380nm y 900nm, para las distintas polarizaciones y ángulos de incidencia. a) muestra 2 b) muestra 6

Aparecen dos máximos. Esta muestra fue crecida sobre un substrato (111). Según [Shao-long Wu 2012] los nanohilos pueden crecer según las tres direcciones $\langle 100 \rangle$. En la fig. 4.7 se muestra una fotografía de la muestra con las proyecciones de las direcciones $\langle 100 \rangle$. Si tenemos en cuenta la orientación de dichas direcciones vemos que cuando el ángulo es $-39,3^\circ$ hay incidencia normal con los nanohilos crecidos según $[010]$ y en $39,3^\circ$ (ver apéndice 1) con los nanohilos crecidos según $[100]$. Cuando la luz incidente es no polarizada, los ángulos donde aparecen los máximos son -35° y 35° . Cuando la luz es polarizada los máximos se alcanzan en -45° y 45° . Como el paso en el ángulo fue de 10° se concluye que esos máximos se deben a la incidencia normal al eje de los nanohilos. Sin embargo no hay una dependencia con la polarización. Esta falta de dependencia de la polarización puede ser entendida por la fuerte dispersión en los arrays de SiNW. Si la luz incidente con polarización p o s, es dispersada a través de los arrays de nanohilos de silicio, la dirección de la luz y la densidad de estados de fotones se vuelven aleatorias. Por lo tanto los estados de polarización se vuelven indistinguibles y no debería haber diferencia en el comportamiento con respecto al ángulo de incidencia para las diferentes polarizaciones.

La muestra 5 se comporta como un ensemble de dispersores, donde la dispersión es muy importante y predomina la aleatoriedad. Sin embargo las muestras 2 y 6 se comportan como un material anisotrópico con índices de refracción efectivos distintos para cada una de las polarizaciones. Además en la 6, las franjas de interferencia son más perceptibles que en la muestra 2.

4.5 Conclusiones

Los estudios de reflectancia difusa con y sin luz polarizada permiten visualizar los diferentes factores que afectan la muy escasa reflexión de luz en arreglos de nanohilos de silicio

La reflectancia difusa de la muestra 5 es mayor que la reflectancia difusa del sustrato y se ajusta más al modelo de un ensemble de reflectores difusos. Esta obedece la ecuación 4.9 y no depende de la polarización. El área debajo del espectro de reflectancia difusa alcanza máximos en ciertos ángulos de incidencia. En esta muestra los nanohilos crecen en las direcciones [100], [010] y [001]. Los ángulos teóricos de incidencia normal a los nanohilos crecidos en las direcciones [100] y [010] son $39,23^\circ$ y $-39,23^\circ$. Los ángulos en los cuales ocurren los máximos en la reflectancia difusa con luz sin polarizar son -35° y 35° . En el caso de luz polarizada, los máximos se alcanzan en -45° y 45° . En ambos casos están dentro del intervalo de incertidumbre, por lo que concluimos que en los ángulos de incidencia normal a los nanohilos ocurren los máximos en el área. En las muestra 2 y 6 la reflectancia difusa depende de la polarización y el área debajo del espectro crece cuando aumenta el ángulo de incidencia (valor absoluto). Esto último se debe a que los nanohilos crecen perpendiculares al sustrato. Estas dos muestras se pueden considerar como una capa anisotrópica con un índice de refracción que depende de la polarización, sobre todo la 6 donde las franjas de interferencia son bien perceptibles. El espesor de la capa con la cual obtenemos los resultados de los nanohilos es menor que el largo de los mismos (400nm y 7-10 μ m). Como la absorción es tan grande solo necesitamos considerar la parte superior de los nanohilos. La diferencia de estructura entre la 2 y la 6 está en la forma en que se juntan en la parte superior. En la 2 hay menos centros de aglomeración que en la 6. Por lo tanto el orden es mayor en la muestra 6.

4.5 Referencias (Alfabéticamente)

[Bao, 2010] Optical absorption enhancement in disordered vertical silicon nanowire arrays for photovoltaic applications; Hua Bao, Xiulin Ruan; Optics Letters Vol 35 N°20 pp. 3378-3380 2010

[Bohren, 1983] Absorption and scattering of light by small particles; Craig F. Bohren, Donald R. Huffman; Wiley 1983

[Convertino, 2010] Optical reflectivity from highly disordered Si nanowire films; Annalisa Convertino, Massimo Cuscuna and Faustino Martelli; Nanotechnology 21 (2010) 355701

[Dewan, 2012] Studying nanostructured nipple arrays of moth eye facets helps to design better thin film solar cells; Rahul Dewan, Stefan Fischer, V Benno Meyer-Rochow, Yasemin Ozdemir, Saeed Hamraz and Dietmar Knipp; *Bioinspir. Biomim.* 7 (2012) 016003 (8pp)

[Dalchiele, 2010] Synthesis, structure and photoelectrochemical properties of single crystalline silicon nanowire arrays. E. A. Dalchiele, F. Martín, D. Leinen, R. E. Marotti, J. R. Ramos Barrado *Thin Solids Films* 58 (7) 1804-1808 2010

[Green, 1995] Optical properties of intrinsic silicon at 300 K; Green, M.A. and Keevers M. ; *Progress in Photovoltaics*, p.189-92, vol.3, no.3; (1995)

[Freymann, 2003] Diffraction properties of two dimensional photonics crystals; G von Freymann, W. Koch, D. C. Meisel, M. Wegener, M. Diem, A. Garcia-Martin, S. Pereira, K. Busch, J. Schilling, R. B. Wehrspohn, and U. Gosele; *Applied Physics Letters* 83, 614 (2003)

[Lagos, 2011] The optical absorption of nanowire arrays; N. Lagos, M.M. Sigalas, D. Niarchos; *Photonics and Nanostructures- Fundamental and Applications* 9 (2011) 163-167

[Lin, 2013] Realization of high performance silicon nanowire based solar cells with large size; X. X. Lin, X. Hua, Z.G. Huang, W. Z. Shen; *Nanotechnology* 24 (2013) 235402

[Oton, 2002] Scattering rings in optically anisotropic porous silicon; C. J. Oton Z. Gaburro, M. Ghulinyan, L. Pancheri, P. Bettotti, L. Dal Negro, and L. Pavesi; *Appl. Phys. Lett.* 81, 4919 (2002)

[Shao-long Wu 2012] Facile morphological control of single-crystalline silicon nanowires; Shao-long Wu, Ting Zhang, Rui-ting Zheng, Guo-an Cheng; *Applied Surface Science* 258 (2012) 9792– 9799

[Silverman, 1998] *Waves and Grains*; Silverman, M. P. Princeton University Press; Princeton, NJ. 1998

[Street, 2009] Analytical Model for Diffuse Reflectivity of Silicon Nanowire Mats; Robert A. Street, William S. Wong, Cristopher Paulson; *Nano Letters* 2009, 9(10), pp 3494–3497

[Stenzel, 2005] *The Physics of Thin Film Optical Spectra*; O. Stenzel; Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005

[Sturmberg, 2011] Modal analysis of enhanced absorption in silicon nanowire arrays; Bjorn C.P. Sturmberg, Kokou B. Dossou, Lindsay C. Botten, Ara A. Asatryan, Christopher G. Poulton, C. Martijn de Sterke, Ross McPhedran; Optics Express Vol 19 N°S5, A1067

[W Q Xie, 2011] Realization of effective light trapping and omnidirectional antireflection in smooth surface silicon nanowire arrays; W Q Xie, J I Oh and W Z Shen; Nanotechnology **22** (2011) 065704 (9pp)

Capítulo 5 Nanoestructuras de plata

5.1 Introducción

Los plasmones localizados son oscilaciones colectivas de los electrones de conducción. Muchas propiedades de los plasmones son entendidas mediante los modelos explicados en el capítulo 2. Los plasmones han tenido una gran atención en los últimos años debido a su aplicación en varios campos de la ciencia y la tecnología. La posibilidad de confinar luz en dimensiones menores que la longitud de onda, permite la integración de componentes ópticos más allá de las limitaciones impuestas por la difracción de la luz [Ditlbacher, 2005], [Wei, 2010]. Pero dichos componentes presentan pérdidas en los materiales que lo constituyen que en su mayoría son metales. Los metales son los candidatos para las aplicaciones de plasmones debido a su gran conductividad. Entre ellos los más usados son la plata y el oro debido a sus bajas pérdidas en el visible y en el infrarrojo cercano [West, 2010]. La plata, en especial, es la que tiene las menores pérdidas. El aluminio no ha sido atractivo como material plasmónico, debido a una transición interbanda alrededor de 800 nm, resultando en valores de ϵ'' muy grandes en el visible e infrarrojo. Sin embargo en el rango del ultravioleta, ϵ' es relativamente bajo. Por esa razón el aluminio es un mejor material plasmónico que la plata y el oro en el rango del ultravioleta. Pero el aluminio tiene una gran desventaja: es fácilmente oxidable y rápidamente forma una capa de óxido de aluminio bajo condiciones atmosféricas, haciendo la fabricación de dispositivos muy difícil [West 2010]. En este trabajo las nanoestructuras estudiadas fueron de plata: nanohilos de plata crecidos en una membrana de policarbonato y nanopartículas de plata crecidas sobre silicio.

Los nanohilos metálicos, en especial los de plata, además de su aplicación en la plasmónica, tienen gran interés debido a sus extraordinarias propiedades electrónicas, químicas y ópticas. Se han estudiado aplicaciones en nanoelectrónica [Zhao 2003], sensores biológicos y químicos [Lu 2012] [Peng 2012] [Kurowska 2012]. Últimamente se ha investigado su uso en electrodos transparentes para LEDs y celdas solares [van de Groep, 2012], [Xie 2013]. El interés de estos electrodos radica en extraer los portadores eléctricos, mientras se transmite la luz, por lo tanto buscar un material que balancee esos dos aspectos es de vital importancia

En el caso de las nanopartículas crecidas sobre silicio su utilización es para abaratar el costo de las celdas solares. El silicio es el material más usado en aplicaciones fotovoltaicas debido a su abundancia en la naturaleza, no toxicidad, gran estabilidad y una tecnología bien conocida. Sin embargo para una implementación a gran escala, el costo de los módulos fotovoltaicos tiene que ser reducido significativamente. Una reducción de este costo es el uso de celdas solares muy finas [Catchpole, 2008]. Sin embargo tienen una gran limitación que es que su absorbancia cerca del gap de energía es inefectiva, en particular cerca del gap indirecto del silicio [Catchpole, 2008]. Una

manera de incrementar dicha absorción es texturar la superficie. Sin embargo esto resulta en un incremento de las pérdidas por recombinación debido a un incremento del área superficial. Por lo tanto existe la necesidad de incorporar mejores mecanismos de atrapado de luz que no incrementen las pérdidas por recombinación. Una de ellas es concentrar la luz mediante el uso de nanopartículas [Pillai, 2007], [Catchpole, 2008], [Thouti 2013]. También son muy utilizadas en espectroscopía Raman, por ejemplo [Zeiri 2012] ha depositado nanopartículas de plata sobre un substrato de silicio poroso con dicho propósito

5.2 Preparación de muestras: Caracterización estructural y morfológica

Los nanohilos fueron crecidos por el Prof. Enrique Dalchiele en membranas de policarbonato comerciales con diámetros nominales de nanoporos de 15nm, 30nm y 80 nm (especificados por el fabricante) con una densidad de poros de 8×10^2 por cm^2 y un grosor de 6 μm [Dalchiele, 2007]. Una capa fina de oro fue crecida por sputtering encima de la membrana de policarbonato. La electrodeposición de los nanohilos fue hecha en una celda cilíndrica de polimetil-methacrylato y monitoreada según las curvas intensidad de corriente-tiempo. El proceso fue detenido antes de la formación de cúpulas en el extremo de los nanohilos. Los nanohilos siguen la orientación de los poros, que es perpendicular al plano de la membrana.

En los difractogramas típicos de rayos X que no se muestran en este documento, aparecen picos de difracción que están de acuerdo con Ag JCPDS 04-0783, indicando que en los nanohilos se preserva la estructura cúbica centrada en las caras de la plata [Dalchiele, 2007]. En el caso de los nanohilos crecidos en la membrana de policarbonato con poros de 15nm, la difracción de rayos X muestra una estructura policristalina con una orientación preferencial débil (111) y picos secundarios (200) y (220). Las mismas orientaciones cristalográficas fueron observadas en los nanohilos de plata crecidos en membranas con poros de 30 nm y de 80 nm.

La morfología de los nanohilos fue investigada por micrografías TEM [Dalchiele, 2007], que se aprecian en la fig. 5.1. Las observaciones muestran que los nanohilos con gran relación de aspecto son densos y continuos. Los nanohilos crecidos en la membrana de 30nm tienen forma cilíndrica con un radio uniforme de 60 nm. Sin embargo los crecidos sobre una membrana de poros de 80nm tienen forma de habano con el mismo diámetro en los extremos y un diámetro de 160nm en la parte media.

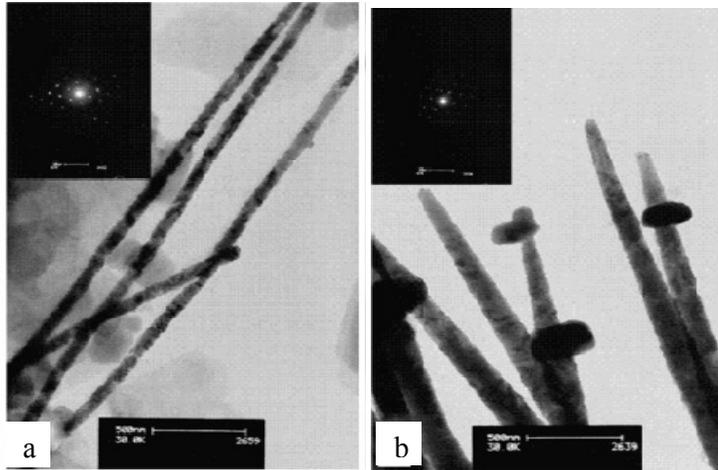


Fig 5.1: Micrografías de los nanohilos preparados en la membrana con poros de a) 30nm y b) 80nm de diámetro

Las nanopartículas de plata, fueron preparadas por Enrique Dalchiele de la Universidad de la República; Elena Navarrete, Rocío Romero y Francisco Martín de la Universidad de Málaga. Fueron crecidas sobre substratos de silicio cristalino mediante tres métodos: Deposición Metálica sin Electrodo (EMD) [Nychyporuk, 2010], spraypirólisis [Cuevas, 2012] y electrodeposición [Muñoz, 2010]. El proceso de EMD fue el mismo que con el cual se fabricaron los nanohilos de silicio, salvo que el tiempo de etching fue muy corto y no se quitaron las nanopartículas al final. Las muestras con sus características aparecen en la siguiente tabla

Muestra	Método Preparación	Tiempo	Muestra	Método Preparación	Tiempo
1	EMD	-	5	Spray Pirólisis	10 min
2	EMD	-	6	Electrodeposición	
3	Spray Pirólisis	1 min	7	Electrodeposición	
4	Spray Pirólisis	5 min			

Tabla 5.1

Cada una de las muestras fue caracterizada por micrografías FE-SEM y algunas de ellas por microscopía de fuerza atómica AFM. Las micrografías FE-SEM fueron obtenidas por Enrique Dalchiele en la Universidad de Málaga. En el caso de las imágenes de AFM se utilizó un microscopio Catalyst Veeco con puntas SCANASYST-AIR, de nitruro de silicio, de forma triangular, con una constante elástica nominal de 0.4 N/m, frecuencia nominal de 70 kHz, trabajando en el modo tapping. De estas podemos obtener las siguientes características de las muestras. Las producidas por spraypirólisis por un tiempo de 1min presentan una densidad mayor que las producidas por electrodeposición y que una de las muestras preparadas por EMD, la muestra 1. Cuando el proceso dura 5min se reconocen dos tamaños de partículas: unas muy pequeñas que cubren completamente el substrato de silicio y otras más grandes con un diámetro aproximadamente de 150nm. Cuando dura 10 min también están presentes las partículas pequeñas cubriendo todo el substrato, pero hay más densidad de las nanopartículas grandes comparado con la muestra preparada por spray-pirólisis 5min. Estas además son más faceteadas

comparadas con las que aparecen en las muestras preparadas por los procesos de 1 min y 5 min. En las preparadas por EMD también aparecen dos tamaños distintos, pero las pequeñas no cubren totalmente el sustrato como en el caso de las de spraypirólisis. Las preparadas por electrodeposición son menos densas que todas las demás. Esto trae como consecuencia que la interacción entre las nanopartículas sea menor que en las demás muestras. Su forma es similar a las preparadas por spraypirólisis 10min

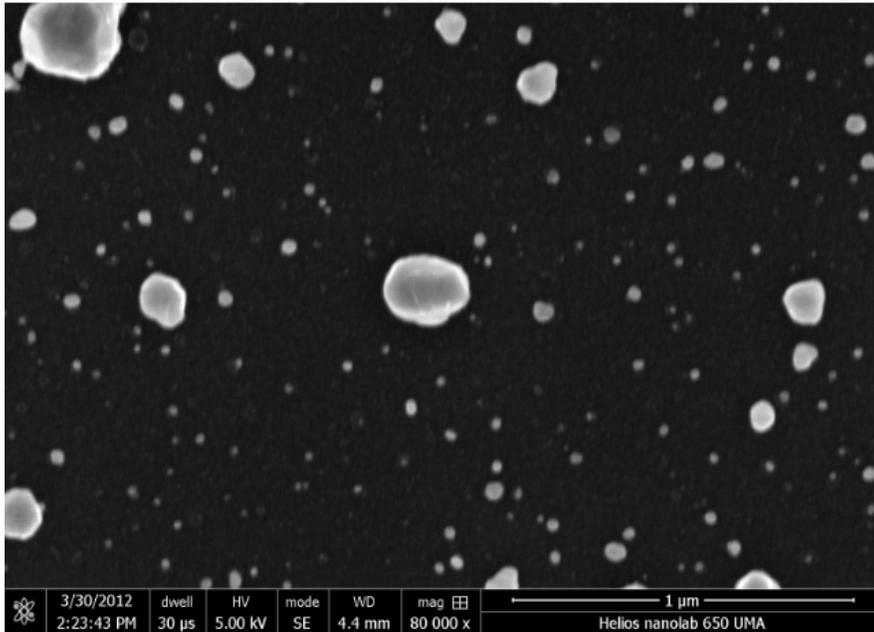


Fig. 5.2: Microfotografía FE-SEM de la muestra 1 preparada por EMD

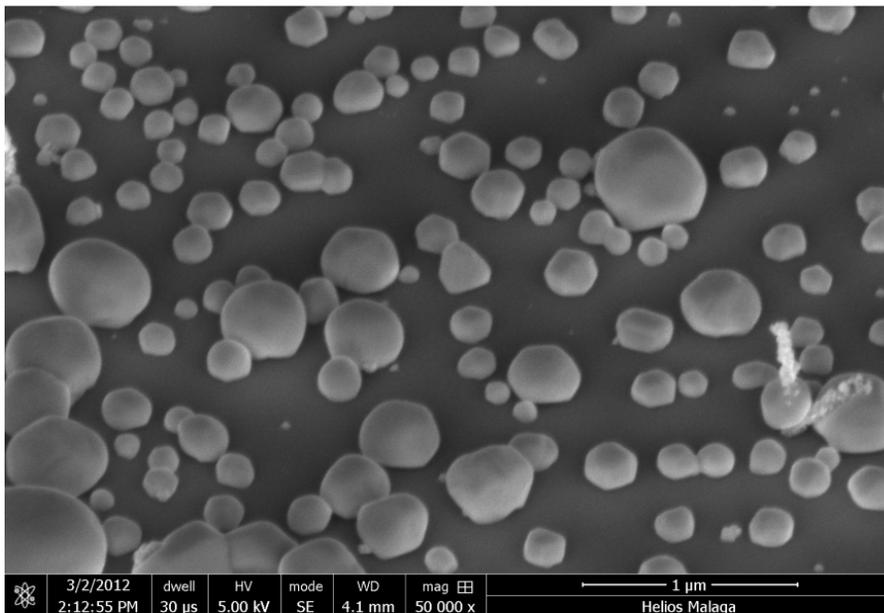


Fig. 5.3: Microfotografía FE-SEM de una muestra 3 preparada por spraypirólisis 1min

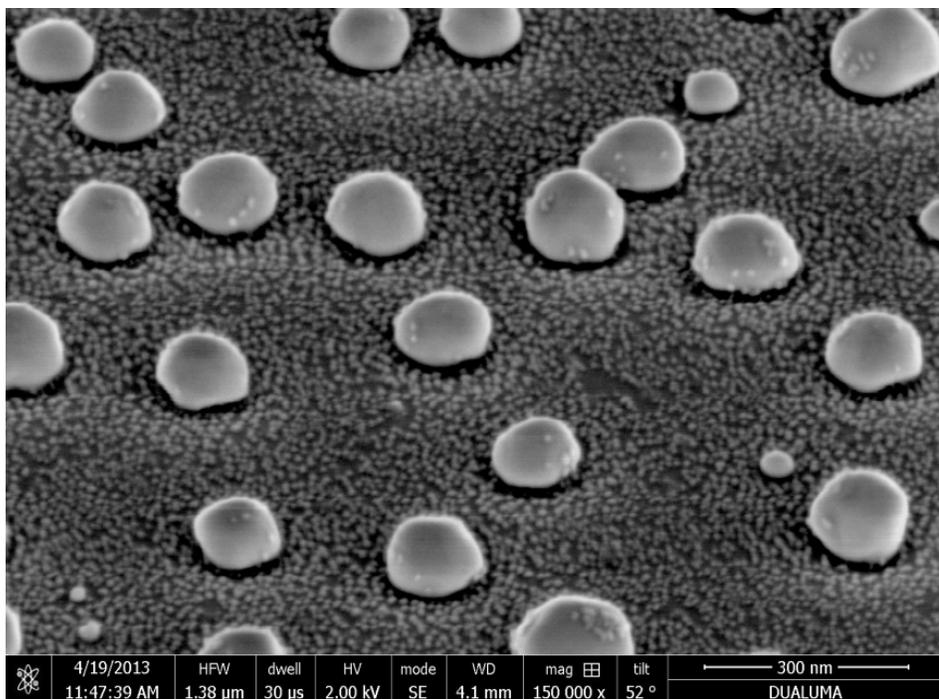


Fig. 5.4: Microfotografía FE-SEM de la muestra 3 preparada por spraypirólisis 5min

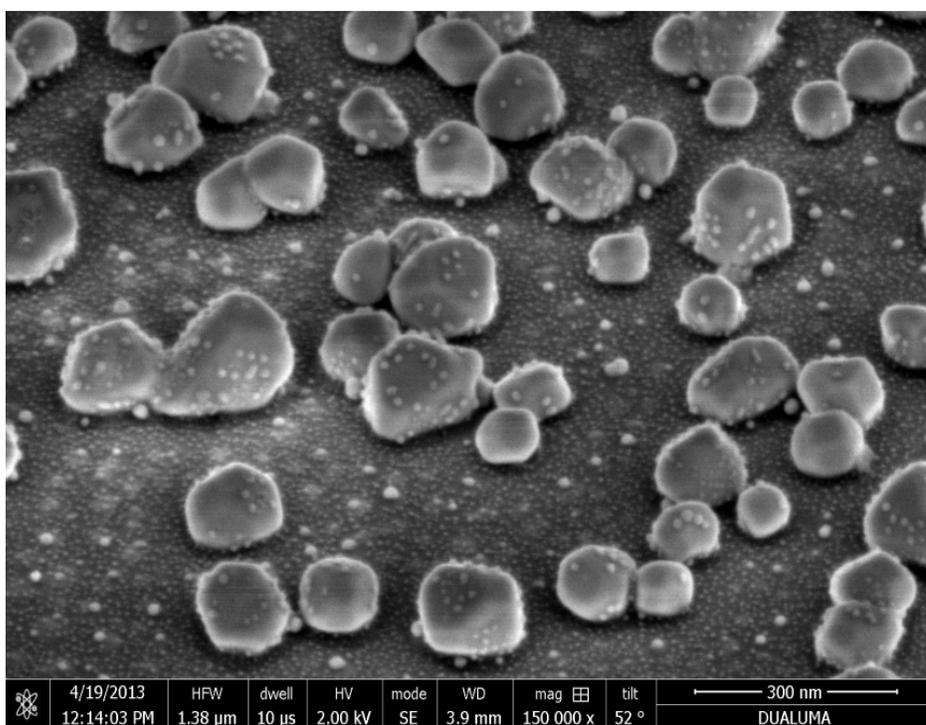


Fig. 5.5: Microfotografía FE-SEM de la muestra 5 preparada por spraypirólisis 10min

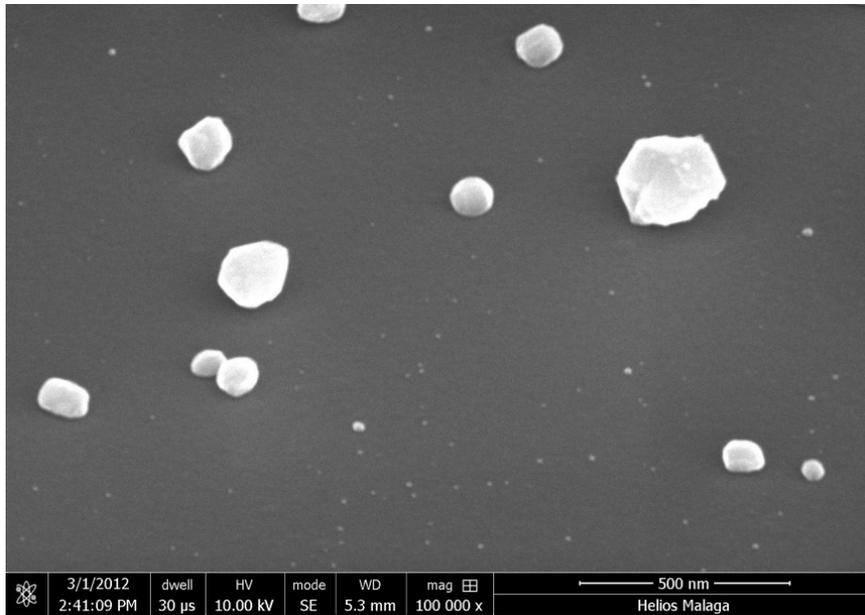


Fig. 5.6: Microfotografía FE-SEM de la muestra 6 preparada por electrodeposición

En las figuras 5.7 y 5.8 se aprecian imágenes AFM de la muestra 1, preparadas por EMD. De las imágenes de la fig 5.8, podemos obtener las dimensiones de las nanopartículas. Las mismas se distinguen porque la altura es mayor al resto de la superficie. La superficie de color rojo oscuro representa el sustrato. La que aparece en la fig 5.8a tiene una altura de 5.6nm y una dimensión paralela al sustrato de 571nm, en la 5.8b una altura de 5.54nm y una dimensión paralela de 574, en la 5.8c 7.7nm y 429nm . Esto da la idea de que las nanopartículas son muy achatadas en esta muestra.

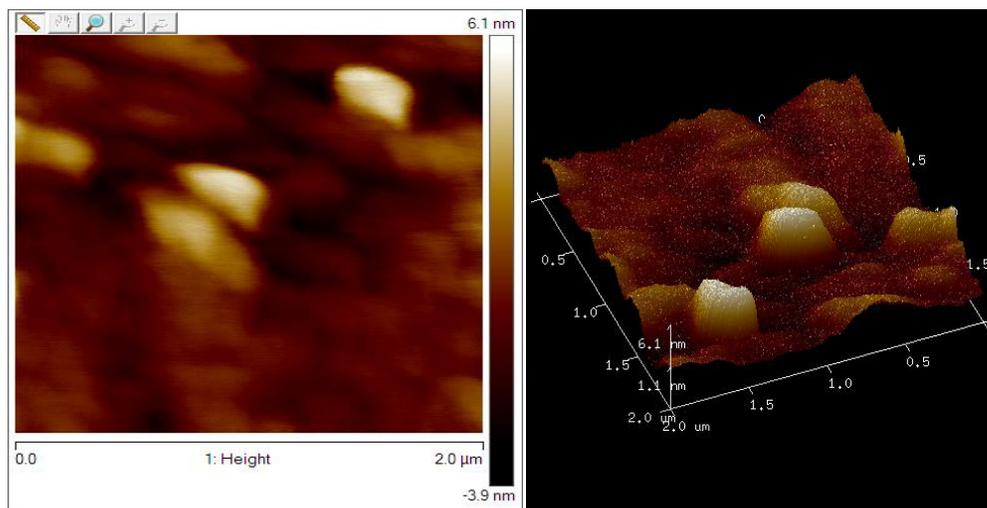


Fig 5.7: a) imagen AFM en 2D de la muestra 1, donde se aprecian las nanopartículas de un color más claro b) imagen 3D

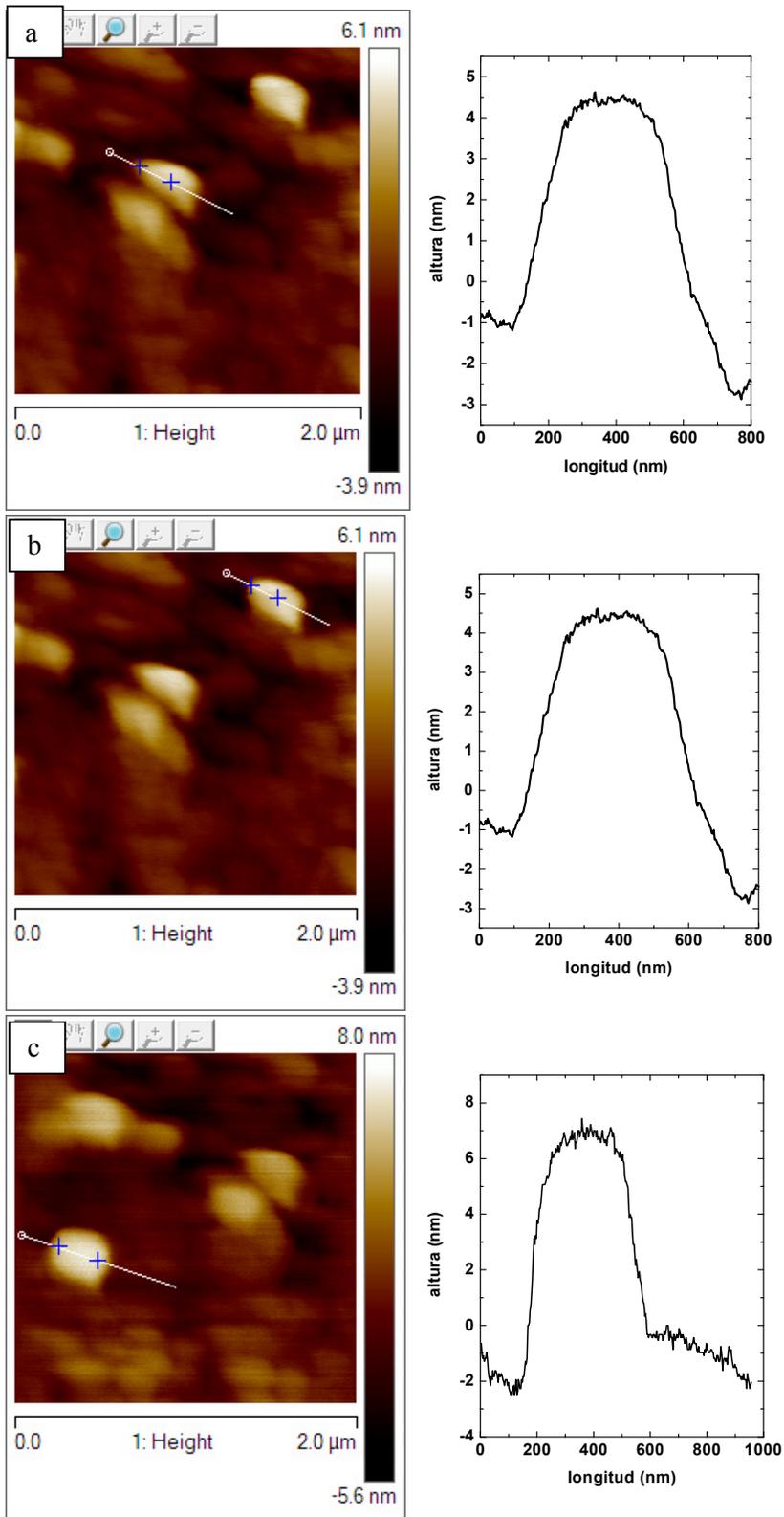


Fig 5.8: Altura a lo largo de las líneas que aparecen indicadas en las imágenes de AFM

En otras imágenes se encontraron nanopartículas con una altura mayor a las que aparecen en la fig 5.8. Son las que aparecen en la figura 5.9. En una de ellas la altura es de 101 nm y la dimensión paralela al sustrato es de 140 nm. La otra tiene una altura de 269nm y 216nm en la dimensión paralela al sustrato. Pero hay que aclarar que se hizo un recorrido a lo largo de toda la muestra, y la mayoría de las imágenes obtenidas son las que aparecen en la fig 5.8.

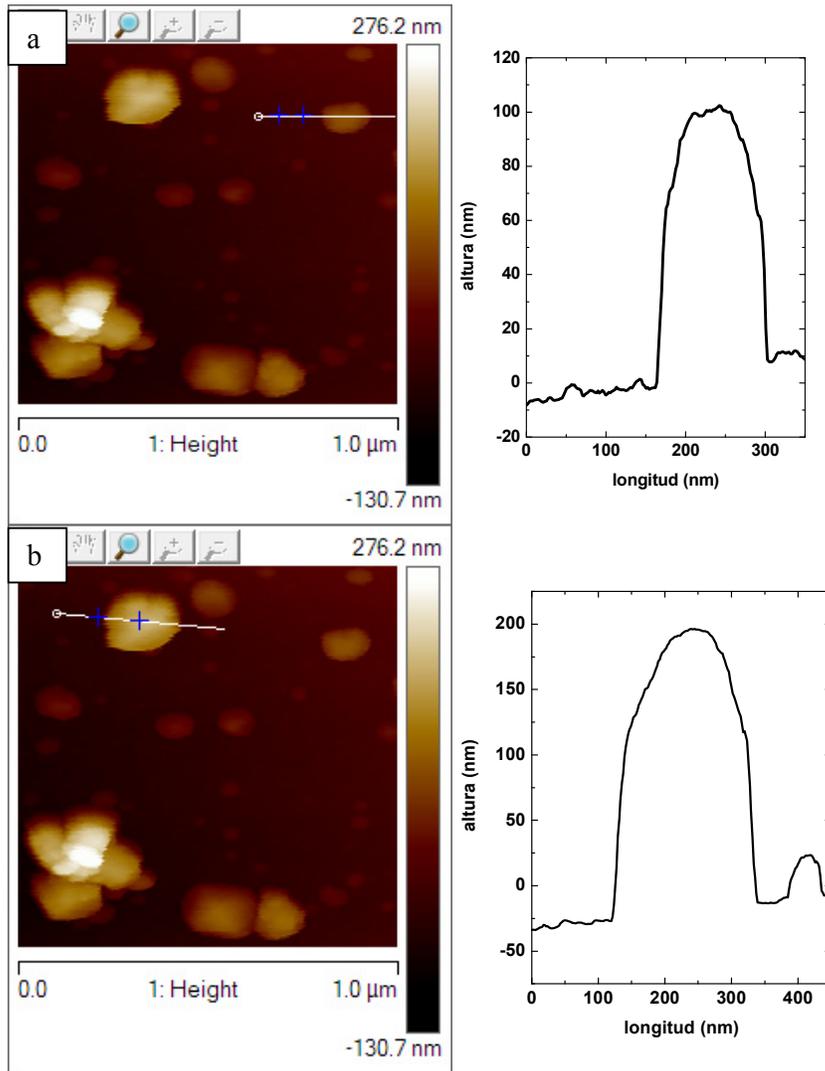


Fig 5.9: Altura a lo largo de las líneas que aparecen indicadas en las imágenes de AFM

De acuerdo a los perfiles obtenidos para las distintas nanopartículas se aprecia que el diámetro va disminuyendo gradualmente a medida que aumenta la altura, lo que da la idea de una forma esférica o elipsoidal.

Se realizó el mismo estudio para la muestra 3, preparada por spraypirólisis 1min. En las imágenes de AFM de las fig 5.10, 5.11 y 5.12 se ve que la densidad es mayor comparada con la muestra 1, o sea que las nanopartículas están a una menor distancia

entre si. Se midieron las alturas y las dimensiones paralelas al sustrato, de 3 nanopartículas

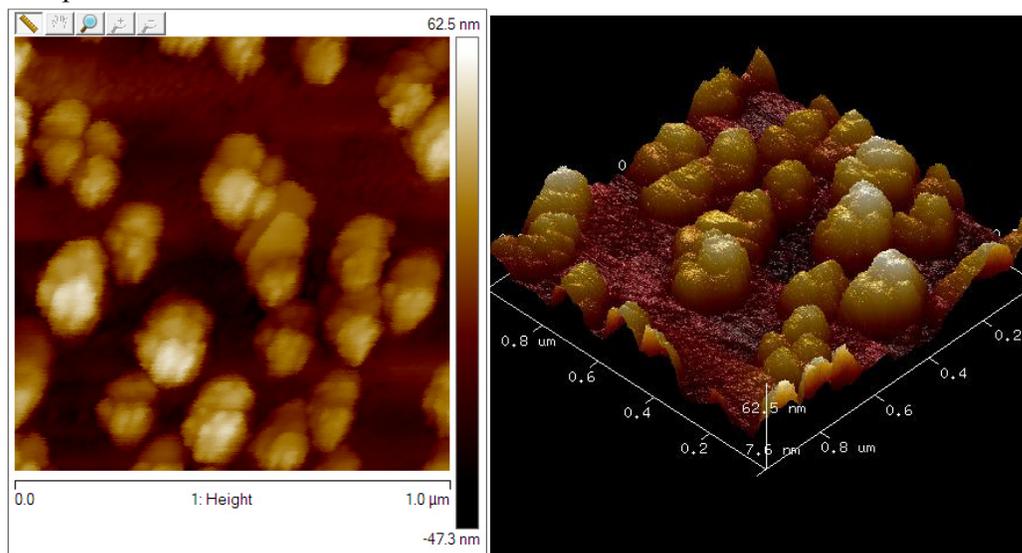


Fig 5.10: a) imagen AFM en 2D de la muestra 3, donde se aprecian las nanopartículas de un color más claro b) imagen 3D

En la fig. 5.11 aparece una imagen de AFM, con una línea. Se calculó la altura a lo largo de esa línea obteniéndose un valor de 67 nm. La dimensión paralela al sustrato es de: 218nm

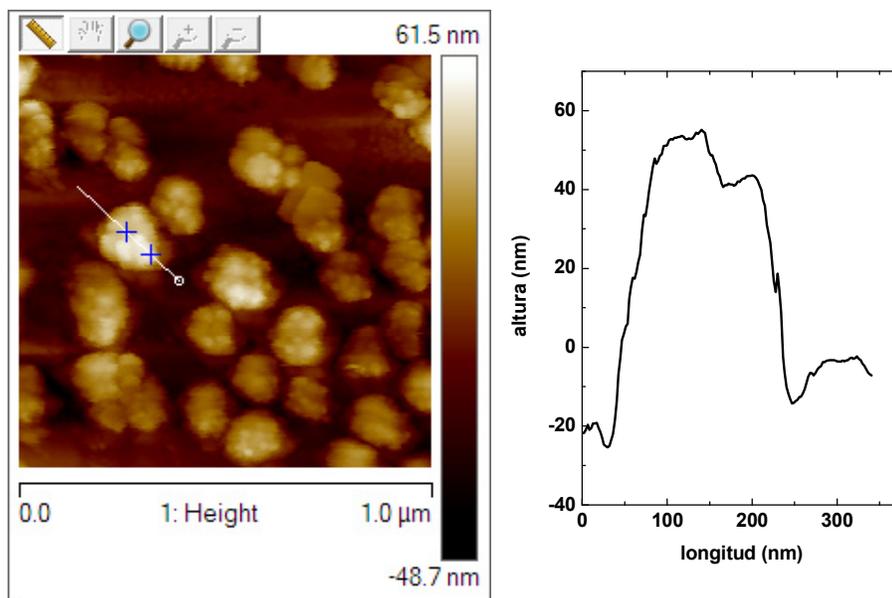


Fig 5.11: Altura a lo largo de la línea que aparecen indicadas en la imagen de AFM

En la nanopartícula señalada en la fig. 5.12a, la altura es de 43nm y la dimensión paralela al sustrato es de 200nm. En la fig. 5.12b, la dimensión paralela es de 173nm y su altura es de 55nm

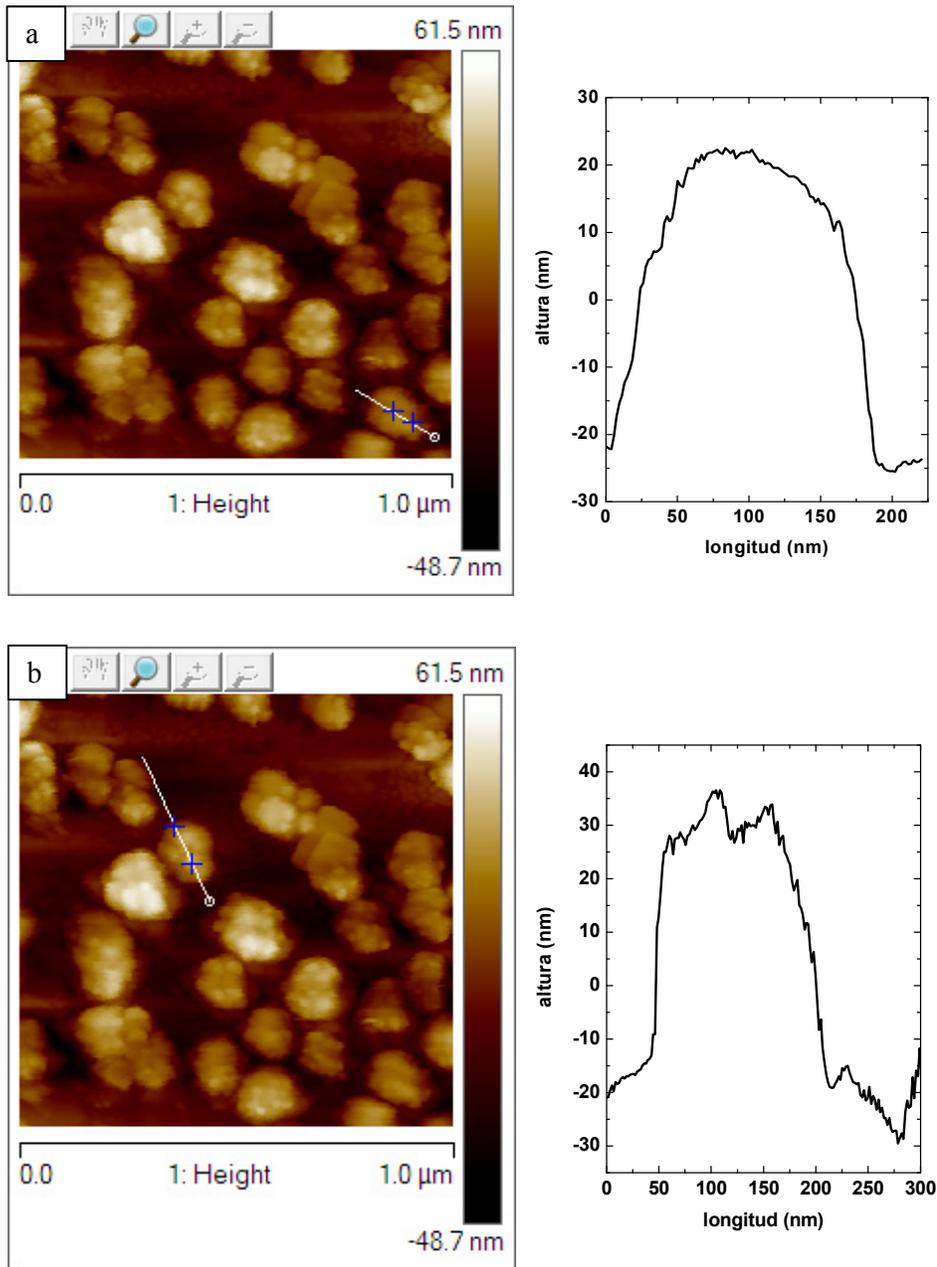


Fig 5.12: Altura a lo largo de las líneas que aparecen indicadas en las imágenes de AFM

En las nanopartículas de la muestra 3, el cambio en el diámetro no es tan notorio como en el caso de las nanopartículas de la muestra 1, por lo que tienen forma de discos. En algunas zonas el sustrato está cubierto por nanopartículas pequeñas. Para identificar cuando está cubierto o no hay que fijarse en la superficie de color rojo que está por debajo de las nanopartículas grandes de color dorado. En la fig. 5.13, la imagen 3D muestra una superficie más ondulada que la de la fig. 5.10. Esas formas redondeadas cubriendo el sustrato son las nanopartículas pequeñas. También hay que aclarar que la

densidad de nanopartículas grandes es más pequeña en la fig. 5.13 comparado con la fig. 5.10

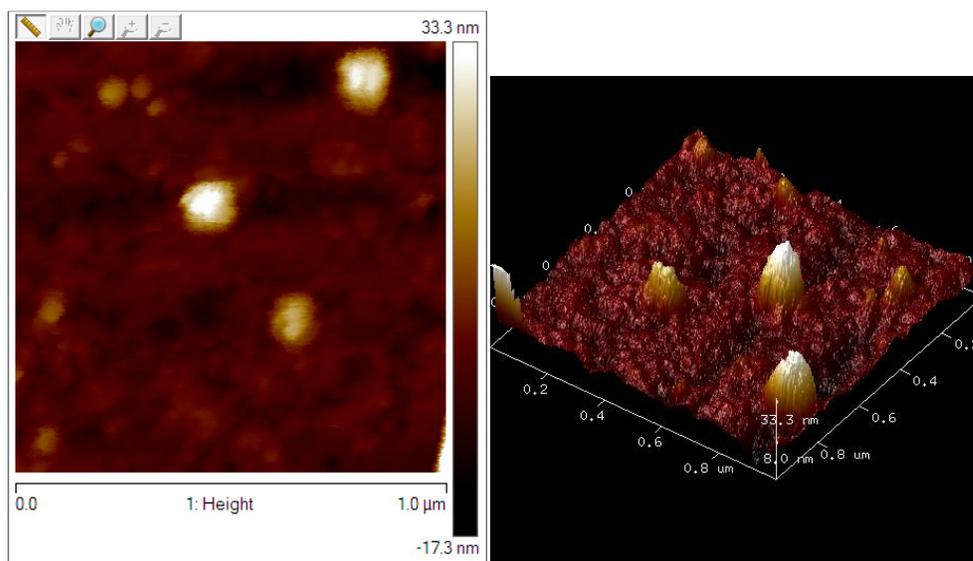


Fig 5.13: a) imagen AFM en 2D de la muestra 3, donde se aprecian las nanopartículas de un color más claro b) imagen 3D

5.3 Estudio de las Propiedades Ópticas

5.3.1 Montaje Experimental

Para estudiar las propiedades ópticas de los nanohilos de plata crecidos en membranas de policarbonato y de las nanopartículas crecidas sobre silicio se midió la reflectancia difusa total y la reflectancia total usando una esfera integradora Ocean Optics ISP-REF. Como referencia se utilizó una superficie lambertiana de Spectralon Ocean Optics WS-1-SL. Se midió también la reflectancia especular variando el ángulo de incidencia y la polarización de la luz. Esto se hizo mediante un montaje experimental construido en nuestro laboratorio. Este se muestra en la fig. 5.14. El mismo consta de un goniómetro que al girarlo, se rota el portamuestras. La fuente es una lámpara halógena Ocean Optics HL 2000 a la que se puede acoplar una fibra óptica. La luz que sale por el otro extremo de la fibra es colimada. Inmediatamente después del lente colimador se puede o no colocar un polarizador. El montaje tiene también un brazo móvil que gira independiente del goniómetro, por lo que se puede medir reflectancia difusa o especular. Sobre el mismo se coloca un iris, un segundo polarizador (opcional) y otro lente colimador, pero esta vez es para focalizar en la fibra que está acoplada al espectrómetro Ocean Optics S2000. Como referencia se utilizó la luz que sale del lente colimador, detectando con el brazo paralelo al haz de luz. El alineamiento de dicho montaje se realizó de la siguiente manera: primero se alineo el lente colimador del brazo. Se colocó una de las puntas de las fibras en la lámpara y la otra en el lente colimador. El soporte del lente se rotó hasta que el círculo brillante esté centrado en el agujero del iris. Ese lente colimador quedo

alineado y no se movió más. Después hubo que alinear el otro lente colimador. Se coloca el brazo en el cero del goniómetro y la punta de la fibra en el otro lente. De vuelta se mueve el soporte hasta que el círculo brillante esté centrado en el agujero del iris. Para confirmar este último alineamiento se coloca el brazo a 90° del cero y un espejo en el portamuestras. Se rota el mismo hasta que el círculo brillante esté centrado en el agujero del iris y que la intensidad medida en el espectrómetro sea máxima. Si lo que se rotó fue $45^\circ \pm 1^\circ$ estuvo bien alineado. Posteriormente se colocaron los polarizadores. En la fig. 5.15 se muestra un esquema donde se indica la luz incidente y las dos polarizaciones.

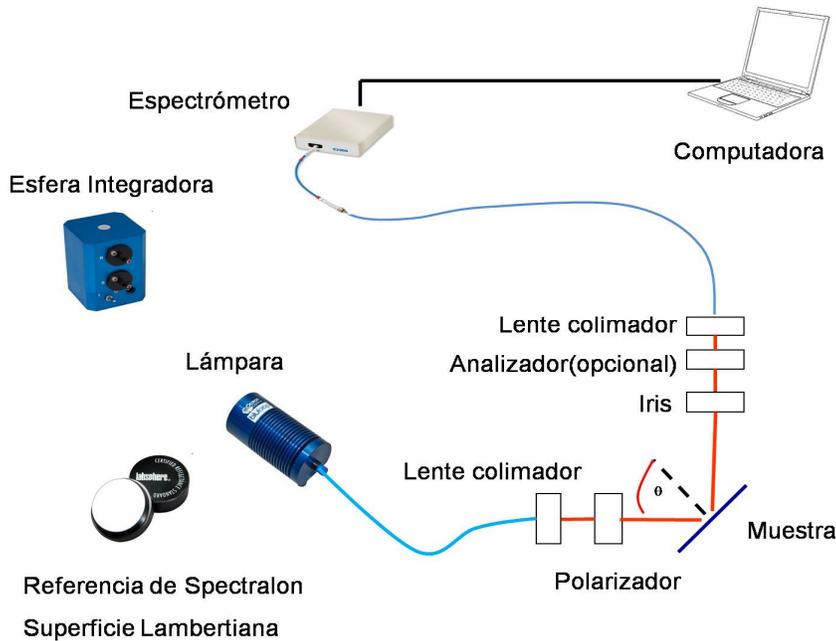


Fig. 5.14: Montaje para medir reflectancia especular o reflectancia difusa variando la polarización y el ángulo de incidencia. También se muestra la esfera integradora utilizada y la referencia de spectralon

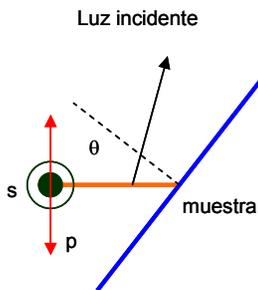


Fig 5.15: Esquema de la luz incidente (anaranjado) con un ángulo θ sobre la muestra (azul). Esta puede ser polarizada perpendicular al plano de incidencia s(verde) o paralela p(rojo)

En el caso de las nanopartículas de plata también se midió reflectancia difusa, pero esta vez con la lámpara ultravioleta de Xe (Oriel 6271). El modo más simple de medir la intensidad de luz, es medir la corriente DC generada en un detector óptico. Tales sistemas tienen su uso en aplicaciones tales como medidores de luz en una cámara, sensores para encendido o apagado de luces. En estos se detectan o se miden altos

niveles de intensidad. En niveles más bajos, empiezan a aparecer errores debido a que las medidas se vuelven más susceptibles a eventos aleatorios y ruidos.

El método más ampliamente usado para medir una señal óptica de bajo nivel es aplicar una modulación a la fuente de luz y recuperar la señal en la frecuencia de modulación. La modulación puede ser de cualquier forma periódica, pero las más usadas son las ondas sinusoidales o cuadradas. Se generan por aplicación directa de la salida de un generador de señales a la fuente de luz o usando alguna forma de choppear la luz para interrumpir periódicamente una fuente de luz continua. En cada caso se genera una señal AC en la salida del detector. Esto permite utilizar alguna de las técnicas de medida de AC.

El mejor método para la detección AC es mediante la utilización de amplificadores lock-in. Un amplificador lock-in tiene una salida DC que es proporcional a la amplitud de la señal AC que se está investigando. Un rectificador especial llamado detector sensible a la fase (PSD) que realiza la conversión de AC a DC constituye la parte principal del instrumento. Lo que tiene de especial es que rectifica solamente la señal de interés, suprimiendo los efectos de ruido que pueden acompañar la señal. El ruido en la entrada del amplificador lock in no es rectificado y aparece en la salida como una fluctuación AC. Esto significa que la respuesta a la señal deseada, ahora en DC, puede ser separada del ruido que la acompaña en la salida, mediante un filtro pasabajo. Por lo tanto la salida final no está afectada por la presencia de ruido.

Para que funcione correctamente el detector debe ser programado para reconocer la señal de interés. Esto se logra mediante un voltaje de referencia con la misma frecuencia de la señal a medir y con una relación de fase fija. El uso de esta referencia permite al instrumento rastrear cualquier cambio en la frecuencia de la señal de interés, debido a que el circuito de referencia está lockeado a esta. El nombre del instrumento se deriva de esta característica. La habilidad inherente de rastreo permite definir anchos de banda muy pequeños. Debido al rastreo automático, los amplificadores lock in poseen valores efectivos de Q mayores a 100.000, cuando los filtros pasabanda normales muy difícilmente lleguen a un Q mayor a 50.

Como se mencionó antes, la parte principal del amplificador lock in es un detector sensible a la fase (PSD). El detector funciona multiplicando dos señales. En la figura 5.16 se muestra la situación donde el amplificador lock in detecta una senoide libre de ruido, identificada en el diagrama como "signal". El instrumento se alimenta con una señal de referencia y a partir de ella genera una referencia sinusoidal interna que se muestra en el diagrama:

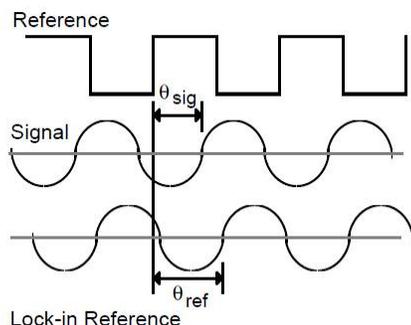


Fig. 5.16: Reference: Señal de referencia. Signal: Señal a medir. Lock-in Reference: Señal sinusoidal generada por el amplificador lock-in

La señal "signal" es: $V_{sig} \sin(\omega_r t + \theta_{sig})$ donde V_{sig} es la amplitud de la señal
 El amplificador lock in genera su propia onda sinusoidal, mostrada como "lock in reference". Esta es $V_L \sin(\omega_L t + \theta_{ref})$. Se amplifica la señal y se multiplica por la referencia del lock-in usando un detector sensible a la fase. La salida del PSD es el producto de dos ondas sinusoidales:

$$V_{PSD} = V_{sig} V_L \sin(\omega_r t + \theta_{sig}) \sin(\omega_L t + \theta_{ref}) \quad (5.1)$$

$$= \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos([\omega_r - \omega_L]t + \theta_{sig} - \theta_{ref}) - \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos([\omega_r + \omega_L]t + \theta_{sig} + \theta_{ref}) \quad (5.2)$$

La salida del PSD son dos señales AC, una en la frecuencia diferencia $\omega_r - \omega_L$ y otra en la frecuencia suma $\omega_r + \omega_L$. Si la salida pasa por un filtro pasa bajo queda la señal con frecuencia diferencia y si $\omega_r = \omega_L$ es una señal DC. Por lo tanto la salida del PSD filtrada es:

$$V_{PSD} = \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos(\theta_{sig} - \theta_{ref}) \quad (5.2)$$

Esto es una señal DC proporcional a la amplitud de la señal

Al multiplicar una señal arbitraria por una onda sinusoidal pura, se está midiendo la componente de Fourier de la señal en la frecuencia de referencia. En el caso general, la entrada consiste en la señal más el ruido. El ruido es representado como señales que varían en todas las frecuencias. El lock-in solamente responde al ruido en la frecuencia de referencia. Los ruidos en otras frecuencias son removidos por el filtro pasa-bajo que sigue al multiplicador. Solamente entradas con frecuencias muy cercanas a la frecuencia de referencia resultan en una salida.

Como se explicó antes la salida del PSD es proporcional a $V_{sig} \cos(\theta_{sig} - \theta_{ref}) = V_{sig} \cos(\theta)$. θ es la diferencia entre la fase de la señal a medir y la fase de la referencia. Ajustando θ_{ref} podemos hacer $\theta=0$ y así medir V_{sig} . Si $\theta=90^\circ$, no hay salida. Un lock-in con un solo PSD, se llama "single phase lock-in" y su salida es $V_{sig} \cos(\theta)$.

Esta dependencia en la fase puede ser eliminada agregando un segundo PSD. Si el segundo PSD multiplica la señal con la referencia desfasada 90° , $V_L \sin(\omega_L t + \theta_{ref} + 90^\circ)$, la salida del filtro pasabajo es:

$$V_{PSD} = \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos(\theta_{sig} - \theta_{ref}) = \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos(\theta) \quad (5.3)$$

$$V_{PSD} \sim V_{sig} \sin(\theta) \quad (5.4)$$

Ahora tenemos dos salidas: una proporcional a $\cos(\theta)$ y otra proporcional a $\sin(\theta)$. Si llamamos a la primera X y a la segunda Y, tenemos:

$$X = V_{sig} \cos(\theta) \quad Y = V_{sig} \sin(\theta) \quad (5.5)$$

Estas dos cantidades representan a la señal como un vector relativo a la referencia. X es llamada la componente en fase e Y la componente en cuadratura. Midiendo la magnitud

$R = (X^2 + Y^2)^{1/2} = V_{sig}$, se mide la amplitud y esto no depende de la fase entre la señal y la referencia.

Aunque el uso de un amplificador lock-in mejora la habilidad de medir una señal, puede haber otras fuentes de error además del ruido. En las medidas ópticas, una fuente de error problemática puede ser atribuida a variaciones en la intensidad de luz. Además la eficiencia del monocromador puede variar en función de la longitud de onda. Si en el ejemplo previo, la salida del lock-in cambia, el experimentador no podría discernir entre cambios en las propiedades ópticas de la muestra o cambios en la fuente. Esto se soluciona introduciendo una segunda detección que mide la salida óptica de la fuente de excitación, para normalizar las fluctuaciones.

En este trabajo se utilizó un chopper SRS SR540. Posteriormente la luz fue filtrada con un monocromador Oriel 77250. Se detectó la luz reflejada con un fotodiodo linealizado UDT 11-09-001-1 y dos amplificadores lock in (SRS SR530 y EG&G 5209) recuperan la señal. Este montaje se muestra en la figura 5.16. Un wafer de silicio se usó como referencia.

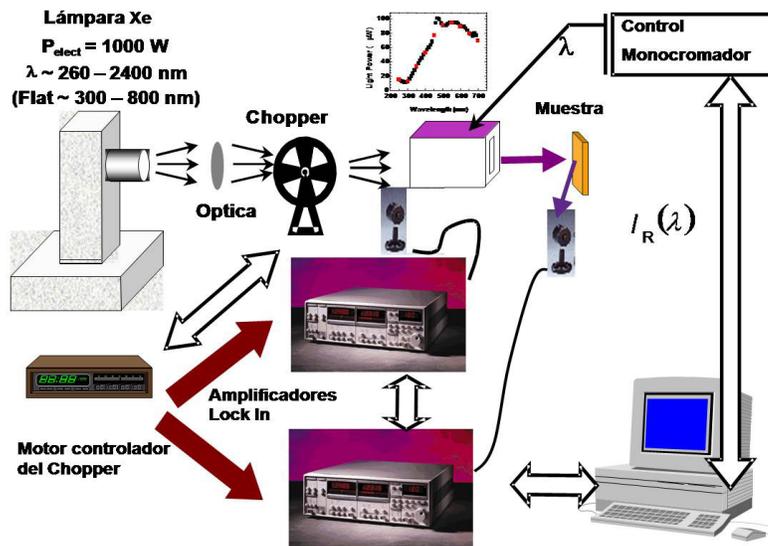


Fig. 5.17: Montaje para medir reflectancia difusa utilizando la lámpara de Xe

5.3.1 Resultados: Nanohilos de Plata

En la página siguiente se muestran las gráficas de reflectancia total (especular + difusa) y reflectancia difusa total para las distintas muestras de nanohilos de plata crecidos en la membrana de policarbonato. Las mismas fueron medidas con la esfera integradora Ocean Optics ISF-REF. Las gráficas de reflectancia total y reflectancia total difusa para los nanohilos crecidos en la membrana con poros de 15 nm de diámetro muestran un

escalón en aproximadamente 500 nm. Este escalón se debe a la película de oro que está en el lado posterior de la muestra. También presentan franjas de interferencia, debida a las múltiples reflexiones en las interfaces oro-membrana y membrana-aire. Estas dos características del espectro nos indican que esta muestra es muy transparente comparada con las otras dos

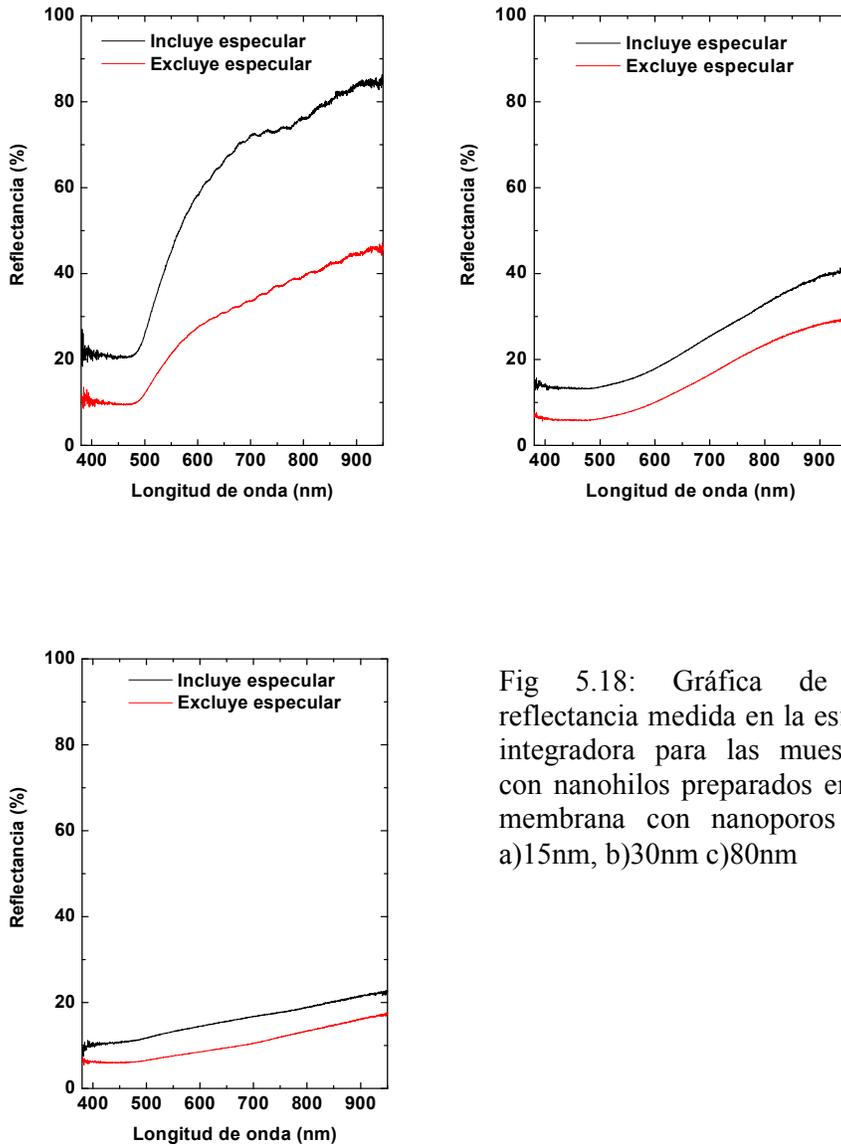


Fig 5.18: Gráfica de la reflectancia medida en la esfera integradora para las muestras con nanohilos preparados en la membrana con nanoporos de a)15nm, b)30nm c)80nm

En las muestras preparadas en membranas con poros de 30 nm y 80 nm de diámetro no aparecen las franjas de interferencia. El escalón se hace menos abrupto y la reflectancia disminuye a medida que aumenta el contenido de plata.

En primer lugar se midió la reflectancia especular variando el ángulo de incidencia y la polarización de la luz, para las membranas de policarbonato con poros de 15 nm y con poros de 30 nm.

En la figura 5.19 se muestra la reflectancia especular de la membrana de policarbonato con poros de 15nm de diámetro para la polarización p y para la s. Se aprecian franjas de interferencia, las cuales se hacen más apreciables a medida que crece el ángulo de incidencia

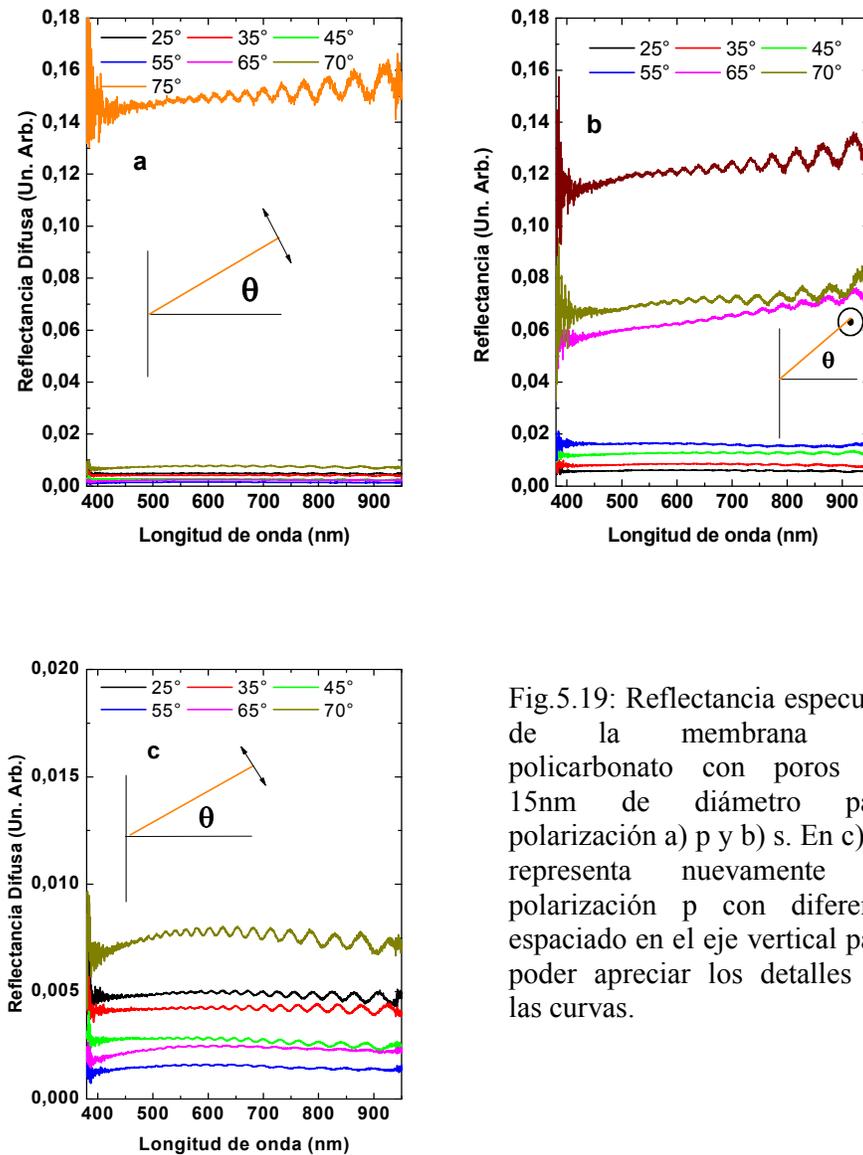


Fig.5.19: Reflectancia especular de la membrana de policarbonato con poros de 15nm de diámetro para polarización a) p y b) s. En c) se representa nuevamente la polarización p con diferente espaciado en el eje vertical para poder apreciar los detalles de las curvas.

Para cuantificar el comportamiento con el ángulo de incidencia y con la polarización se calculó el área debajo del espectro de reflectancia especular entre 380 nm y 900 nm, para todos los ángulos de incidencia y para ambas polarizaciones. Los resultados aparecen en la fig. 5.20. Se aprecia que para la polarización p el área disminuye hasta llegar a un mínimo en un ángulo de 55°, para después aumentar de nuevo. En 75° se desvía un poco de la tendencia, pero es la descrita antes. En cambio para la polarización s el área crece al aumentar el ángulo de incidencia. Otro aspecto a destacar es que la reflectancia especular para la polarización s es mucho mayor que para la p

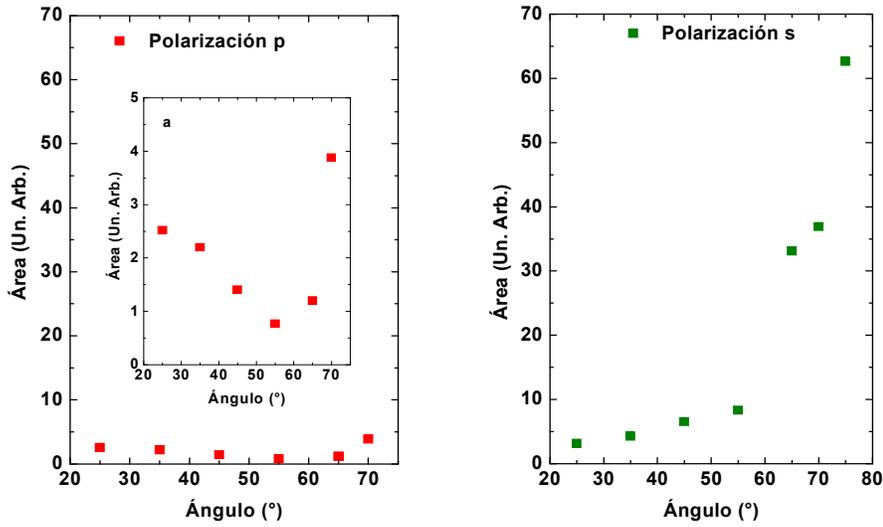


Fig. 5.20: Área debajo de la curva de reflectancia especular de la membrana de policarbonato con poros de 15 nm para a) polarización p b) polarización s. La integración se realizó entre 380 nm y 900 nm. El inset en a) muestra los mismos datos de esa figura con mayor detalle.

En las figs. 5.21 y 5.22 se muestra la reflectancia especular de la membrana de policarbonato con poros de 30 nm de diámetro. Al igual que en la membrana con poros de 15nm aparecen franjas de interferencia que se hacen más notoria cuando crece el ángulo de incidencia.

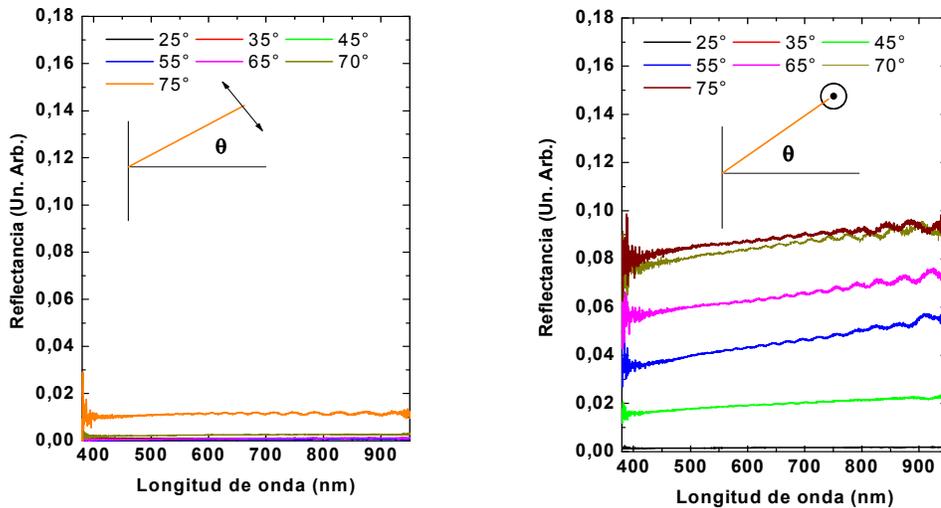


Fig. 5.21: Reflectancia especular de la membrana de policarbonato con poros de 30nm de diámetro para polarización a) p y b) s

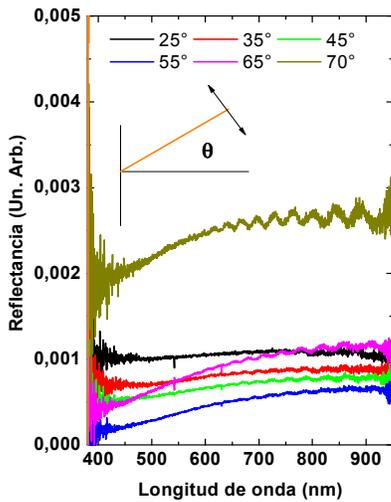


Fig 5.22: Idem Fig. 5.21a con diferente espaciado en el eje vertical para poder apreciar los detalles de las curvas

También para cuantificar el comportamiento se calculó el área debajo del espectro entre 380 nm y 900 nm. Para la polarización p el área disminuye hasta alcanzar un mínimo en 55°, para después aumentar de nuevo. En el caso de la polarización s, el área aumenta a medida que crece el ángulo de incidencia.

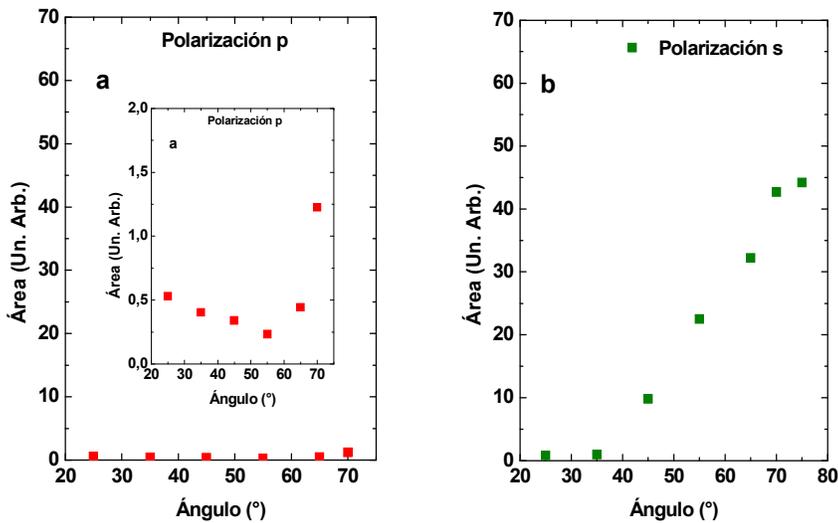


Fig. 5.23: Área debajo de la curva de reflectancia especular de la membrana de policarbonato con poros de 30 nm para a) polarización p b) polarización s. La integración se realizó entre 380 nm y 900 nm. El inset en a) muestra los mismos de esa figura con mayor detalle

En la fig. 5.24 se aprecia la reflectancia especular de la muestra de nanohilos preparada con una membrana con poros de 15nm de diámetro. Para todos los ángulos de incidencia se aprecian franjas de interferencia, debidas a la membrana de policarbonato.

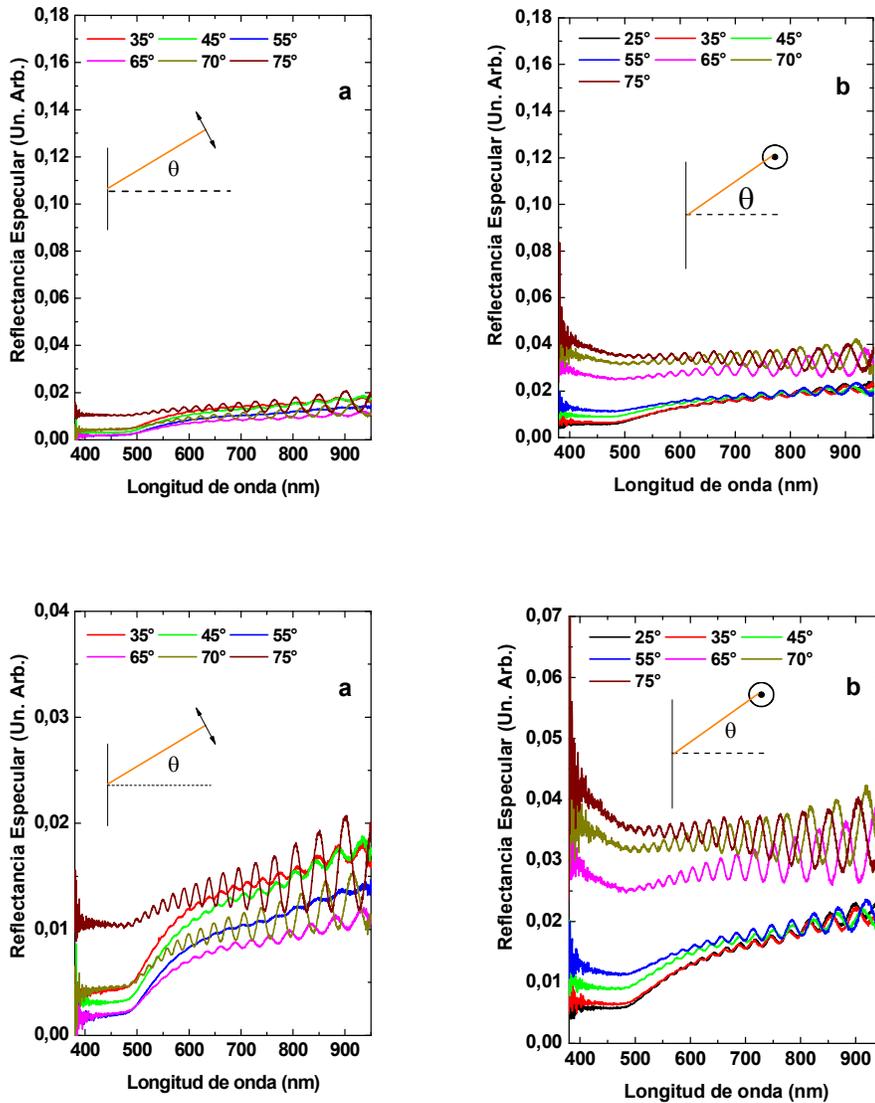


Fig. 5.24: Reflectancia especular de luz con polarización a) p y b) s de los nanohilos preparados en una membrana con poros de 15nm de diámetro. Las figuras inferiores representan los mismos datos de las superiores con diferente alcance del eje vertical para poder apreciar mejor los detalles de las curvas

Aparece un escalón alrededor de 500 nm que se debe a la película de oro que está presente en la superficie trasera de la muestra. A medida que crece el ángulo de incidencia ese escalón se hace menos abrupto. En la gráfica para la polarización s se aprecia un pico alrededor de 380 nm y 400 nm. Según [Zhao, 2006] y [Gunawidjaja 2006] en ese rango de longitudes de onda se encuentra la resonancia del plasmón

transversal. También está presente el escalón en 500 nm debido al oro. A medida que el ángulo de incidencia aumenta el pico se hace cada vez más importante haciendo que el escalón sea cada vez menos abrupto hasta prácticamente desaparecer cuando el ángulo de incidencia es 75°.

Al igual que con las membranas de policarbonato se calculó el área debajo del espectro para las distintas polarizaciones y distintos ángulos de incidencia. Se ve que para la polarización s el comportamiento es el mismo que el de la membrana, el área aumenta a medida que crece el ángulo de incidencia. Para la polarización p hay alguna diferencia ya que el mínimo se alcanza en 65° y no en 55° (membrana)

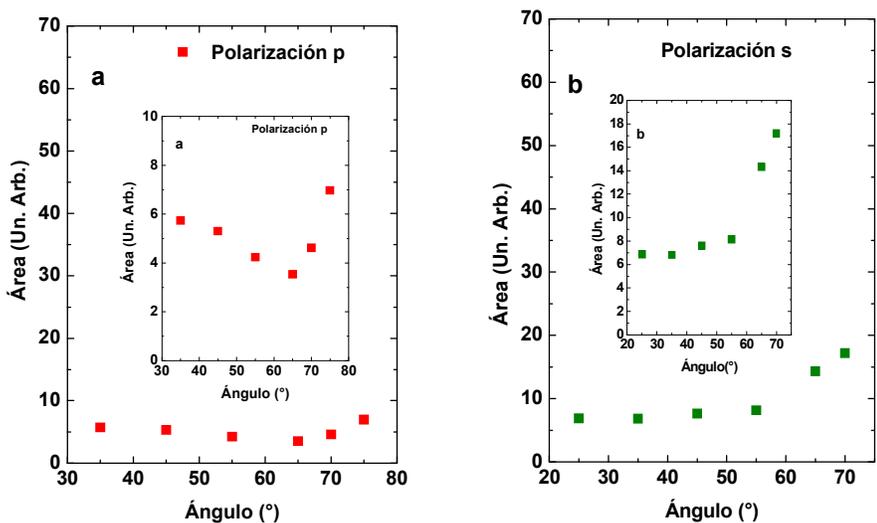


Fig. 5.25: Área debajo de la curva de reflectancia especular de la muestra de nanohilos de plata crecidas en la membrana de policarbonato con poros de 15 nm para a) polarización p b) polarización s. La integración se realizó entre 380 nm y 900 nm. Los insets muestran los mismos datos de cada figura con mayor detalle

La reflectancia especular de la muestra preparada con una membrana cuyos poros tienen 30nm de diámetro aparece en las figs. 5.26 y 5.27. Existen franjas de interferencia pero comparadas con la muestra preparada en una membrana de 15 nm son más débiles y aparecen solo en altas longitudes de onda. El escalón debido al oro no se distingue en ninguna de las dos polarizaciones. Esto indica que la muestra es menos transparente que en el caso anterior. Para la polarización s aparece solamente el pico debido a la resonancia transversal. Este se hace más intenso a medida que crece el ángulo de incidencia. En el caso de la polarización p, no solo está presente el pico de la resonancia transversal sino que también aparece una banda ancha en altas longitudes de onda. [Shider, 2001] menciona esta estructura ancha en el caso de la polarización paralela al eje de los nanohilos. Esta es causada por la resonancia longitudinal. En la polarización p, el campo eléctrico tiene una componente paralela al eje del nanohilo y otra

perpendicular. A medida que el ángulo de incidencia aumenta la componente longitudinal es cada vez más importante, por lo que aparece esa banda ancha.

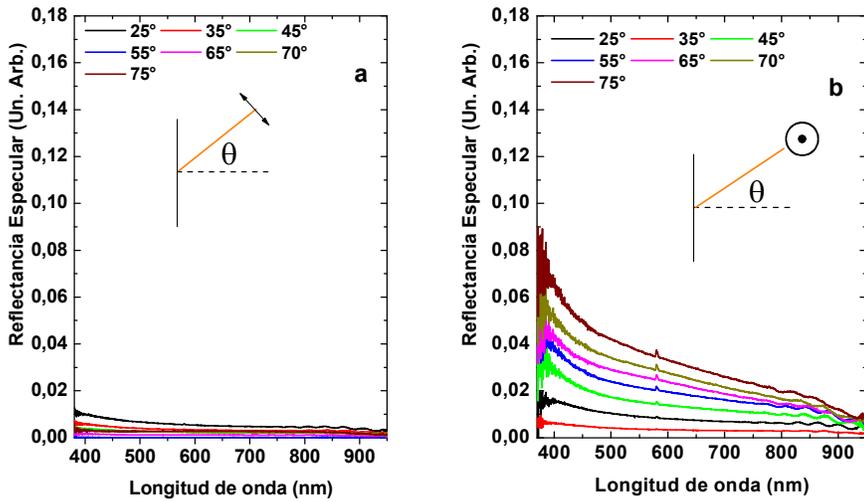


Fig. 5.26: a) reflectancia especular de luz con polarización a) p b) s para distintos ángulos de incidencia. Ambas gráficas son para la muestra preparadas con una membrana con poros de 30nm de diámetro

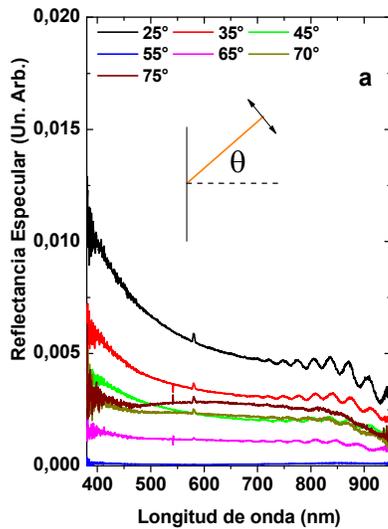


Fig. 5.27: Espectros de la figura 5.26 a) graficados en una región más pequeña para que se pueda ver con más detalle las resonancias

Las áreas debajo de la curva de reflectancia especular para distintos ángulos de incidencia y distintas polarizaciones entre 380nm y 900 nm aparecen en la fig. 5.28. La polarización p tiene el mismo comportamiento que para la membrana de policarbonato con poros de 30 nm. A partir de 25° y hasta 55°, donde se alcanza un mínimo, el área disminuye. En el caso de la polarización s, a partir de 35° el área crece cuando aumenta el ángulo de incidencia.

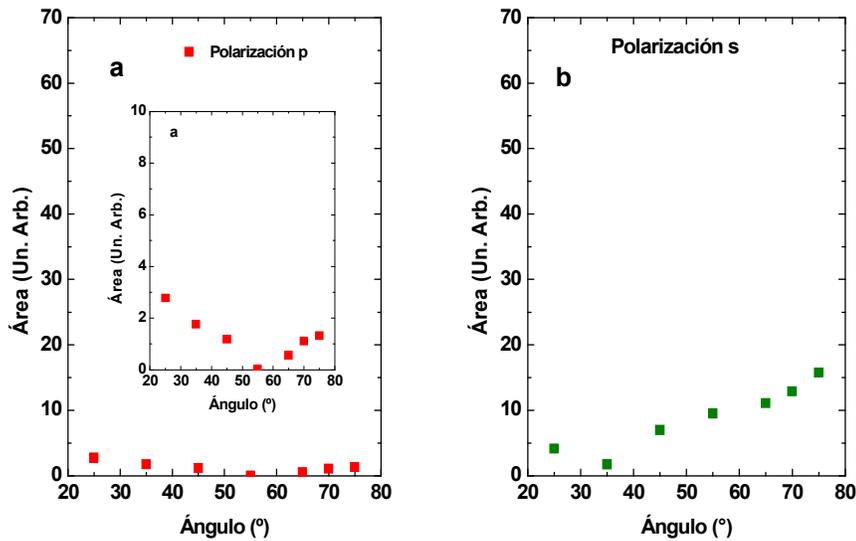


Fig. 5.28: Área debajo de la curva de reflectancia especular de los nanohilos de plata crecidos en una membrana de policarbonato con poros de 30 nm para a) polarización p b) polarización s. El inset en a) muestra los mismos datos de esa figura con mayor detalle

En la fig. 5.29 y 5.30 se muestra la reflectancia de la muestra preparada con una membrana cuyos poros tienen un diámetro de 80nm. En esta no se aprecian franjas de interferencia, así como tampoco el escalón abrupto del oro. Esto indica que esta muestra es la menos transparente de las tres. Existe un pico en bajas longitudes de onda pero es menos intenso y más ancho que en el caso de la muestra preparada con una membrana de policarbonato con poros de 30nm de diámetro. Esta diferencia puede ser explicada debido a que los nanohilos de esta muestra no tienen un diámetro constante. El radio en el centro es más grande que en los extremos. En la polarización p, a medida que crece el ángulo de incidencia este pico va desapareciendo. A partir de 65° el espectro de reflectancia crece con la longitud de onda. Para la polarización s, el pico en bajas longitudes de onda está en todos los ángulos de incidencia salvo en 75°. La reflectancia en este ángulo crece con la longitud de onda, el mismo comportamiento de las membranas de policarbonato con poros de 15nm y 30nm. Por lo tanto concluimos que en ese ángulo predominan las propiedades ópticas de la membrana de policarbonato sobre las de los nanohilos de plata

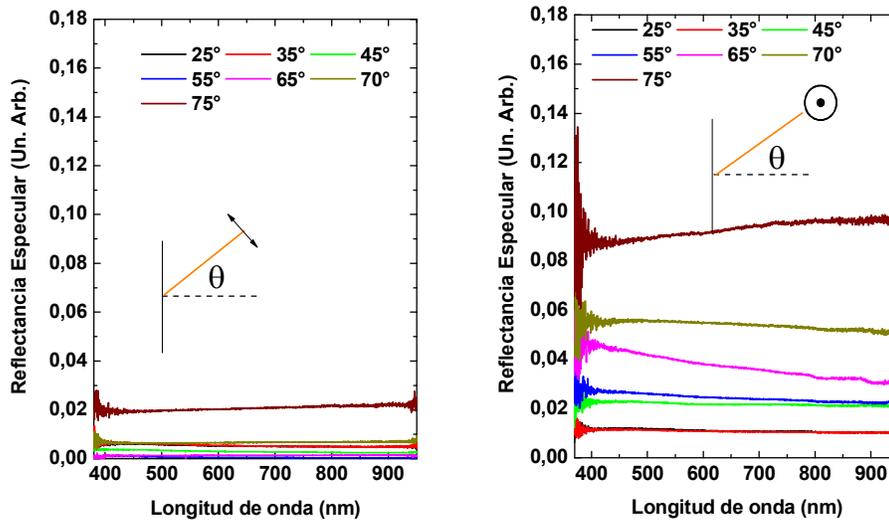


Fig. 5.29: a) reflectancia especular de luz con polarización a) p b) s para distintos ángulos de incidencia. Ambas gráficas son para la muestra preparadas con una membrana con poros de 80nm de diámetro

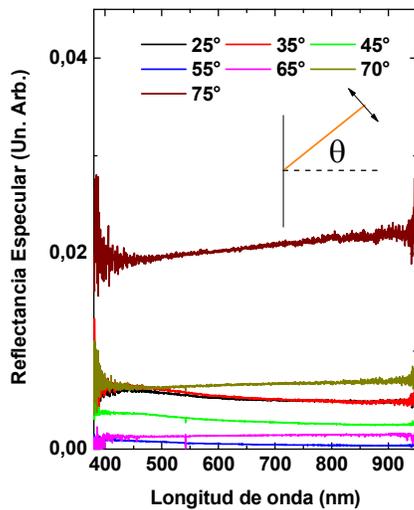


Fig. 5.30: Espectros de la figura 5.29 a) graficados en una región más pequeña para que se pueda ver con más detalle las resonancias

Las áreas en función del ángulo para las dos polarizaciones aparecen en la fig. 5.31. A pesar de no contar con una membrana con poros de 80 nm para comparar, podemos decir que el comportamiento es igual al de la membrana con poros de 30 nm y a la membrana con poros de 15 nm. Esto significa que para la polarización p, el área disminuye con el ángulo de incidencia hasta llegar a 55° para después aumentar. En el caso de la polarización aumenta con el ángulo de incidencia.

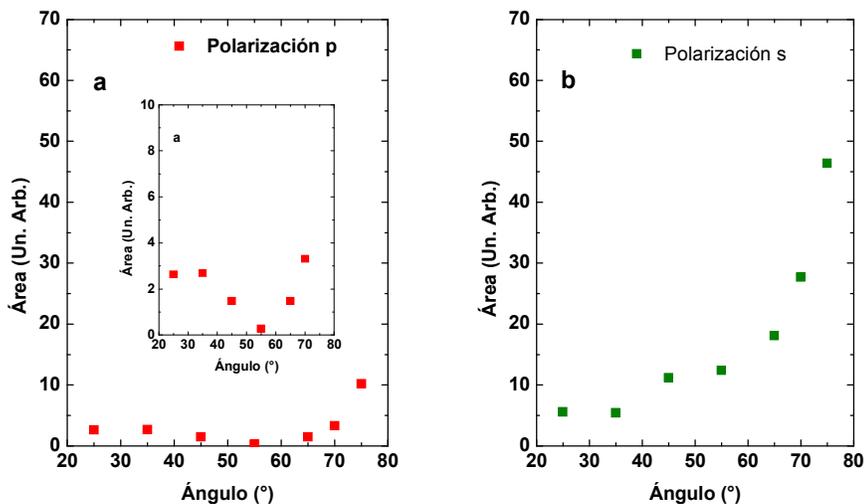


Fig. 5.31: Área debajo de la curva de reflectancia especular de los nanohilos de plata crecidos en una membrana de policarbonato con poros de 80 nm para a) polarización p b) polarización s. La integración se realizó entre 380nm y 900nm. El inset en a) muestra los mismos datos de esa figura con mayor detalle

En el análisis de los resultados hay que destacar varios puntos. Uno es la no aparición de la estructura correspondiente al plasmón longitudinal en grandes ángulos de incidencia para la muestra crecida en la membrana con poros de 15nm y para la polarización p. Pero si se observa el comportamiento del área integrada debajo de los espectros con el ángulo de incidencia, se ve que disminuye hasta cierto ángulo para después aumentar igual que en las otras dos muestras. Por lo tanto la película de oro impide ver esa resonancia. La resonancia transversal no es muy apreciable en esta muestra. En la reflectancia especular aparecen franjas de interferencia, principalmente en las muestras crecidas en membranas con poros de 15 nm y 30 nm. Esto quiere decir que se puede considerar a la muestra como una película donde la rugosidad es muy pequeña, provocando que la dispersión no sea muy grande. Por eso las resonancias aparecen como picos en la reflectancia, contrario a lo que más adelante veremos en las nanopartículas de plata. En el caso de la muestra preparada en la membrana con poros de 80nm de diámetro, no se distinguen franjas de interferencia y los picos son menos definidos y anchos. La no aparición de las franjas puede ser debido a que como el contenido de plata es mayor, la reflectancia y la absorción son grandes comparado con la transmitancia, lo que impide que haya múltiples reflexiones en las interfases y por lo tanto franjas de interferencia.

5.3.3 Resultados: Nanopartículas de Plata

En la figura 5.32 a aparecen las reflectancias totales (especular + difusa) de las muestras más representativas, es decir una muestra por cada método de preparación: electroless metal deposition (EMD), spray pirólisis (1min, 5min y 10 min) y electrodeposición. Para comparar se graficó también la reflectancia total del silicio cristalino. El pico que aparece cerca de 380nm corresponde a la transición directa ($\Gamma_{25'}-\Gamma_{15}$) del silicio. La reflectancia total de todas las muestras es mayor que la del substrato de silicio, excepto para la muestra preparada por electrodeposición. Las que tienen mayor reflectancia son las producidas por spray-pirólisis (1min y 5min).

En la figura 5.32 b aparece la reflectancia difusa total de las muestras más representativas y la del substrato de silicio. El escalón que aparece cerca de 700nm para todas las muestras se debe a la transición indirecta ($\Gamma_{25'}-L_1$) del silicio. Las muestras que presentan mayor reflectancia difusa total son las producidas por EMD y spraypirólisis 10 min. Además que tienen un pico notorio entre 400nm y 500nm. Las producidas por electrodeposición tienen una reflectancia difusa total menor que el substrato de silicio. Las producidas por spraypirólisis 1 min y 5 min tienen una reflectancia difusa total intermedia

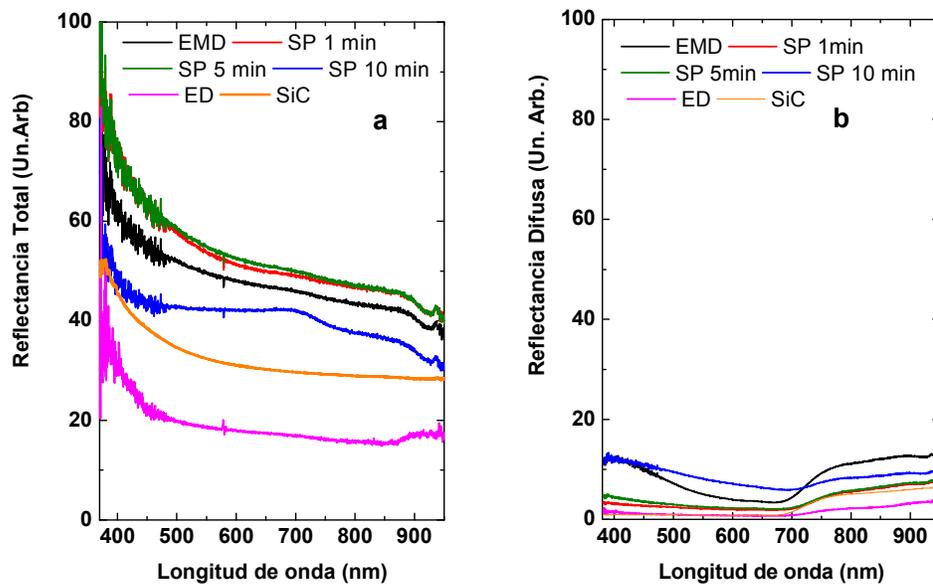


Fig. 5.32: a) gráficas de la reflectancia total medida en la esfera integradora para las distintas muestras b) gráficas de la reflectancia difusa total medida en la esfera integradora para las distintas muestras

En la fig. 5.34 se muestran las gráficas de reflectancia difusa medidas con la lámpara de Xe. Se utilizó un wafer de silicio monocristalino (100) como referencia. Dichas

reflectancias poseen máximos o mínimos según la muestra. Las muestras preparadas por electrodeposición y SP 1min tienen un mínimo.

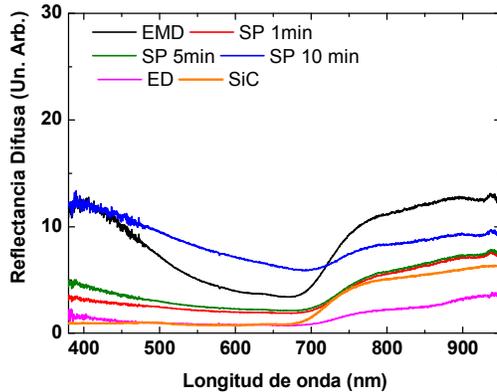


Fig 5.33: gráficas de la reflectancia difusa total medida en la esfera integradora para las distintas muestras, como en la figura 5.32 b pero con más detalle

Para el primer caso el mínimo está entre 400nm y 500nm, mientras que en el segundo caso el mínimo es menos marcado. Consiste en una banda ancha con un mínimo entre 600nm y 700nm. Las muestras preparadas por EMD, spraypirólisis 5 min y spraypirólisis 10 min presentan un máximo bien definido en las longitudes de onda de 429nm, 408nm y 469nm respectivamente. La razón del corrimiento hacia el rojo del máximo de reflectancia difusa al pasar de la muestra preparada por spraypirólisis 5 min a la preparada por spray pirólisis 10 min, se verá posteriormente. Como la reflectancia difusa representa dispersión de la luz por las nanoparticulas, atribuimos esos máximos y mínimos a la resonancia de plasmón

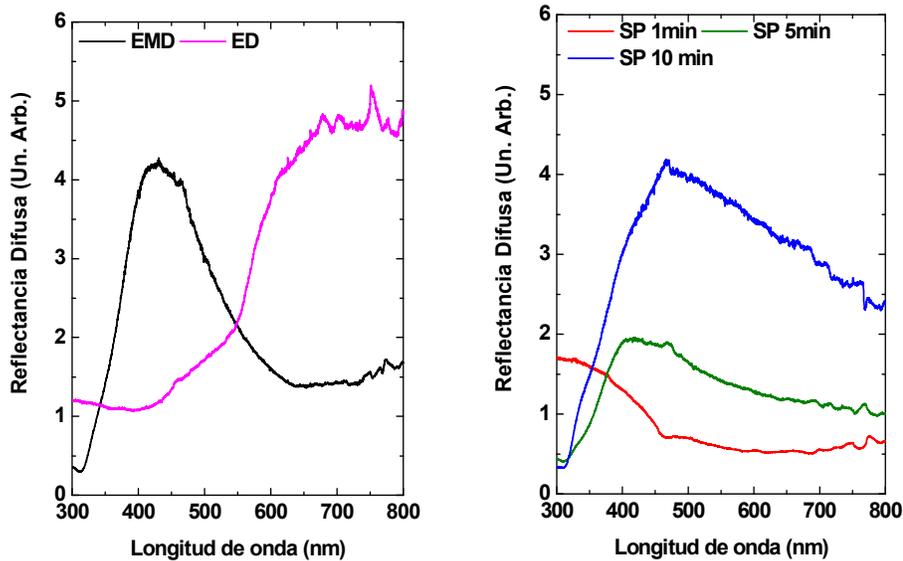


Fig. 5.34: Gráficas de la reflectancia difusa medidas con la lámpara de Xenón. Se utilizó como referencia la reflectancia difusa de un wafer de silicio cristalino

5.3.2.1 Resultados de las muestras preparadas por EMD y Electrodeposición

En la figura 5.35 se muestran los espectros de la reflectancia especular de silicio monocristalino para distintos ángulos de incidencia medidos por [Jen, 2012]. Se consideran las dos polarizaciones p y s. Se aprecia que la reflectancia disminuye cuando la longitud de onda aumenta. A su vez para el caso de la polarización p la reflectancia disminuye cuando el ángulo de incidencia aumenta. Para el caso de la polarización s aumenta cuando el ángulo de incidencia crece.

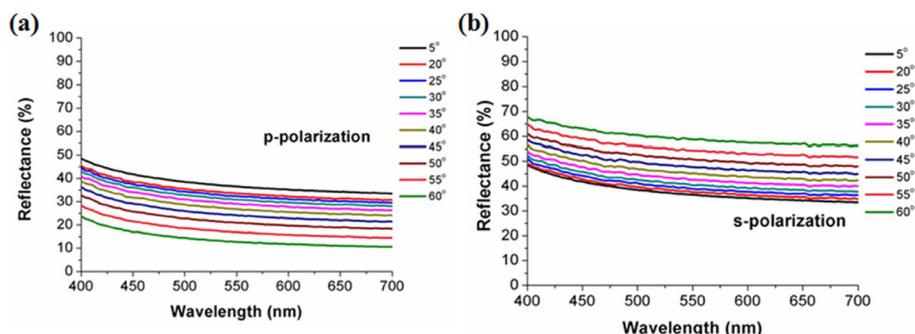


Fig. 5.35: a) reflectancia especular de un wafer de silicio de 0.8mm con a) polarización p b) polarización s obtenida por [Jen, 2012]

En la fig. 5.36 se muestra la reflectancia especular con luz polarizada de la muestra 1, preparada por EMD. En los espectros se aprecia un mínimo, para todos los ángulos de incidencia. Como este mínimo no está presente para el caso del silicio, se deduce que es debido a la plata. Además como dicho mínimo aparece en el mismo rango de longitudes de onda donde aparece el máximo de la reflectancia difusa medida con la lámpara de Xe lo asociamos a resonancias de plasmones

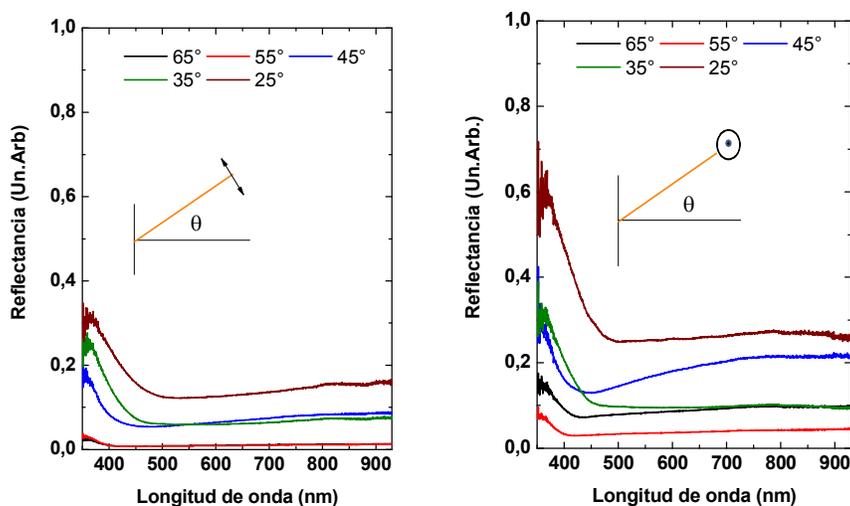


Fig. 5.36: Reflectancia especular de la muestra preparada por EMD para a) polarización p b) polarización s

Se calculó el área en función del ángulo de incidencia entre 380 nm y 900 nm. Se grafica su dependencia con el ángulo de incidencia en la figura 5.37. En ambos casos la tendencia es que el área disminuye cuando crece el ángulo de incidencia. Para la polarización s hay algunas oscilaciones, pero en líneas generales se mantiene la misma tendencia.

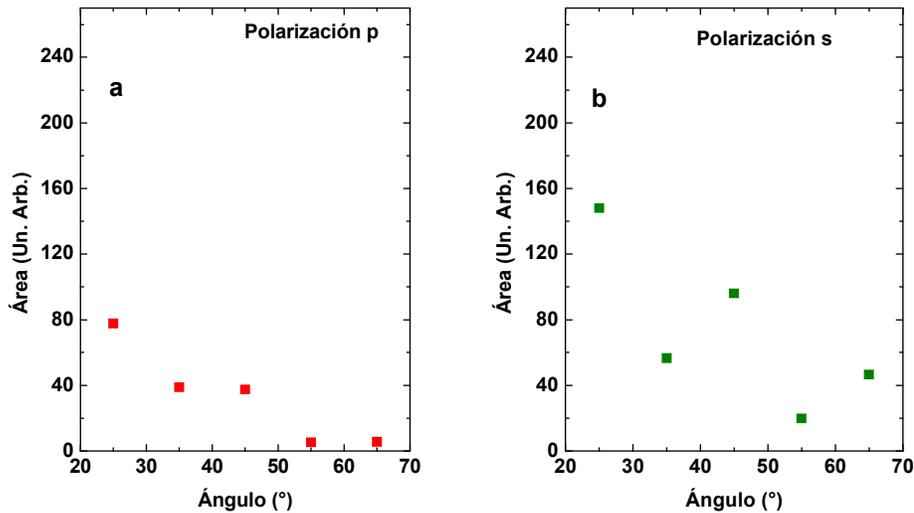


Fig. 5.37: Área debajo de la curva de reflectancia especular para la muestra preparada por EMD para a) polarización p b) polarización s. La integración se realizó entre 380nm y 900nm

En cuanto a la posición del mínimo, que aparecen en la fig. 5.38, vemos un claro corrimiento hacia el azul para la polarización p. En 25° y 35° está en aproximadamente 540 nm. En 45° está en una posición intermedia de 475nm. En 55° y 65° la resonancia se encuentra en 435 nm.

En esta polarización p hay una competencia entre dos procesos. Uno es un corrimiento hacia el azul debido a la interacción dipolar que se describen más adelante y debido a la anisotropía de las nanopartículas (dimensión paralela al sustrato es mayor que la normal). El otro proceso es la interacción con el sustrato. La nanopartícula polariza el sustrato provocando que la fuerza restauradora dentro de la partícula disminuya y baje la frecuencia de resonancia [Yamaguchi, 1974] [Valamanesh, 2011]. Pero la interacción es más importante cuando el campo eléctrico incidente está polarizado normal al sustrato, que cuando esta polarizado paralelo al mismo [Noguez, 2007]. En este caso predomina el corrimiento hacia el azul, confirmando que la interacción con el sustrato no es tan importante, comparado con los otros procesos. En la polarización s se ve un comportamiento oscilatorio cuando crece el ángulo de incidencia. Pero el corrimiento neto entre 25° y 65° es de 50nm, mientras que para la polarización p es el doble.

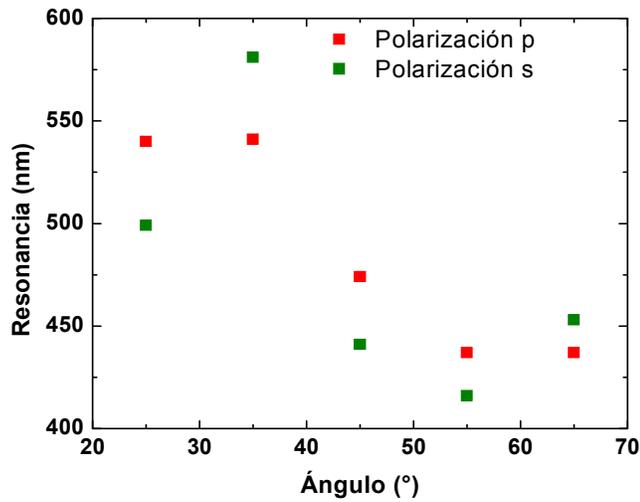


Fig. 5.38: Gráficas de la posición de la resonancia en función del ángulo de incidencia, para la muestra preparada por EMD. Se incluyen las dos polarizaciones

La reflectancia especular de la muestra 6 producida por electrodeposición para distintos ángulos de incidencia y distintas polarizaciones aparece en la fig. 5.39.

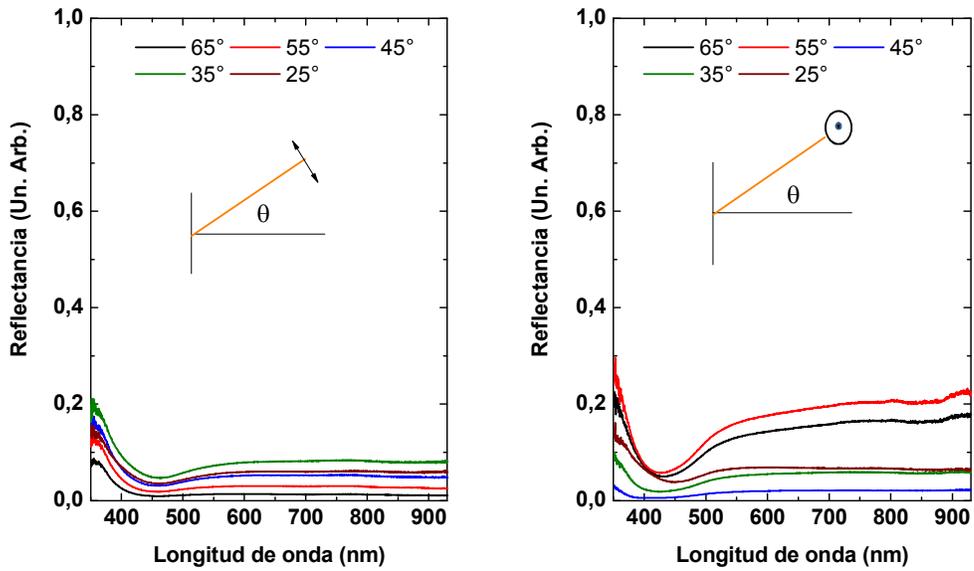


Fig. 5.39: Reflectancia especular de la muestra 6 preparada por electrodeposición a) polarización p. b) polarización s

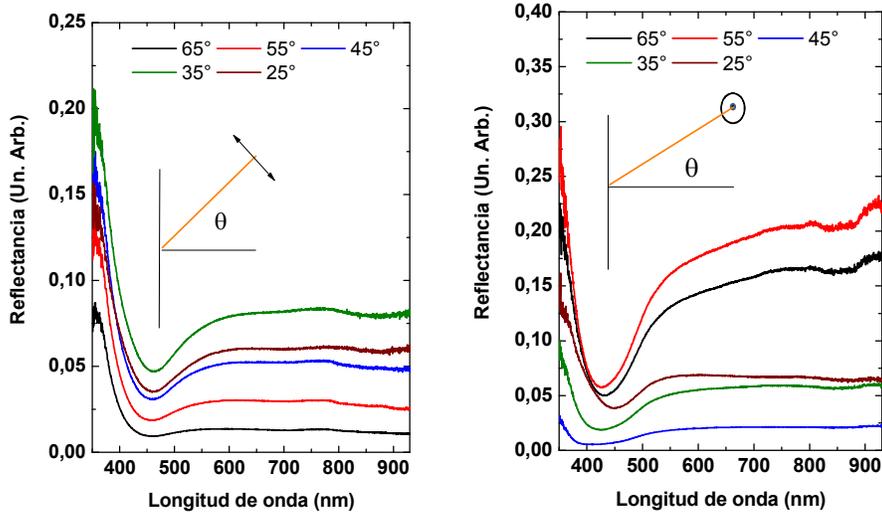


Fig. 5.40: Idem Fig. 5.39a con diferente espaciado en el eje vertical para poder apreciar los detalles de las curvas

Se calculó el área debajo de cada una de las curvas entre 380 nm y 900 nm y se muestran en la figura 5.41. Para la polarización p el área disminuye a medida que crece el ángulo de incidencia. Para la polarización s el comportamiento no es tan marcado: entre 25° y 55° el área disminuye cuando aumenta el ángulo de incidencia. Entre 45° y 55°, el área aumenta y entre 55° y 65° vuelve a disminuir.

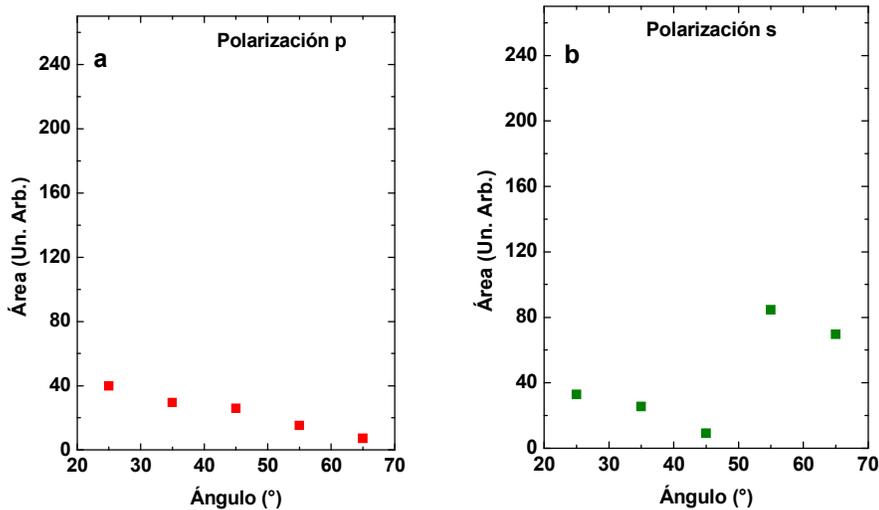


Fig. 5.41: Área debajo de la curva de reflectancia especular para la muestra preparada por electrodeposición para a) polarización p b) polarización s.

Se hallaron las longitudes de onda de la resonancia para distintos ángulos de incidencia y para las dos polarizaciones. Estas se muestran en la fig. 5.42. En el caso de la

polarización p la resonancia se corre hacia el azul a medida que crece el ángulo de incidencia. Este corrimiento es muy pequeño, de aproximadamente 3nm. En la polarización s primero se corre hacia el azul y a partir de 45° se corre hacia el rojo. La diferencia entre la longitud de onda de la resonancia cuando el ángulo es de 25° (450nm) y cuando es 65° (433nm) es de 17nm. Los corrimientos son más chicos y las resonancias son más angostas comparadas con la muestra 1. Estas dos cosas muestran que la interacción es más pequeña debido a la menor densidad de nanopartículas.

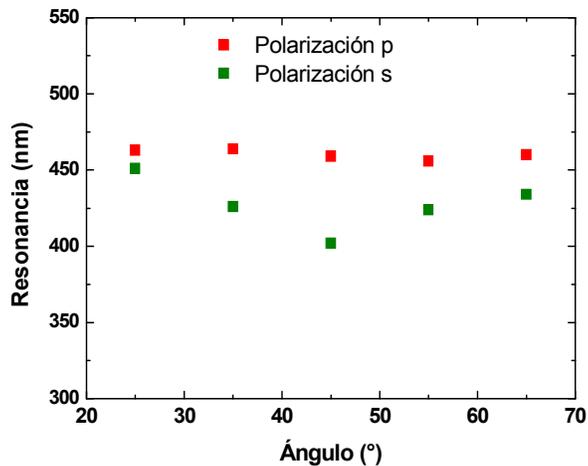


Fig. 5.42: Gráficas de la posición de la resonancia en función del ángulo de incidencia, para la muestra preparada por electrodeposición. Se incluyen las dos polarizaciones

5.3.2.1.1 Interpretación: Resultados EMD y Electrodeposición

Se hicieron simulaciones numéricas modelando las nanopartículas de plata crecidas sobre silicio de la siguiente manera. Se consideró una capa de medio efectivo de 10nm de espesor sobre silicio. El índice de refracción efectivo se calculó mediante el modelo de Ping Sheng descrito en el cap. 2. Como metal se utilizó la plata cuya fracción fue de 0.1 y como dieléctrico aire. Para el modelo se consideraron unidades esféricas. La constante dieléctrica del silicio se obtuvo de [Green, 1995]. Esta simulación no incluye la dispersión de la luz. Una vez calculado el índice de refracción efectivo de la capa, se hallaron la reflectancia y la transmitancia de la capa según la polarización de la luz

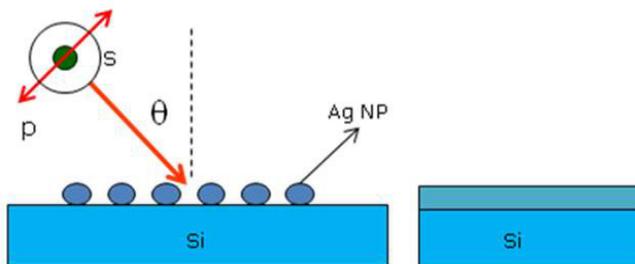


Fig. 5.43: Modelado de las nanopartículas crecidas sobre silicio por medio de una capa de índice de refracción efectivo sobre silicio.

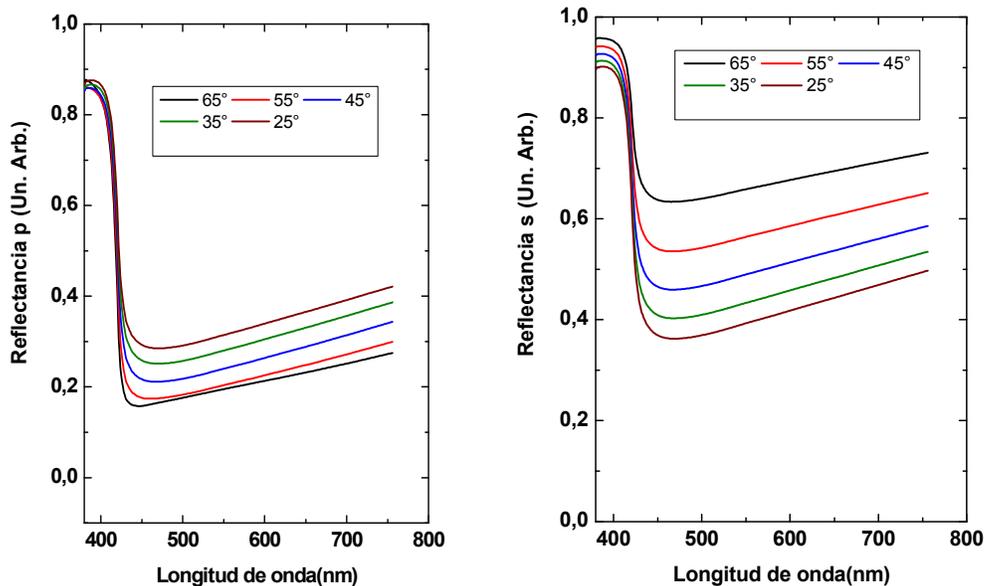


Fig. 5.44: Simulaciones de la reflectancia especular de una capa de nanopartículas de plata sobre un sustrato de silicio monocristalino para a) polarización p b) polarización s

Se calculó el área debajo de la curva entre 380 nm y 750 nm. Los espectros siguen la tendencia hasta 950nm, por lo tanto, el comportamiento del área con el ángulo no cambia para distintos ángulos de incidencia y distintas polarizaciones. En el caso de la polarización p, el área disminuye a medida que crece el ángulo de incidencia, mientras que para la s aumenta.

Se hallaron las posiciones de los mínimos para cada polarización y ángulo de incidencia. Se muestran en la fig 5.46. En el caso de la polarización p, cuando aumenta el ángulo de incidencia, el corrimiento es hacia el azul, de 470 nm a 445 nm. En el caso de la polarización s, el corrimiento es también hacia el azul, pero más pequeño, solamente 2 nm. Comparado con los corrimientos de la muestra 1, los de las simulaciones son menores, pero comparados con la muestra 6 son mayores. Esto se relaciona con la densidad de nanopartículas. Los corrimientos en la 6 son menores que en las simulaciones, por lo que la fracción de plata en esta muestra sería menor que 0.1. Los mayores corrimientos en la muestra 1(EMD) son debidos a que hay que tener en cuenta la interacción debido a que la densidad es más grande que 0.1. Otro punto a agregar es que las nanopartículas de la muestra 1(EMD) tienen una anisotropía importante. La dimensión en la dirección normal al sustrato es considerablemente menor que en la dirección paralela.

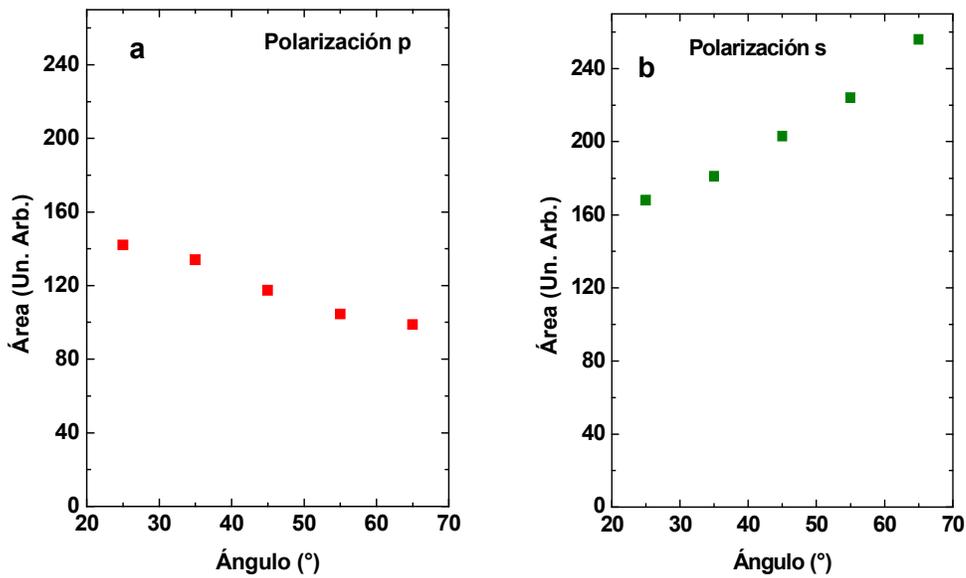


Fig. 5.45: Área debajo de la curva de reflectancia especular simulada con el modelo de Ping Sheng para a) polarización p b) polarización s.

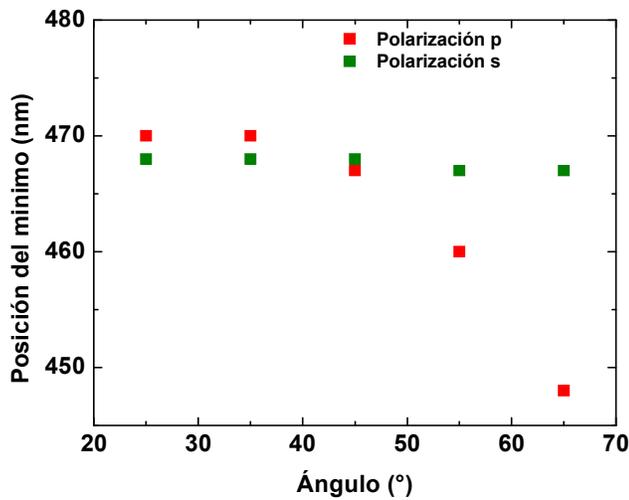


Fig. 5.46: Gráficas de la posición de la resonancia en función del ángulo de incidencia, para las simulaciones. Se incluyen las dos polarizaciones

Para explicar cómo la interacción provoca que los corrimientos hacia el azul sean mayores se explicara lo siguiente. [Rechberger, 2003] describe la interacción dipolar de un par de nanopartículas. Esta se muestra en la fig. 5.47. Si la polarización es paralela al eje que une las nanopartículas ocurre lo siguiente: las cargas positivas de la partícula de la izquierda están al lado de las cargas negativas de la partícula de la derecha. Debido a

la fuerza atractiva entre estas dos distribuciones de carga, la fuerza restauradora dentro de la partícula disminuye, bajando la frecuencia de resonancia. En cambio cuando el campo eléctrico es normal al eje que une las dos partículas, las distribuciones de carga actúan cooperativamente aumentando la fuerza restauradora. Esto provoca un aumento en la frecuencia.

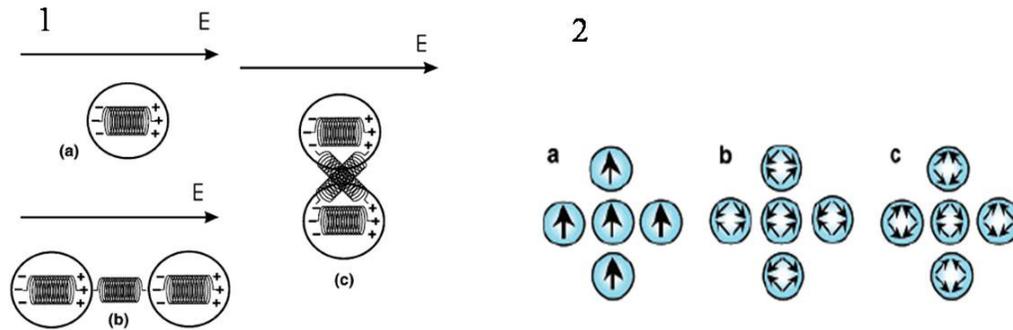


Fig. 5.47: 1a) partícula aislada 1b) par de partículas cercanas con la polarización del campo excitante paralelo al eje que une las nanopartículas 1c) ortogonal al eje. Modelo para el acoplamiento 2a) dipolar 2b) ,2c) cuadrupolar entre las nanopartículas del array. Las flechas indican la dirección de la polarización eléctrica inducida por la luz incidente Se representan las interacciones repulsivas 2b) y atractivas 2c) [Rechberger, 2003] [Malynich, 2003]

En esta descripción son pares de nanopartículas. La pregunta es como llevaríamos esta idea a un arreglo bidimensional. Para la polarización ortogonal la interacción es la misma en las dos direcciones del plano del array. En el caso de la polarización paralela, habría que agregarle dos nanopartículas en la línea vertical. Esas dos interactúan como en el caso 2a de la fig. 5.47. Las dos direcciones se acoplan diferente. Por eso en la dirección ortogonal hay un acoplamiento más importante.

El corrimiento hacia el azul cuando el ángulo de incidencia aumenta, se debe a que la componente normal (al array) del campo eléctrico es cada vez más grande. Pero hay que tener en cuenta que en este caso solamente estamos teniendo en cuenta la interacción dipolar.

El comportamiento oscilatorio en la polarización s, que siempre es paralela al sustrato no se entiende tan claramente. Puede ser causado principalmente por la diferencia de fase del campo eléctrico incidente en cada una de las nanopartículas cuando hay incidencia oblicua. Este desfase es análogo al variar la distancia. [Antosiewicz, 2012] encontró un comportamiento oscilatorio con la distancia en arrays bidimensionales desordenados de nanopartículas de oro.

5.3.2.2 Análisis de las muestras preparadas por spraypirólisis

En la fig. 5.48 se muestra la reflectancia para la polarización p y la polarización s de la muestra 3 preparada por spraypirólisis 1min. Los mínimos que aparecen son una combinación de los modos cuadrupolar y dipolar [Malynich, 2003].

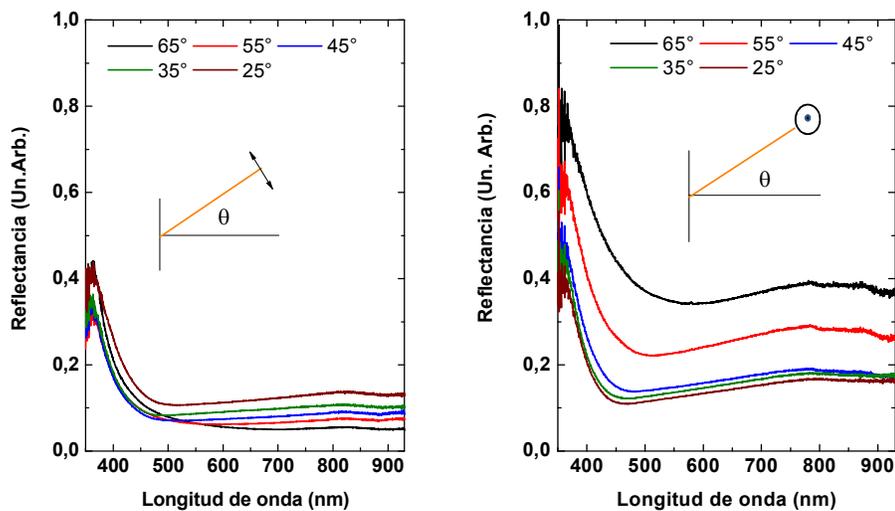


Fig. 5.48: Reflectancia especular de la muestra preparada por EMD a) polarización p. b) polarización s

Se calculó el área debajo del espectro entre 380 nm y 900 nm para todos los ángulos y para ambas polarizaciones. Su dependencia con el ángulo se muestra en la figura 5.49. Para la polarización p el área disminuye a medida que crece el ángulo de incidencia, mientras que para la polarización s aumenta. Esto es lo mismo que para el wafer de silicio obtenido por [Jen, 2012].

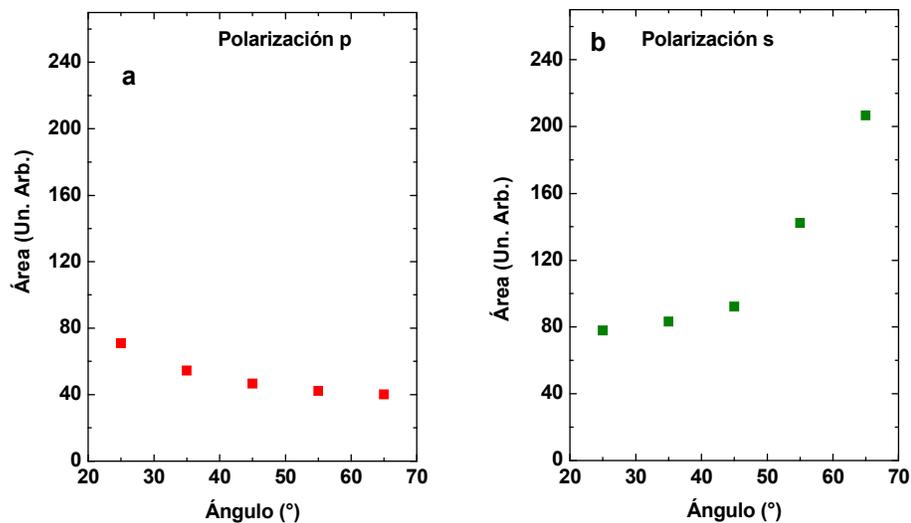


Fig. 5.49: Área debajo de la curva de reflectancia especular de nanopartículas de plata preparadas por EMD a) polarización p b) polarización s.

Se halló para los distintos ángulos de incidencia y para ambas polarizaciones, la longitud de onda donde se encuentra el mínimo del espectro de reflectancia especular. Las gráficas de la longitud de onda del mínimo en función del ángulo de incidencia aparecen en la fig. 5.50.

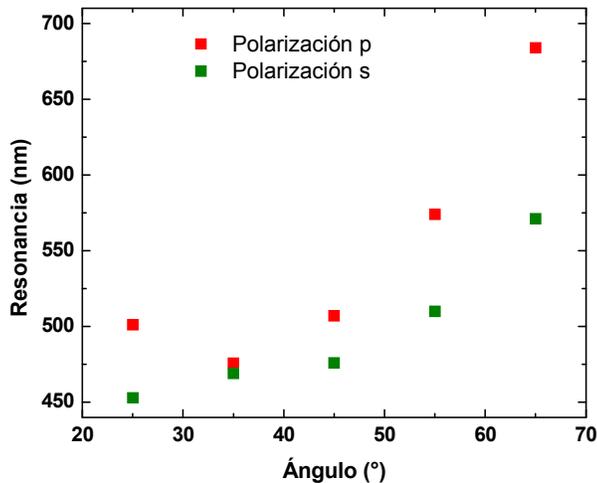


Fig. 5.50: Gráficas de la posición de la resonancia en función del ángulo de incidencia, para la muestra preparada por EMD. Se incluyen las dos polarizaciones

Para la polarización p, hay un corrimiento hacia el azul entre 25° y 35° , que va desde 500nm hasta 475nm. A partir de 35° hasta 65° se corre hacia el rojo, desde 475nm hasta 680nm. En el caso de la polarización s, solamente se corre hacia el rojo cuando aumenta el ángulo de incidencia. El corrimiento es desde 450nm hasta 575nm. Por lo tanto el corrimiento hacia el rojo es mayor para la polarización p que para la s.

[Malynich, 2003] encuentra en un array bidimensional de nanopartículas de plata de 100 nm de diámetro, un corrimiento hacia el rojo para la polarización p, cuando aumenta el ángulo de incidencia. Para explicar este hecho consideremos una partícula rodeada simétricamente por cuatro vecinos (ver fig. 5.47). En el caso del acoplamiento dipolar, las partículas que están en la línea vertical interactúan cabeza con cola, mientras que las que están en la dirección horizontal interactúan cabeza-cabeza cola-cola.

El requerimiento de que cada nanopartícula interactúa con sus vecinas de la misma manera no se cumple, resultando disminuido el acoplamiento dipolar por cuestiones de simetría. Sin embargo para los componentes cuadrupolares de los plasmones, la interacción entre las nanopartículas es la misma en ambas direcciones. Este acoplamiento permanece aún si se agregan más nanopartículas, formando una red bidimensional. Los posibles acoplamientos cuadrupolares son dos, uno repulsivo y otro atractivo. En ambos casos las oscilaciones electrónicas en partículas adyacentes son coherentes: en fase para el repulsivo y alternando en fase-fuera de fase para el atractivo. Consecuentemente un agrupamiento de partículas con seis vecinos, soporta un

acoplamiento hexapolar. Para un agrupamiento bidimensional, en que cada partícula es rodeada por más de dos vecinos en línea se favorece el acoplamiento multipolar sobre el dipolar. Pero hay que aclarar que en cierta distancia la interacción dipolar es 4 órdenes de magnitud más fuerte que la interacción cuadrupolar, que a su vez es más fuerte que la interacción hexapolar.

En los espectros experimentales de reflectancia especular de la muestra 3 (spraypirólisis 1min), el mínimo para la polarización p se corre hacia el rojo. Si solamente tenemos en cuenta la anisotropía de las nanopartículas tendríamos un corrimiento hacia el azul debido a que la dimensión normal al sustrato es más pequeña que la paralela. Si además le agregamos solamente la interacción dipolar como en el caso de la muestra preparada por EMD, el corrimiento también es hacia el azul. Como en la muestra 3 la densidad es mayor hay que tener en cuenta otras interacciones. Cuando el campo eléctrico es paralelo al sustrato, predomina la interacción multipolar (mayor orden que el dipolar). A medida que crece el ángulo de incidencia la componente normal al array es cada vez más grande. Las oscilaciones normales también se acoplan, pero el acoplamiento es dipolar. Como la resonancia dipolar está más hacia el rojo que las otras resonancias multipolares hay un corrimiento hacia el rojo. La causa del corrimiento hacia el rojo en la polarización s no es tan clara. Pero puede ser causado por la diferencia de fase en los campos de las nanopartículas al variar el ángulo de incidencia como se vio antes.

Las muestras preparadas por spraypirólisis poseen nanopartículas muy pequeñas que cubren el sustrato de silicio en algunas zonas y otras más grandes con un diámetro mayor a 100nm (ver fig. 5.7 y 5.8). Estos dos tipos de nanopartículas generan dos comportamientos distintos que compiten entre sí. Las grandes generan dispersión de la luz, principalmente en la longitud de onda de la resonancia de plasmón. Las pequeñas se comportan como una película y hacen desaparecer del espectro de reflectancia especular los mínimos que corresponden a las resonancias de plasmón de las grandes. La resonancia de plasmones sigue existiendo para las partículas grandes, porque aparece en la reflectancia difusa medida con la lámpara de Xenón (ver fig. 5.33), pero no se puede distinguir en la reflectancia especular. Según la densidad de nanopartículas grandes y que tanto cubren el sustrato las pequeñas, predomina uno u otro comportamiento. En la muestra preparada por spraypirólisis 1min aparecen los mínimos para las dos polarizaciones y para todos los ángulos de incidencia medidos, a pesar de existir zonas donde las partículas pequeñas cubren el sustrato. Se concluye que ese cubrimiento no es suficiente como para que en el comportamiento global no predomine la dispersión por las grandes. En las figuras 5.49 y 5.50 se muestra la reflectancia especular de las muestras preparadas por spraypirólisis 5 min y spray pirólisis 10min. En el caso de la muestra preparada por spraypirólisis 5 min no se aprecian los mínimos, por lo tanto el cubrimiento del sustrato por las pequeñas es más importante que en la preparada por spraypirólisis 1 min. En el caso de la preparada por spraypirólisis 10 min aparecen los mínimos de la reflectancia especular para algunos ángulos de incidencia. Esto indica que aumentó la densidad de nanopartículas grandes con respecto a la de 5 min. Una

pista de esto último es que el máximo de la reflectancia difusa medida con la lámpara de Xe está corrida hacia el rojo con respecto a la de 5 min

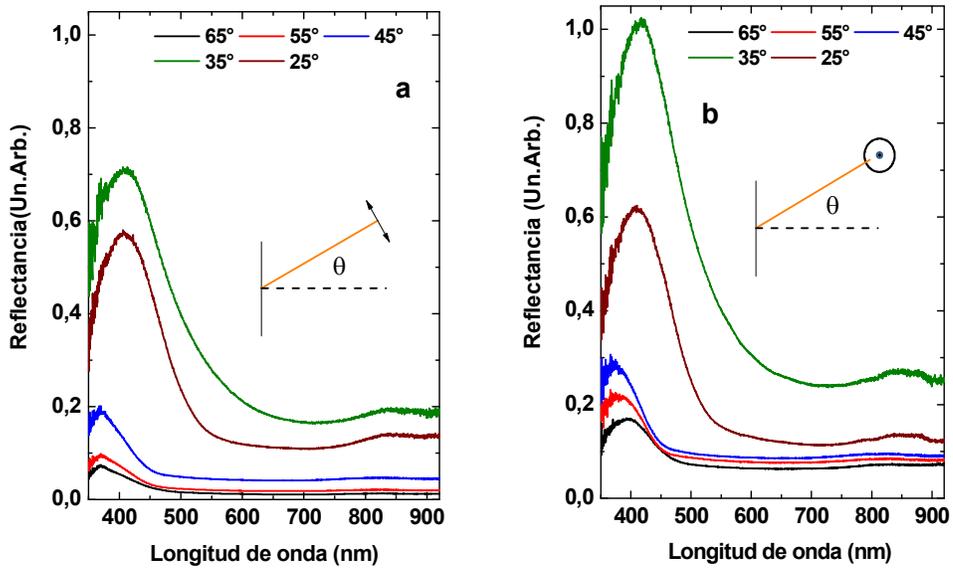


Fig. 5.51: Reflectancia especular de la muestra 4 preparada por spraypirólisis 5 min a) polarización p. b) polarización s

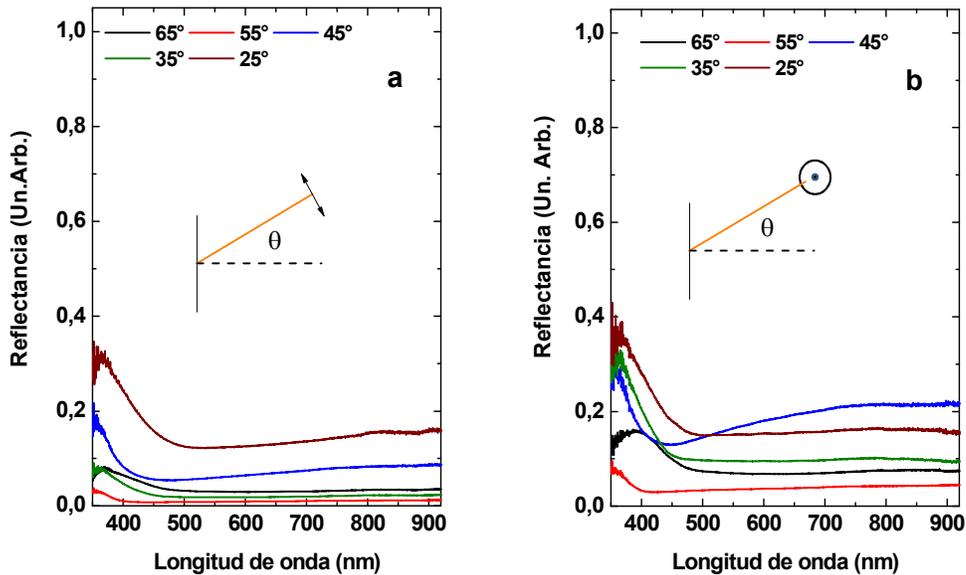


Fig. 5.52: Reflectancia especular de la muestra 6 preparada por spraypirólisis 10 min a) polarización p. b) polarización s

5.5 Conclusiones

Los nanohilos de plata presentan dos resonancias, una a bajas longitudes de onda y otra como una banda ancha a altas longitudes de onda. La primera corresponde a la resonancia del plasmon transversal, la segunda a la resonancia del plasmon longitudinal. La primera aparece en la polarización s para todos los ángulos de incidencia y en la p también aparece aunque se va haciendo cada vez más pequeña a medida que crece el ángulo de incidencia. La resonancia longitudinal aparece solo para la polarización p y en ángulos de incidencia grandes.

Las muestras de nanopartículas de plata presentan una reflectancia total mayor que el sustrato salvo las preparadas por electrodeposición. Las muestras presentan dos tamaños de nanopartículas. Las pequeñas (diámetro menor a 40 nm) dispersan muy poco la luz, mientras que las grandes (diámetro mayor a 40nm) si lo hacen. Según la densidad de las mismas se puede apreciar o no el mínimo en la reflectancia especular. Si la densidad de nanopartículas pequeñas es mayor que la de las grandes y además cubren gran parte del sustrato, el mínimo no aparece. Esto es lo que sucede con la muestra preparada por spray pirólisis 5 min. Cuando la densidad de nanopartículas pequeñas es menor comparada con la de las grandes y no cubren el sustrato ese mínimo aparece para todos los ángulos de incidencia. En la muestra 1 preparadas por EMD, las preparadas por electrodeposición y la preparada por spray-pirólisis 1 min predomina este comportamiento. Hay una situación intermedia donde el sustrato está cubierto por las pequeñas, pero también hay gran densidad de las otras. En estos casos el mínimo aparece solamente en algunos ángulos.

En las muestras donde el mínimo de la reflectancia es notorio, se corre con el ángulo de incidencia y la polarización de la luz. Los corrimientos en la polarización p dependen de tres factores: la anisotropía de las nanopartículas, la interacción entre las mismas y la interacción con el sustrato. Pero lo que influye más en el corrimiento es la interacción entre las nanopartículas. En la muestra preparada por spray-pirólisis 1 min hay un corrimiento hacia el rojo a medida que crece el ángulo de incidencia. Esto se debe a que cuando hay incidencia normal predomina la interacción multipolar (ordenes mayores que el dipolar) mientras que cuando el ángulo de incidencia crece, empieza a predominar la dipolar. La resonancia dipolar se encuentra más hacia el rojo que las otras. Pero a su vez este corrimiento está potenciado con la interacción con el sustrato. En la muestra 1 preparada por EMD las nanopartículas están más separadas. Esto trae como consecuencia que la interacción predominante es la dipolar. Como es la predominante para todos los ángulos de incidencia, el corrimiento es hacia el azul. Otro factor que favorece el corrimiento hacia el azul es la anisotropía. Para la muestra crecida por electrodeposición hay un corrimiento hacia el azul, pero es mucho menor, indicando la poca interacción debido a una baja densidad. La causa de los corrimientos en la

polarizaciones para todas las muestras no es muy clara. Puede ser debido a los desfases entre los campos de las distintas nanopartículas

Referencias (Alfabéticamente)

[Antosiewicz, 2012] Oscillatory Optical Response of an Amorphous Two-Dimensional Array of Gold Nanoparticles; Tomasz J. Antosiewicz, S. Peter Apell, Michael Zach, Igor Zoric, and Christoph Langhamme; *Physica Review Letters*, 109, 247401 (2012)

[Albella 2011] Shape Matters: Plasmonics Nanoparticle Shape Enhances Interaction with Dielectric Substrate. Pablo Albella, Borja García Cueto, Francisco González, Fernando Moreno, Pae C Wu, Tong-Ho Kim, April Brown, Yang Yang, Henry Everitt, Gordon Videen. *NanoLetters*, 2011, 3531-3537

[Berkovitch 2012] Nano-plasmonics antennas in the near infrared regime. N Berkovitch, P. Ginzburg, M Orestein *J Phys Condensed Matter* 24 (2012) 073202

[Burrows, 2010] Large spectral extinction due to overlap of dipolar and quadrupolar plasmonics modes of metallic nanoparticles in arrays. Cristopher Burrows, William Barnes, *Optics Express* 18 3187 2010

[Catchpole, 2008] Plasmonic solar cells; K.R. Catchpole, A. Polman, , *Optics Express* 16 21794 (2008)

[Cuevas, 2012] Preparación de Superficies Selectivas; Ana Laura Cuevas Meléndez; Tesis Doctoral Departamento de Física Aplicada I, Universidad de Málaga, 2012

[Dai 2012] Effective light trapping enhancement by plasmonic Ag nanoparticles on silicon pyramid surface. Han Dai, Meicheng Li, Yingfeng Li, Hang Yu, Fan Bai and Xiaofeng Ren *Optics Express* Vol. 20, No. S4 2012

[Dalchiele, 2007] Silver nanowires electrodeposited into nanoporous templates: study of the influence of sizes on crystallinity and structural properties; E. A. Dalchiele, R. E. Marotti, A. Cortes, G. Riveros, H. Gómez, L. Martínez, R. Romero, D. Leinen, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado; *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 37 (1-2), 184 – 188, (2007)

[Ditlbacher, 2005] Silver Nanowires as Surface Plasmon Resonators; Harald Ditlbacher, Andreas Hohenau, Dieter Wagner, Uwe Kreibig, Michael Rogers, Ferdinand Hofer, Franz R. Aussenegg, and Joachim R. Krenn ; *Physical Review Letters* 95, 257403 (2005)

[Green, 1995] Green, M.A. and Keevers M. ; Optical properties of intrinsic silicon at 300 K; Progress in Photovoltaics, p.189-92, vol.3, no.3; (1995)

[Gunawidjaja 2006] Flexible and Robust 2D Arrays of Silver Nanowires Encapsulated within Freestanding Layer by Layer Films. Ray Gunawidjaja, Chaoyang Jing, Sergiy Peleshanko, Maryna Ornatska, Srikanth Singamaneni, Vladimir V. Tsukuruk *Advanced Funcional Materials* 2006, 16 2024-2034

[Jen, 2012] Metal/dielectric/metal sandwich film for broadband reflection reduction Yi-Jun Jen, Akhlesh Lakhtakia, Meng-Jie Lin, Wei-Hao Wang, Huang-Ming Wu & Hung-Sheng Liao, *Scientific Reports* 3, 1672, 2012

[Kurowska 2012] Silver nanowire array sensor for sensitive and rapid detection of H₂O₂ E. Kurowska, A. Brzózka M. Jarosz ,G.D. Sulka, M. Jaskuła^a *Electrochimica Acta*

[Lu 2012] Grapefruit Fiber Filled with Silver Nanowires Surface Plasmon Resonance Sensor in Aqueous Environments. Ying Lu, Cong-Jing Hao, Bao-Qun Wu, Xiao-Hui Huang, Wu-Qi Wen, Xiang-Yong Fu and Jian-Quan Yao *Sensors* 2012, 12, 12016-12025

[Muñoz, 2010] Fundamental Aspects of Electrodeposition for the Realization of Plasmonics Nanostructures; Andrés G. Muñoz, Katarzyna Skorupska, Hans-Joachim Lewerenz; *ChemPhysChem* 11, 2919-2930 2010

[Malynich, 2003] Serhiy Malynych, George Chumanov; Light-Induced Coherent Interactions between Silver Nanoparticles in Two-Dimensional Arrays; *JACS (Journal of the American Chemical Society)* 125, 2896-2898 2003

[Noguez 2007] Surface plasmon on metal nanoparticles: the influence of the shape and physical environment. Cecilia Noguez ,*J Phys Chem, C*, 2007, 111, 3806-3819

[Nychporuk, 2010] Electroless deposition of Ag nanoparticles on the surface of SiN_x:H dielectric layers; T. Nychporuk, Z. Zhou, A. Fave, M. Lemiti, S. Bastide; *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 2314-2317

[Peng 2012] Functionalization of silver nanowire surfaces with copper oxide for surface-enhanced Raman spectroscopic bio-sensing. Peng Peng, Hong Huang, Anming Hu, Adrian P. Gerlicha and Y. Norman Zhou, *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22, 15495

[Pillai 2007] Surface plasmon enhanced silicon solar cells S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, and M. A. Green *Journal of Applied Physics* **101**, 093105 _2007

[Rechberger, 2003] Optical properties of two interacting gold nanoparticles. W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, F.R. Aussenegg. *Optics Communications* 220 137 141 2003

[Shider, 2001] Optical properties of Ag and Au nanowires gratings G. Schider, J. R. Krenn, W. Gotschy, B. Lamprecht, H. Ditlbacher, A. Leitner, and F. R. Aussenegg Journal of Applied Physics 90 3825 2001

[Thouti 2013] Optical properties of Ag nanoparticle layers deposited on silicon substrates. Eshwar Thouti, Nikhit Chander, Viresh Dutta, Vamsi K Komarala. Journal of Optics 15 035005 2013

[Valamanesh, 2011] Substrate Effect on the Plasmon Resonance of Supported Flat Silver Nanoparticles; M. Valamanesh, Y. Borensztein, C. Langlois, E. Lacaze; J. Phys. Chem. C 2011, 115, 2914–2922.

[Van der Groep, 2013] Transparent conducting silver nanowire networks; Jorik van de Groep, Pierpaolo Spinelli, Albert Polman. *Nano Lett.*, 2012, 12(6), pp 3138–3144

[Wei, 2010] Multipolar Plasmon Resonances in Individual Ag Nanorice; Hong Wei, Alejandro Reyes-Coronado, Peter Nordlander, Javier Aizpurua, and Hongxing Xu ACS Nano Vol. 4 ▪ N° 5 ▪ 2649–2654 ▪ 2010

[West 2010] Searching for better plasmonics materials P. West, S. Ishii, G. Naik, N. Emani, V. Shalaev, A. Boltasseva. *Laser Photon, Rev.* 4, 795-808 (2010)

[Xie 2013] Large-size, high-uniformity, random silver nanowire networks as transparent electrodes for crystalline silicon wafer solar cells. Shouyi Xie, Zi Ouyang, Baohua Jia, and Min Gu *Optics Express* 21 A355

[Yamaguchi, 1974] Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films. T. Yamaguchi, S Yoshida, A. Kinbara *Thin Solid Films* 21 173-187 1974

[Zhao 2003] Quantum transport properties of ultrathin silver nanowires Jijun Zhao, Buia Calin, Jie Han, Jian Ping Lu. *Nanotechnology* 14 501 2003

[Zhao, 2006] Absorbance spectra of aligned Ag nanorod arrays prepared by oblique angle deposition. Y.-P. Zhao, S. B. Chaney, Z.-Y. Zhang *J. Appl. Phys.* 100, 063527 (2006)

[Zeiri 2012] Silver nanoparticles deposited on porous silicon as a surface-enhanced Raman scattering (SERS) active substrate. Zeiri L, Rechav K, Porat Z, Zeiri Y. *Appl Spectrosc.* 2012 Mar;66(3):294-9.

Capítulo 6: Conclusiones y perspectivas

La caracterización estructural ha demostrado la presencia de la fase wurzite en las películas de CdSe estudiadas. El tamaño del nanocrystal y la energía del gap pudieron ser relacionadas con el potencial de electrodeposición. Los valores de los diámetros están entre 147 Å y 268 Å. Los valores de la energía del gap están entre 1.744 eV y 1.782 eV. El tamaño de los nanocristales disminuye cuanto más catódico es el potencial. En cambio la energía del gap aumenta. Esto es explicado por los efectos de confinamiento cuántico.

Las películas delgadas de CdO crecidas por deposición electroquímica mediante un proceso de reducción de oxígeno molecular presentan una gran transmitancia llegando a un 90 % en algunos casos. Estas películas poseen tres bordes de absorción: uno directo y dos indirectos. La energía del gap directo varía entre 2.53 eV y 2.59 eV para las muestras con TT y entre 2.44 eV y 2.64 eV para muestras sin TT. La energía del primer gap indirecto varía entre 1.79 eV y 1.91 eV para muestras con TT y entre 1.85 eV y 2.05 eV para muestras sin TT. La energía del segundo gap indirecto varía entre 0.491 eV y 0.590 eV para muestras con TT y entre 1.04 eV y 1.15 para muestras sin TT. El tratamiento térmico cambia drásticamente las propiedades ópticas disminuyendo las dispersiones en los valores obtenidos de energía de gap, así como en los espectros de transmitancia (las muestras se vuelven más transparentes).

Los estudios de reflectancia difusa con y sin luz polarizada permiten visualizar los diferentes factores que afectan la muy escasa reflexión de luz en arreglos de nanohilos de silicio

La reflectancia difusa de las muestras preparadas sobre un substrato de silicio orientado (111) es mayor que la reflectancia difusa del substrato y se ajusta más al modelo de un ensemble de reflectores difusos. Esta no depende de la polarización de la luz incidente. El área debajo del espectro de reflectancia difusa alcanza máximos en ciertos ángulos de incidencia. En esta muestra los nanohilos crecen en las direcciones [100], [010] y [001]. Los ángulos teóricos de incidencia normal a los nanohilos crecidos en las direcciones [100] y [010] son 39,23° y -39,23°. Los ángulos en los cuales ocurren los máximos en la reflectancia difusa con luz sin polarizar son -35° y 35°. En el caso de luz polarizada, los máximos se alcanzan en -45° y 45°. En ambos casos están dentro del intervalo de

incertidumbre, por lo que concluimos que en los ángulos de incidencia normal a los nanohilos ocurren los máximos en el área.

En las muestras preparadas sobre un sustrato (100), la reflectancia difusa depende de la polarización y el área debajo del espectro crece cuando aumenta el ángulo de incidencia (en valor absoluto). Esto último se debe a que los nanohilos crecen perpendiculares al sustrato. En estas muestras los nanohilos se pueden considerar como una capa anisotrópica con un índice de refracción que depende de la polarización, sobre todo alguna de ellas donde las franjas de interferencia son bien perceptibles. En las muestras donde las franjas son bien perceptibles, el orden de los nanohilos es mayor. El espesor de la capa con la cual obtenemos los resultados de los nanohilos es menor que el largo de los mismos (400 nm y 7-10 μm). Como la absorción es tan grande solo necesitamos considerar la parte superior de los nanohilos.

Los nanohilos de plata presentan dos resonancias, una a bajas longitudes de onda y otra a altas longitudes de onda. La primera corresponde a la resonancia del plasmon transversal, la segunda a la resonancia del plasmon longitudinal. La primera aparece en la polarización s (perpendicular al plano de incidencia) para todos los ángulos de incidencia y en la p (paralela al plano de incidencia) también aparece aunque se va haciendo cada vez más pequeña a medida que crece el ángulo de incidencia. La resonancia longitudinal aparece solo para la polarización p y en ángulos de incidencia grandes.

Las muestras de nanopartículas de plata presentan una reflectancia total mayor que el sustrato salvo las preparadas por electrodeposición. Las muestras presentan dos tamaños de nanopartículas. Las pequeñas (diámetro menor a 40 nm) dispersan muy poco la luz, mientras que las grandes (diámetro mayor a 40 nm) sí lo hacen. Según la densidad de las mismas se puede apreciar o no el mínimo en la reflectancia especular. Si la densidad de nanopartículas pequeñas es mayor que la de las grandes y además cubren gran parte del sustrato, el mínimo no aparece. Esto es lo que sucede con la muestra preparada por spray pirólisis durante 5 min. Cuando la densidad de nanopartículas pequeñas es menor comparada con la de las grandes y no cubren el sustrato ese mínimo aparece para todos los ángulos de incidencia. En la muestra 1 preparada por EMD, las preparadas por electrodeposición y la preparada por spray-pirólisis durante 1 min predomina este comportamiento. Hay una situación intermedia donde el sustrato

está cubierto por las pequeñas, pero también hay gran densidad de las otras. En estos casos el mínimo aparece solamente en algunos ángulos.

En las muestras donde el mínimo de la reflectancia es notorio, se corre con el ángulo de incidencia y la polarización de la luz. Los corrimientos en la polarización p dependen de tres factores: la anisotropía de las nanopartículas, la interacción entre las mismas y la interacción con el sustrato. Pero lo que influye más en el corrimiento es la interacción entre las nanopartículas. En la muestra preparada por spray-pirólisis durante 1 min hay un corrimiento hacia el rojo a medida que crece el ángulo de incidencia. Esto se debe a que cuando hay incidencia normal predomina la interacción multipolar (ordenes mayores que el dipolar) mientras que cuando el ángulo de incidencia crece, empieza a predominar la dipolar. La resonancia dipolar se encuentra más hacia el rojo que las otras. Pero a su vez este corrimiento está potenciado con la interacción con el sustrato. En la muestra 1 preparada por EMD las nanopartículas están más separadas. Esto trae como consecuencia que la interacción predominante es la dipolar. Como es la predominante para todos los ángulos de incidencia, el corrimiento es hacia el azul. Otro factor que favorece el corrimiento hacia el azul es la anisotropía. Para la muestra crecida por electrodeposición hay un corrimiento hacia el azul, pero es mucho menor, indicando la poca interacción debido a una baja densidad. La causa de los corrimientos en la polarización s para todas las muestras no es muy clara. Puede ser debido a los desfases entre los campos de las distintas nanopartículas

En cuanto a las perspectivas para el futuro, lo más importante es que se sumó una nueva técnica de caracterización que puede ser utilizada por el Grupo de Física del Estado Sólido del Instituto de Física de Facultad de Ingeniería en el futuro. Se podría continuar con el estudio de nanoestructuras que soportan plasmones debido a que son fuertemente dependientes de la polarización de la luz. Por ejemplo, el estudio de arrays bidimensionales de nanopartículas de plata sobre distintos sustratos, caracterizándolos con esta técnica ya experimentada. Esos arrays podrían tener nanopartículas con distinta forma, distinto tamaño y distintas densidades, según el método de preparación. Se podrían preparar distintos tipos de nanohilos de silicio y estudiar sus propiedades ópticas. [Shao-long Wu 2012] encontró que variando la orientación cristalina del sustrato, su resistencia y la temperatura en la cual se hizo el proceso, se obtienen

nanohilos con distintas orientaciones y morfologías. Otro punto aquí es que se pueden obtener experimentalmente espectros de reflectancia especular de películas selectivas que consisten en alúmina nanoporosa con inclusiones metálicas como pueden ser níquel, plata o cobre. Como modelar la reflectancia especular es más sencillo que modelar la reflectancia difusa, es muy conveniente contar con los espectros experimentales de reflectancia especular para poder comparar.

También se podría llevar esta caracterización al ultravioleta y trabajar por ejemplo con materiales como el ZnO que está siendo utilizado en diversas aplicaciones fotónicas

Referencias

[Shao-long Wu 2012] Facile morphological control of single-crystalline silicon nanowires; Shao-long Wu, Ting Zhang, Rui-ting Zheng, Guo-an Cheng; Applied Surface Science 258 (2012) 9792– 9799

Capítulo 7: Lista de Publicaciones

Publicaciones en revistas arbitradas

1 Optical properties of CdSe and CdO thin films electrochemically prepared; R. Henríquez, P. Grez, E. Muñoz, H. Gómez, J. A. Badán, R. E. Marotti, E. A. Dalchiele; Thin Solid Films 518, 1774-1778, 2010

2 Electrodeposition of nanocrystalline CdSe thin films from dimethyl sulfoxide solution: Nucleation and growth mechanism, structural and optical studies; R. Henriquez, A. Badán, P. Grez, E. Muñoz, J. Vera, E. A. Dalchiele, R. E. Marotti, H. Gómez; Electrochimica Acta; 56, 4895-4901, 2011

Presentaciones en congresos:

1 Poster: Optical properties of CdO and CdSe thin films electrochemically prepared; R. Henríquez, P. Grez, E. Muñoz, H. Gómez, J. A. Badán, R. E. Marotti, E. A. Dalchiele; Winter College on Optics and Energy, Febrero de 2010 ICTP Trieste, Italia

2 Poster: Optical properties of silicon nanowire arrays prepared by electroless metal deposition; J. A. Badán, C. J. Pereyra, R. E. Marotti, E. A. Dalchiele; F. Martin, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado; Encontro de Física SBF(Sociedad Brasileña de Física) Foz de Iguazu 2011

3 Poster: Propiedades ópticas dependientes de la polarización de arrays de nanohilos de silicio; J. A. Badán, R. E. Marotti, E. A. Dalchiele; F. Martin, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado; Segunda Reunión Conjunta AFA-SUF; Montevideo Uruguay 2011

4 Poster: Propiedades ópticas de nanopartículas de plata crecidas sobre substratos de silicio monocristalino (100). J. A. Badán, R. E. Marotti, E. A. Dalchiele, R. Romero, E. Navarrete Astorga, F. Leinen, J. R. Ramos Barrado XIII Reunión de la SUF (Sociedad Uruguaya de Física), Solis Uruguay, 2012

5 Presentación Oral: Nanohilos de Silicio: Reflectancia Óptica y Morfología; J. A. Badán; II Jornadas de divulgación del CINQUIFIMA (Centro Interdisciplinario de Nanotecnología, Química y Física de Materiales) Montevideo, Uruguay, 2012

Apéndice 1

En este apéndice se presenta un estudio teórico que relaciona la orientación de los nanohilos de silicio estudiados en el capítulo 4 con el vector \vec{k} de la luz incidente. Teniendo en cuenta que la muestra está en el plano vertical y el \vec{k} en el plano horizontal, se puede hallar el ángulo de incidencia donde el \vec{k} y el eje de los nanohilos forman 90° , es decir, incidencia normal a los nanohilos.

Supongamos el plano de la muestra, cuya normal es $[1,1,1]$. Definimos una base $x=[1,0,0]$ $y=[0,1,0]$ y $z=[0,0,1]$, donde z está en un plano perpendicular al plano de la muestra que incluye al vector $[1,1,1]$. Consideremos ahora otra base donde dos de los vectores están en el plano de la muestra (vertical) y otro en la dirección perpendicular tal como se muestra en la figura A1.1:

$$x' = [1, 1, 1] \frac{1}{\sqrt{3}} \quad y' = [-1, 1, 0] \frac{1}{\sqrt{2}} \quad z' = \left[-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1\right] \sqrt{\frac{2}{3}} \quad (\text{A1.1})$$

El vector y' está en el plano horizontal. Expresemos ahora la base (x,y,z) en la base (x',y',z')

$$x_{basep} = \left[\frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{6}}\right] \quad y_{basep} = \left[\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{6}}\right] \quad z_{basep} = \left[\frac{1}{\sqrt{3}}, 0, \sqrt{\frac{2}{3}}\right] \quad (\text{A1.2})$$

Hagamos una rotación alrededor del eje $[1,1,1]$.

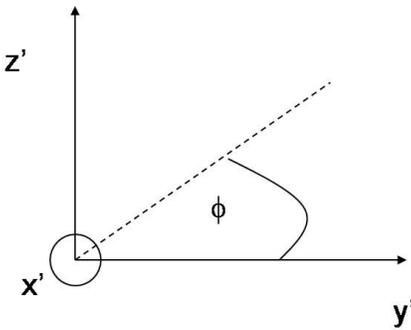


Fig. A1.1: Esquema que muestra la dirección $[1,1,1]$ normal al papel y saliendo de ella. Los ejes y' y z' están en el plano de la muestra. Se indica también el ángulo de rotación ϕ .

$$\text{La matriz de rotación es: } \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\varphi) & -\text{sen}(\varphi) \\ 0 & \text{sen}(\varphi) & \cos(\varphi) \end{pmatrix} \quad (\text{A1.3})$$

Entonces

$$x'_{basep} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\varphi) & -\text{sen}(\varphi) \\ 0 & \text{sen}(\varphi) & \cos(\varphi) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}\cos(\varphi) + \frac{1}{\sqrt{6}}\text{sen}(\varphi) \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}\cos(\varphi) - \frac{1}{\sqrt{6}}\text{sen}(\varphi) \end{pmatrix} \quad (\text{A1.4})$$

$$y'_{basep} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\varphi) & -\text{sen}(\varphi) \\ 0 & \text{sen}(\varphi) & \cos(\varphi) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\cos(\varphi) + \frac{1}{\sqrt{6}}\text{sen}(\varphi) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\cos(\varphi) - \frac{1}{\sqrt{6}}\text{sen}(\varphi) \end{pmatrix} \quad (\text{A1.5})$$

$$z'_{basep} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\varphi) & -\text{sen}(\varphi) \\ 0 & \text{sen}(\varphi) & \cos(\varphi) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 \\ \sqrt{\frac{2}{3}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\text{sen}(\varphi)\sqrt{\frac{2}{3}} \\ -\cos(\varphi)\sqrt{\frac{2}{3}} \end{pmatrix} \quad (\text{A1.6})$$

El vector de incidencia de la luz es: $\vec{v}_{inc} = \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} = -\cos(\theta)\hat{x}' - \text{sen}(\theta)\hat{y}'$

(A1.7)

como se muestra en la figura A1.2

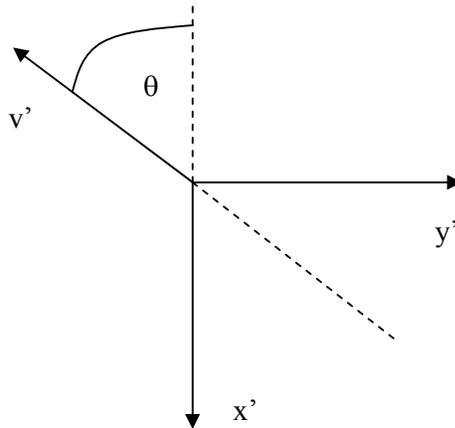


Fig. A1.2: esquema que muestra el vector v' con respecto a x' y y' .

Los productos escalares del vector de incidencia con los vectores x_{basep}' , y_{basep}' , z_{basep}' son:

$$\begin{aligned}
 x'_{basep} \cdot v_{inc} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \cos(\theta) + \frac{1}{\sqrt{2}} \cos(\varphi) \text{sen}(\theta) - \frac{1}{\sqrt{6}} \text{sen}(\varphi) \text{sen}(\theta) \\
 y'_{basep} \cdot v_{inc} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \cos(\theta) - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos(\varphi) \text{sen}(\theta) - \frac{1}{\sqrt{6}} \text{sen}(\varphi) \text{sen}(\theta) \\
 z'_{basep} \cdot v_{inc} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \cos(\theta) + \sqrt{\frac{2}{3}} \text{sen}(\varphi) \text{sen}(\theta)
 \end{aligned}
 \tag{A1.8}$$

En la figuras A1.3, A1.4 y A1.5 se muestran los productos escalares en función del ángulo de incidencia para distintos ángulos de rotación de los ejes

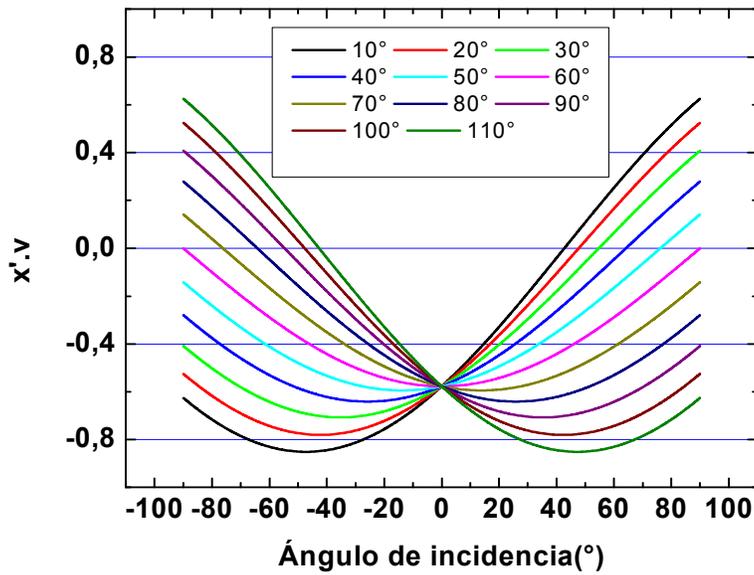


Fig. A14: Gráficas del producto escalar de x' con v para distintos ángulos de rotación alrededor de un eje paralelo a la dirección [111]

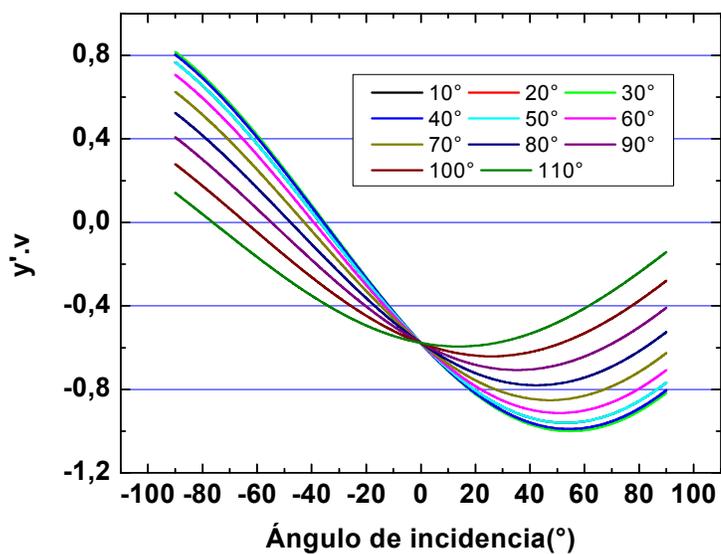


Fig. A1.4: Gráficas del producto escalar de x' con v para distintos ángulos de rotación alrededor de un eje paralelo a la dirección [111]

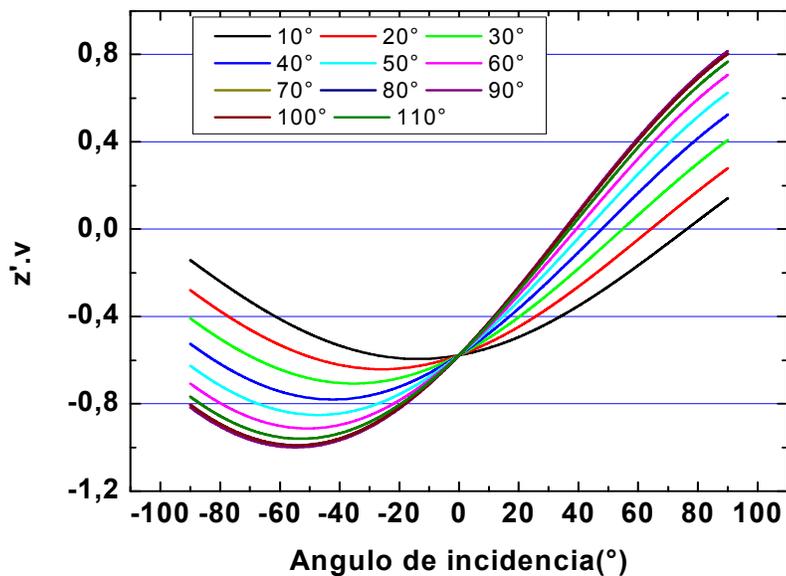


Fig. A1.5: Gráficas del producto escalar de x' con v para distintos ángulos de rotación alrededor de un eje paralelo a la dirección [111]

En la fig. A1.6 se grafica el ángulo de incidencia donde los productos escalares son cero, en función del ángulo de rotación de los ejes

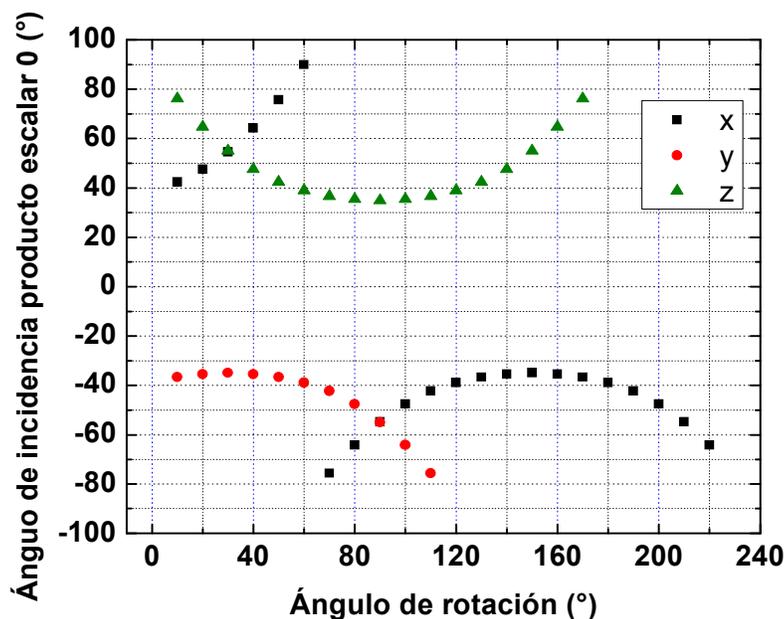


Fig. 5: Gráficas del ángulo de incidencia donde el producto escalar de x, y y z con v es 0 para distintos ángulos de rotación alrededor de un eje paralelo a la dirección [111]

Cómo se ve en la figura cuando el ángulo de rotación es 120°, el ángulo de incidencia donde el producto escalar de x con v es 0, es -39,23°, para z 39,23° y para y es -90°. Cómo el cristal es invariante ante una rotación de 120° según el eje [111], en el caso de ángulo de rotación 0°, el ángulo θ en que \vec{k} es perpendicular a los ejes cristalinos para x es 39,23°, para y -39,23° y para z 90°.

Apéndice 2

A continuación se muestran las gráficas de reflectancia difusa con luz sin polarizar variando el ángulo de incidencia para la muestra 1, 3 y 4. Posteriormente aparecen las gráficas de reflectancia difusa con luz polarizada para las muestras 1, 3 y 4. Estas gráficas no aparecen en el cuerpo principal de la tesis

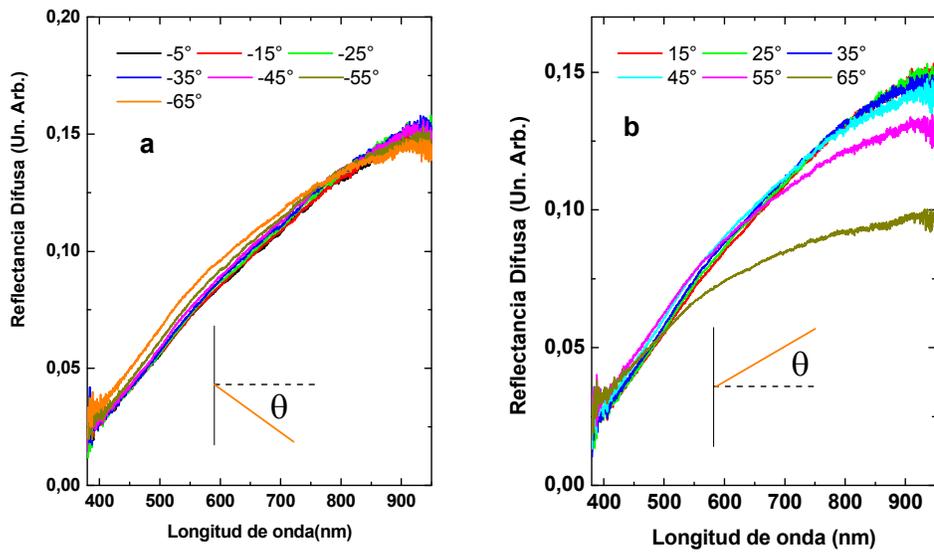


Fig. A2.1: Reflectancia difusa de luz sin polarizar para la muestra 1. a) ángulos de incidencia negativos, b) ángulos de incidencia positivos

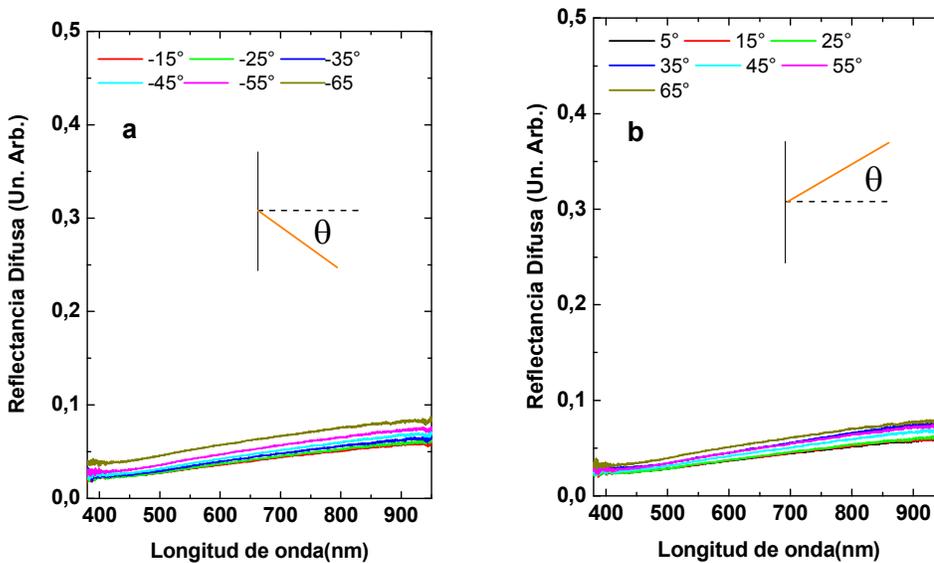


Fig. A2.2: Reflectancia difusa de luz sin polarizar para la muestra 3. a) ángulos de incidencia negativos, b) ángulos de incidencia positivos

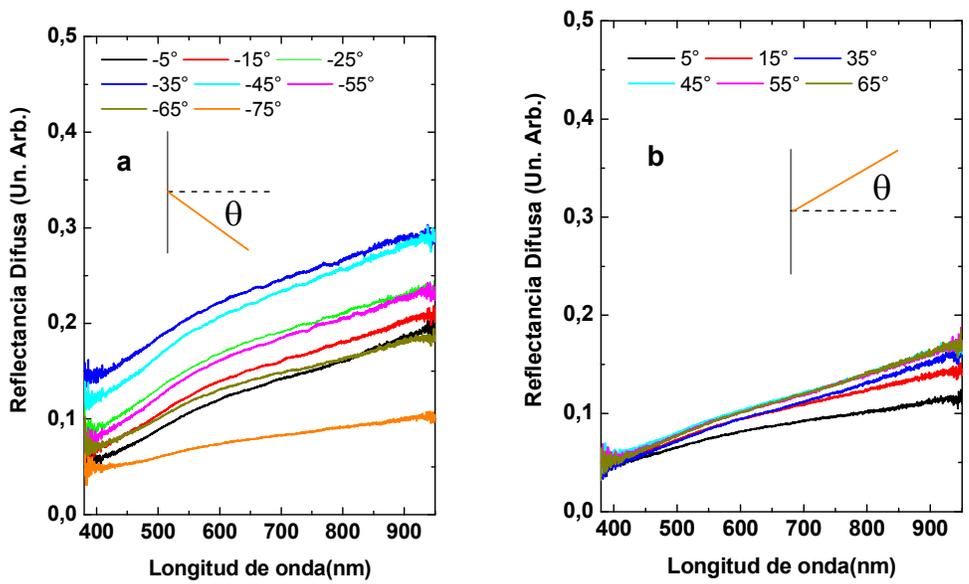


Fig. A2.3: Reflectancia difusa de luz sin polarizar para la muestra 4. a) ángulos de incidencia negativos, b) ángulos de incidencia positivos

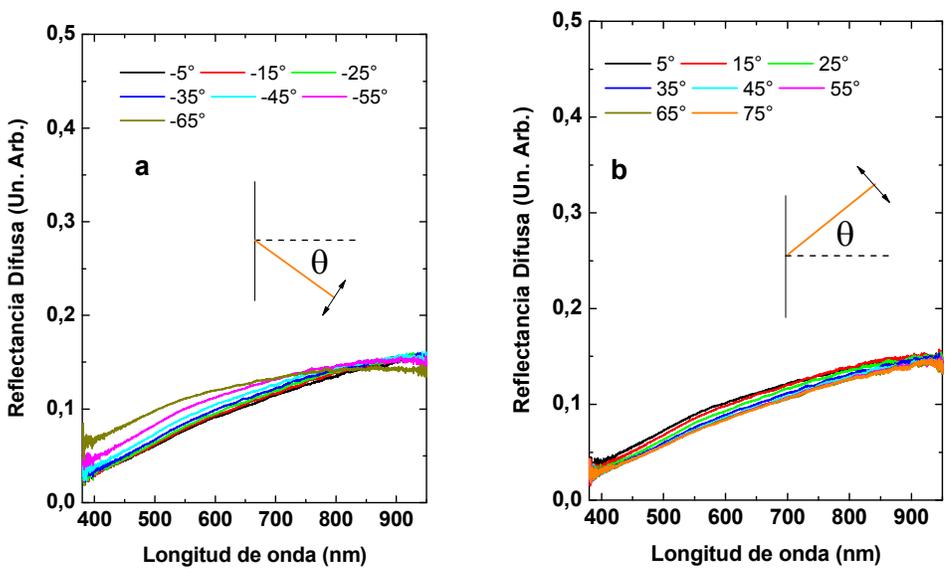


Fig. A2.4: Reflectancia difusa de luz polarizada p para la muestra 1. a) ángulos de incidencia negativos, b) ángulos de incidencia positivos

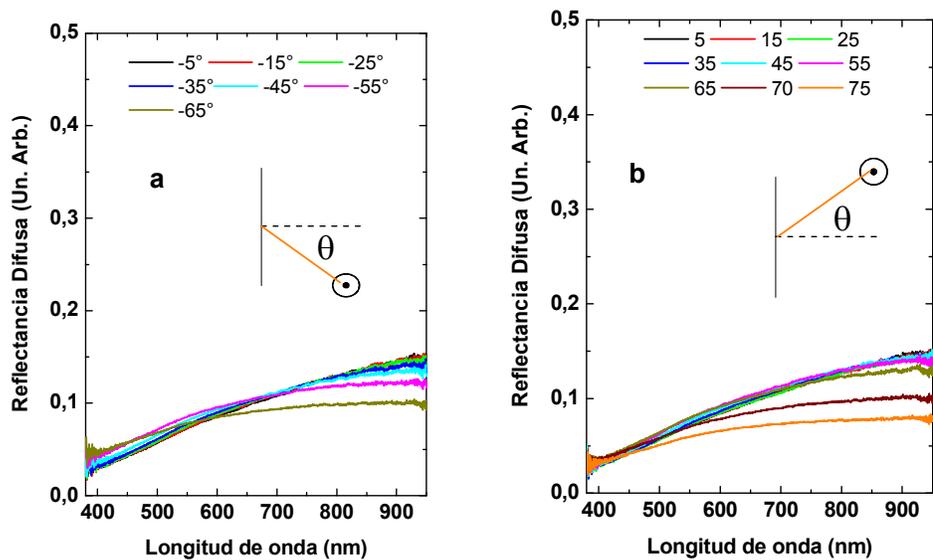


Fig. A2.5: Reflectancia difusa de luz polarizada s para la muestra 1. a) ángulos de incidencia negativos, b) ángulos de incidencia positivos

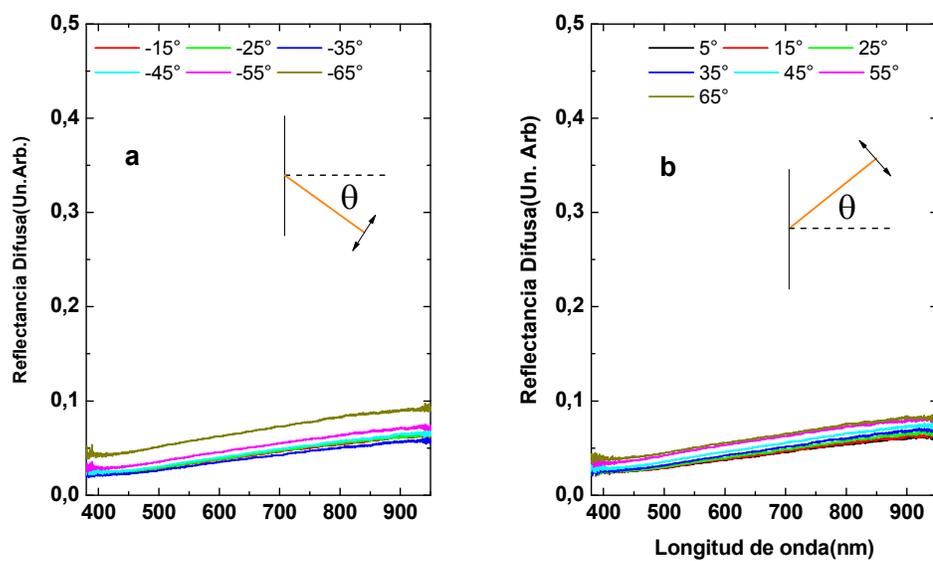


Fig. A2.6: Reflectancia difusa de luz polarizada p para la muestra 3. a) ángulos de incidencia negativos, b) ángulos de incidencia positivos

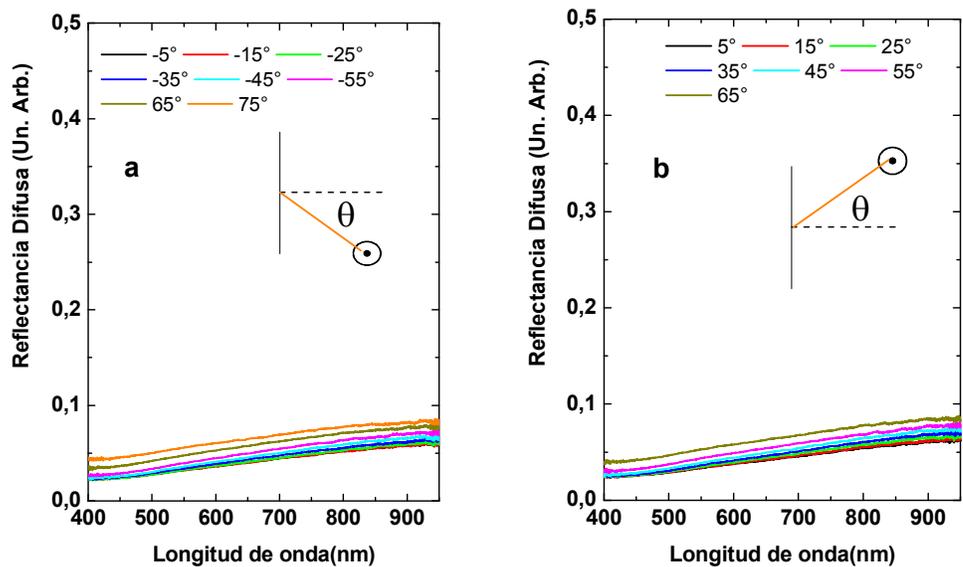


Fig. A2.7: Reflectancia difusa de luz polarizada s para la muestra 3. a) ángulos de incidencia negativos, b) ángulos de incidencia positivos

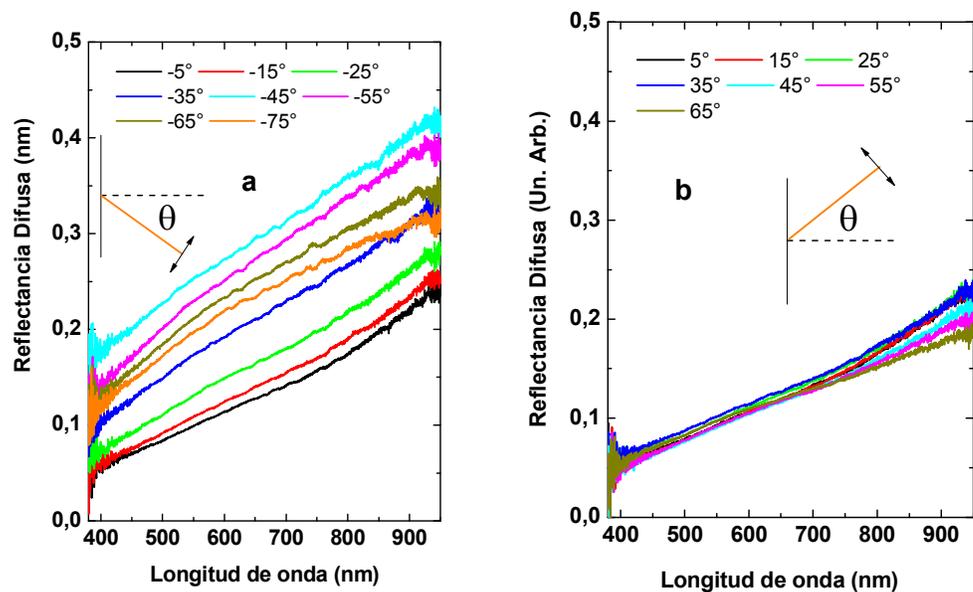


Fig. A2.8: Reflectancia difusa de luz polarizada p para la muestra 4. a) ángulos de incidencia negativos, b) ángulos de incidencia positivos

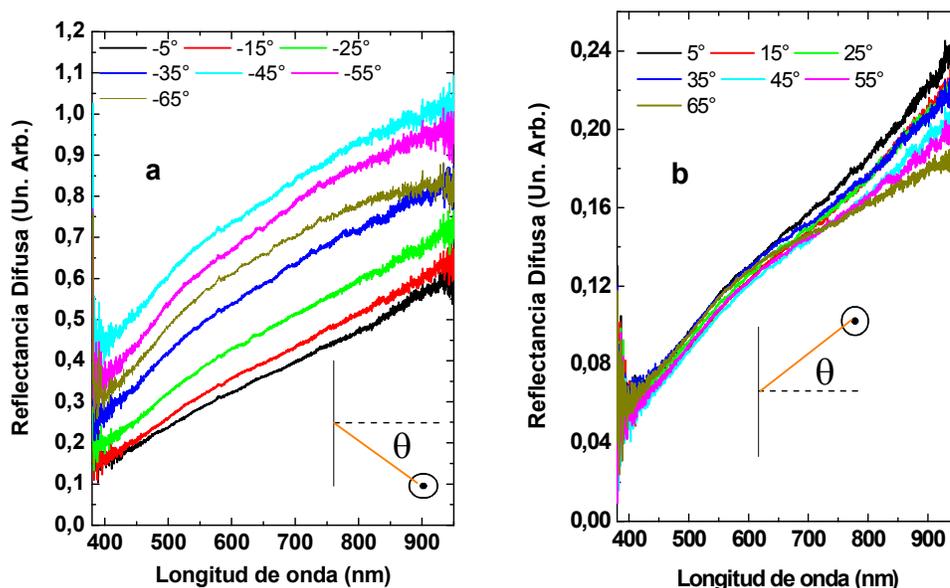


Fig. A2.9: Reflectancia difusa de luz polarizada s para la muestra 4. a) ángulos de incidencia negativos, b) ángulos de incidencia positivos

Apéndice 3

Este apéndice está referido a las nanopartículas de plata crecidas sobre silicio monocristalino (100). Incluye imágenes de AFM, para la muestra 2 preparada por EMD. También se muestran las gráficas de reflectancia difusa medidas con la lámpara de Xenón y las de reflectancia especular variando el ángulo de incidencia y la polarización de la luz. Ambas son para la muestra 2 y 7.

En la fig. A3.1 las nanopartículas están muy juntas, cubriendo parte del sustrato de silicio. En la fig. A3.2 aparece una imagen, donde cubren todo el sustrato. Por esta razón en la reflectancia especular para algunos ángulos de incidencia no aparece el mínimo. Si las comparamos con las de la muestra 1 vemos que tienen una altura mayor y son más densas.

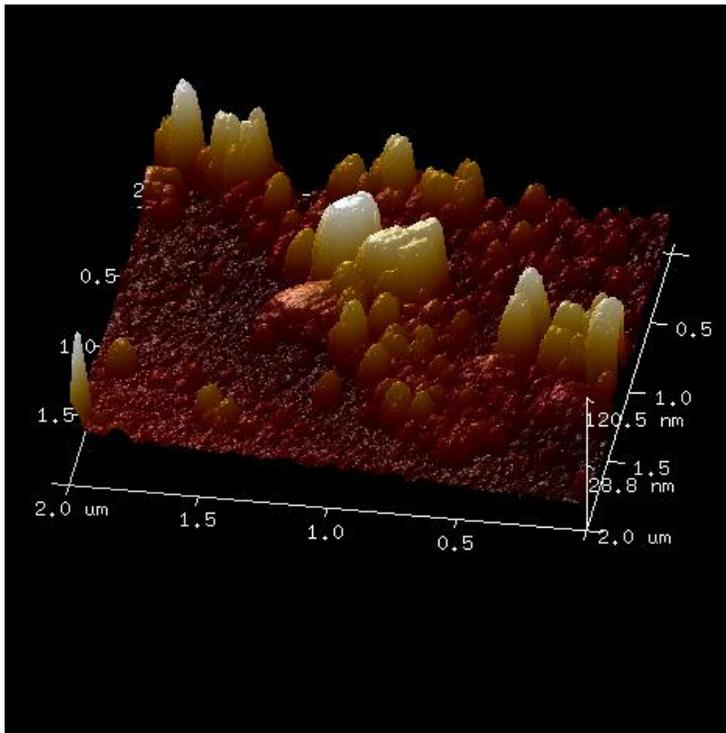


Fig. A3.1: Imagen de AFM para la muestra 2

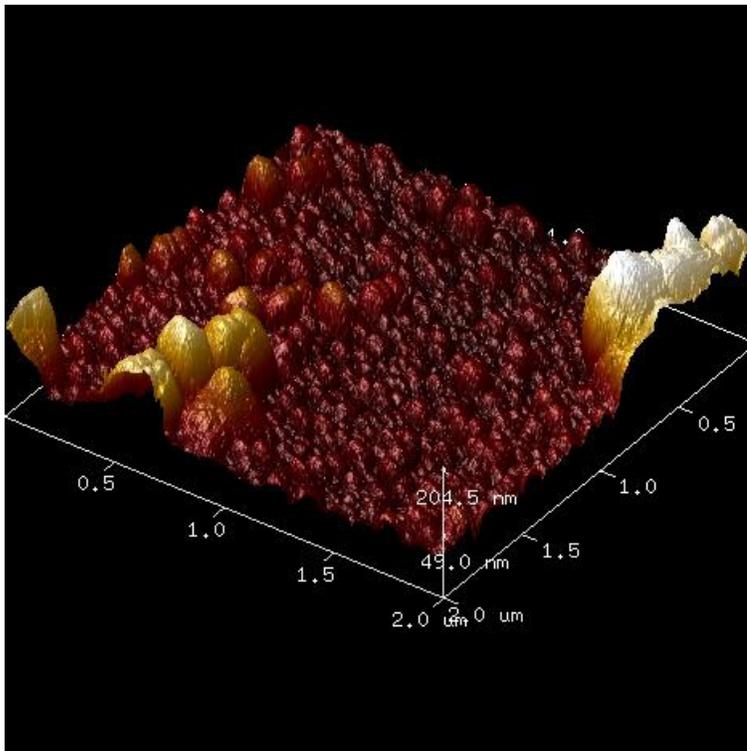


Fig. A3.2: Imagen de AFM para la muestra 2

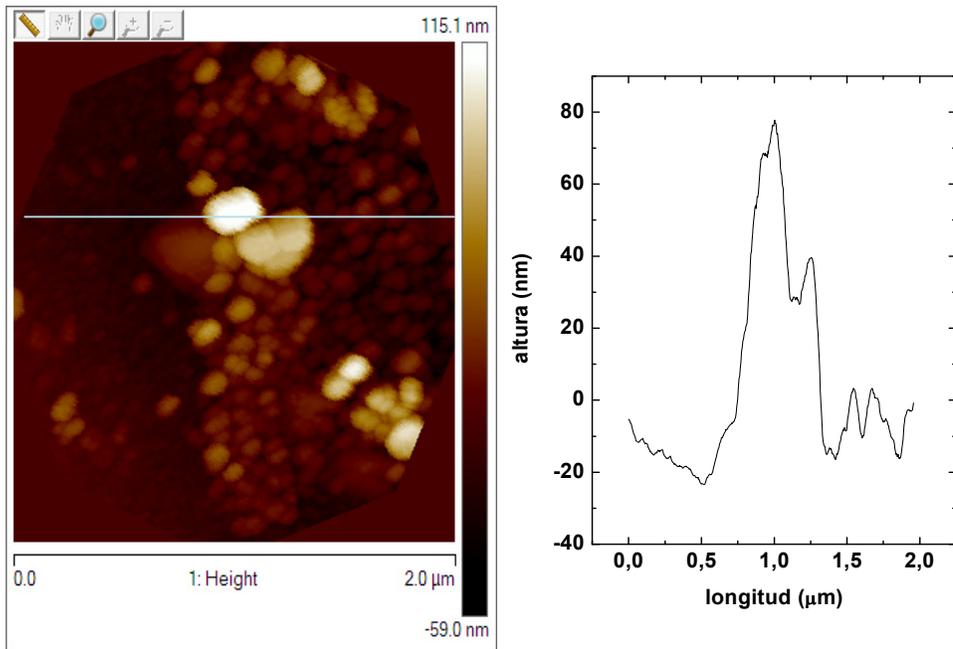


Fig A3.3: Altura a lo largo de la línea celeste

En la figura A3.4 se muestra la reflectancia difusa medida con la lámpara de Xenon para la muestra 2 preparada por EMD y para la muestra 7 preparada por electrodeposición

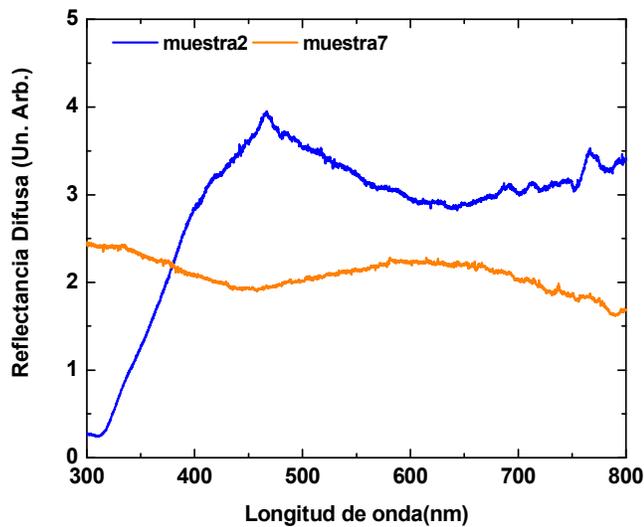


Fig. A3.4: Gráficas de la reflectancia difusa medidas con la lámpara de Xe para la muestra 2 y la 6. Se usó como referencia un wafer de silicio monocristalino.

En las figuras A3.5 y A3.6 se muestra la reflectancia especular variando el ángulo de incidencia y la polarización de la luz para las muestras 2 y 7 respectivamente

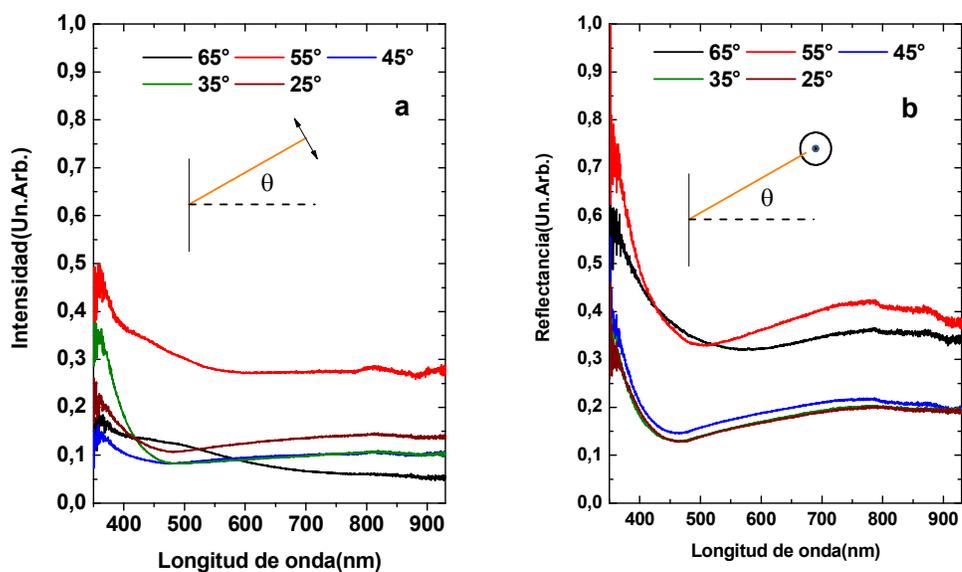


Fig. A3.5: Gráficas de la reflectancia especular para la muestra 2 de nanopartículas de plata preparadas por EMD a) polarización p b) polarización s

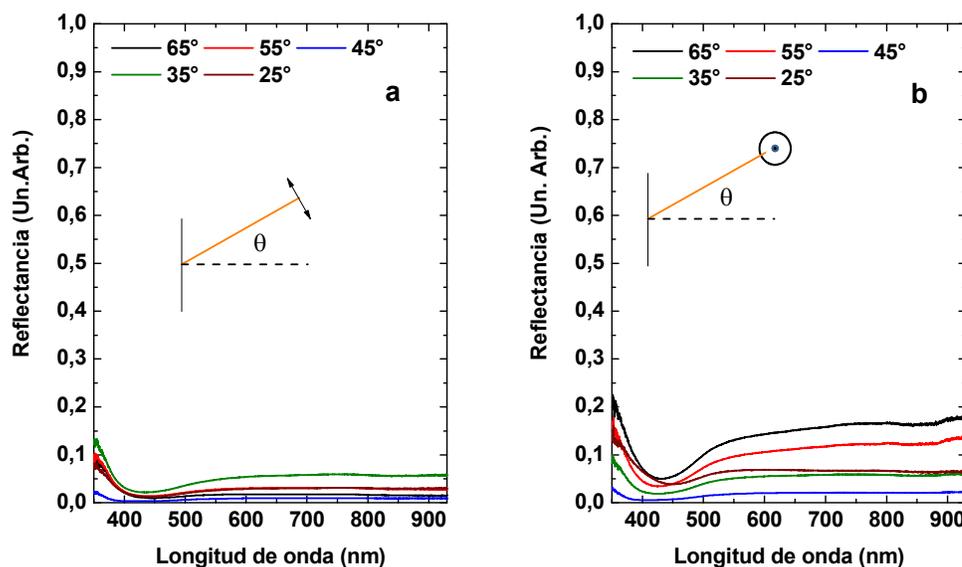


Fig. A3.6: Gráficas de la reflectancia especular para la muestra 7 de nanopartículas de plata preparadas por electrodeposición a) polarización p b) polarización s