

# Estudio óptico de Quantum Dots

## *Introducción*

Desde un punto eléctrico, un material se puede clasificar como:

1. Conductor: Al establecer una diferencia de potencial eléctrico sobre el material se establece una corriente eléctrica que sigue la ley de Ohm:  $V = RI$ , donde  $V$  es la diferencia de potencial,  $R$  la resistencia eléctrica del material e  $I$  la intensidad. Ejemplos de estos materiales son metales como el oro, la plata, el hierro...

2. Aislante: Al establecer una diferencia de potencial no se establece una corriente eléctrica a través de él. Se puede considerar que tiene una resistencia eléctrica infinita. De hecho, para poder establecer una corriente eléctrica en un aislante sería necesario aplicar una diferencia de potencial del orden de los kilovoltios. Ejemplos de estos materiales son el aire, plásticos, resinas...

3. Semiconductores: Son aquellos materiales que sólo conducen electricidad a partir de un cierto valor del potencial eléctrico aplicado (típicamente de unos volts). Además la conducción no es de tipo Óhmica, cómo en el caso de los materiales conductores. Semiconductores típicos son el germanio, silicio y el arseniuro de galio.

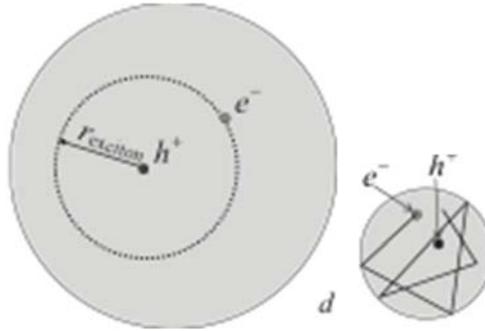
Esta clasificación tan solo refleja la naturaleza cuántica de los portadores de carga dentro de un sólido. La solución de la ecuación de Schrödinger para un electrón dentro de un sólido cristalino da como solución una serie de bandas de energía (energía que tiene el electrón dentro del sólido según su movimiento). En general, estas bandas de energía dependen de la estructura cristalina del sólido donde se calculan. Las bandas de energía se clasifican en dos tipos: la banda de valencia, correspondiendo a los electrones que se encuentran en la nube electrónica de cada átomo o molécula, o aquellos electrones que generan los enlaces entre los átomos; y la banda de conducción, correspondiendo a los electrones que pueden circular “libremente” por el sólido. En el caso de los materiales aislantes estas bandas de energías están muy separadas, siendo esta separación la banda prohibida o band gap: Ningún electrón puede ocupar un estado dentro de la banda prohibida. Además presentan todos los estados de la banda de valencia ocupados y los de conducción vacíos. De esta manera, si quisiéramos crear una corriente eléctrica dentro del aislante, deberíamos promocionar los estados más

energéticos de la banda de valencia hasta los menos energéticos de la banda de conducción, aplicando como mínimo una energía igual al band gap.

En cambio, los materiales conductores tienen solapadas la banda de conducción y de valencia, no presentando banda prohibida y así teniendo estados de la banda de conducción ya ocupados. El caso de los semiconductores es intermedio a los conductores y a los aislantes, presentando un band gap más pequeño que los aislantes, y de esta manera sólo necesitando aplicar una diferencia de potencial eléctrica pequeña para poder promocionar un electrón de la banda de valencia a la de conducción.

Un material semiconductor se puede excitar mediante luz u otros tipos de radiaciones. Si emitimos una onda electromagnética con una frecuencia igual o incluso superior al band gap del semiconductor, esa energía sería absorbida por un electrón de valencia ocupando un estado en la banda de conducción. Es importante tener en cuenta que, en un semiconductor, cuando se promociona un electrón de valencia a un estado de conducción su antiguo estado queda vacío. Debido a esto, otro electrón ocupará su estado dejando otra vez un estado libre de valencia. De esta manera, se generará una corriente eléctrica de cargas positivas a la vez que la producida por electrones. Estas cargas positivas se representan por la misma carga que el electrón pero de signo cambiado conocida como hueco. De esta manera, la corriente eléctrica que se establece en un semiconductor es debida a dos portadores de carga distintos, los electrones y los huecos. Volviendo a la absorción de radiación electromagnética, cuando esta luz es absorbida por el semiconductor se crea un excitón: pareja electrón-hueco. Al cabo de un tiempo dado, este excitón se desintegrará (el electrón y hueco generados se recombinan), liberando un nuevo fotón con una energía muy próxima al band gap (luminiscencia). Por ejemplo, los led funcionan en base a este principio.

Un quantum dot es un nanocrystal formado por un material semiconductor, donde por su efecto de tamaño sufre una serie de efectos cuánticos como son la discretización de sus bandas de energía. Como propiedad interesante los quantum dots presentan confinamiento cuántico. Este fenómeno se da cuando el diámetro del cristal es menor que su radio de Bohr. Este fenómeno se verá reflejado en el band gap de la siguiente manera  $E_g \propto \frac{1}{d^2}$ , donde  $d$  es el tamaño de la partícula.

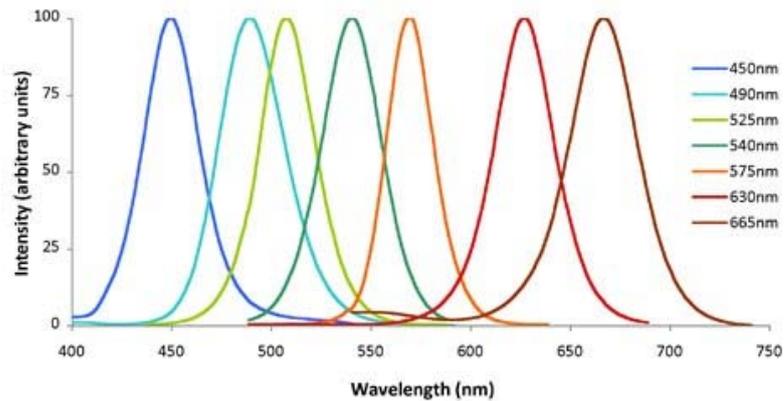


**Figura 1. Efecto de confinamiento cuántico de un electrón-hueco.**

Por lo tanto y debido a efectos de tamaño, los quantum dots padecen tanto absorción de radiación electromagnética (típicamente en el espectro visible) y emisión de luz por la relajación de sus excitones (luminiscencia).



**Figura 2. Luminiscencia para distintos QD disueltos en agua.**



**Figura 3. Espectros de luminiscencia para diferentes tamaños de quantum dot.**

## ***Objetivo***

El objetivo de esta práctica es estudiar los espectros de absorción de luz para cinco conjuntos de quantum dots de CdSeS/ZnS con diferentes tamaños.

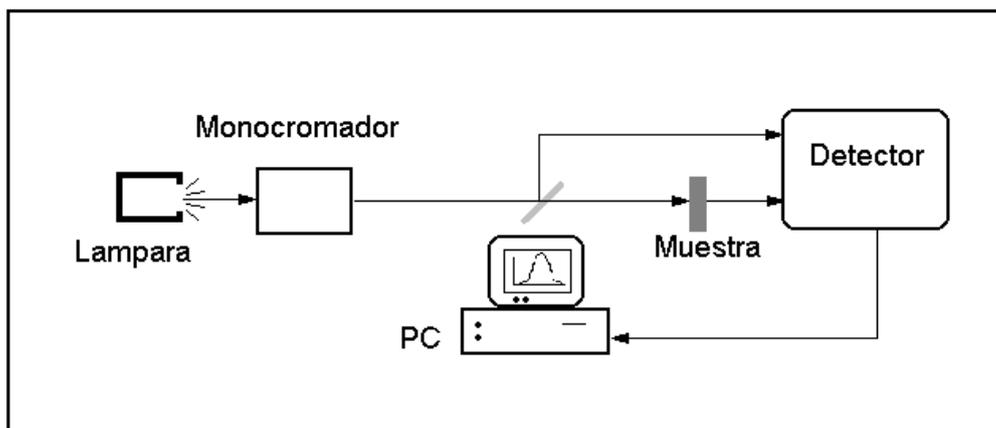
## ***Equipación***

- Espectrofotómetro UV-1603.
- Cinco conjuntos de QD de CdSeS/ZnS.

## ***Procedimiento experimental***

En primer lugar se disuelve cada vial de quantum dot en cada portamuestras en agua destilada con una concentración del 5 %. Para la medida del espectro de absorción se utilizará un espectrofotómetro Shimadzu UV 1603.

Un espectrofotómetro es un sistema que permite determinar la cantidad de luz que absorbe, transmite o refleja un sistema en función de la longitud de onda de la misma. La figura 2 muestra un esquema típico de un espectrofotómetro.



***Figura 4. Esquema de un espectrofotómetro de doble haz***

Se utiliza como fuente de luz una lámpara que tenga una emisión intensa en todo el intervalo de longitudes de onda que se quiere analizar. La emisión de la lámpara pasa a través de un monocromador que selecciona la luz de una determinada longitud de onda. Esta luz monocromada se divide mediante un “*beam splitter*” que la separa en dos haces de luz con una intensidad de luz aproximadamente igual. Uno de los haces pasa directamente al detector, mientras que el otro atraviesa la muestra antes de llegar al mismo. Posteriormente el detector compara la luz que le llega en los dos sensores y calcula la cantidad de luz que ha transmitido (o absorbido) la muestra. La operación se repite variando la longitud de onda de la luz que sale del monocromador con lo que se obtiene el espectro de absorción.

Antes de tomar los espectros es conveniente realizar una calibración del sistema (*baseline*). En la calibración se toma un espectro sin muestra alguna, con lo que el sistema sabe que la absorción debe ser 0, (o la transmisión 1). También es importante comprobar que las superficies de la muestra están bien pulidas y limpias por ambas caras, ya que de lo contrario gran parte de la luz se reflejara en las superficies de la misma y puede dar lugar a errores en las medidas.

### ENCENDIDO E INICIALIZACIÓN DEL ESPECTROFOTÓMETRO

Para el desarrollo de la práctica se utilizará el espectrofotómetro UV-1603 conectado a un ordenador externo.

En primer lugar encender el espectrofotómetro. Al encender el espectrofotómetro aparecerá una pantalla de inicialización en la que se verifican una serie de parámetros (Figura 1). El equipo, a medida que va iniciando cada parámetro, ilumina la estrella que se encuentra a su lado. Si todos los parámetros están correctos el tiempo que requiere la inicialización es de 3 minutos 30 segundos. Si se detecta alguna anomalía se interrumpe el proceso de inicialización y la estrella correspondiente no se ilumina.

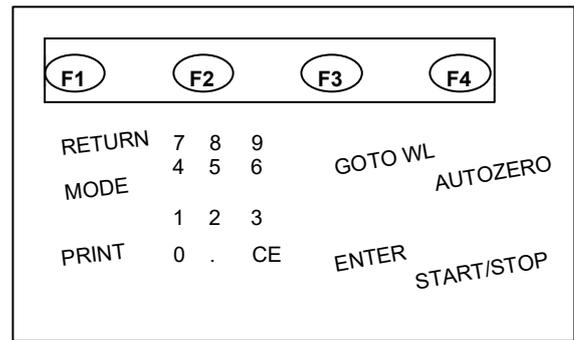
| Inicialización         | ☆ Bien |
|------------------------|--------|
| Inicializar LSI.       | : ☆    |
| Verificar ROM          | : ☆    |
| Verificar RAM          | : ☆    |
| Origen Filtros         | : ☆    |
| Org. Lámparas          | : ☆    |
| Org $\lambda$ (grueso) | : ☆    |
| Energía de lámp. W1    | : ☆    |
| Org $\lambda$ (fino)   | : ☆    |
| Energía de lámp. D2    | : ☆    |
| Verificar $\lambda$    | : ☆    |

**Figura 5. Pantalla de inicialización**

Una vez finalizado el proceso de inicialización encender el ordenador. Desde la pantalla de Windows hacer doble click en el icono UVPC para ejecutar el programa UPVC.EXE.

En el espectrofotómetro aparece la pantalla de seleccionar los modos de medición (Figura 2). Pulsar F4 en el espectrofotómetro para control por el PC externo (Figura 3).

|  |          |          |
|--|----------|----------|
| Modo   | 550.0 nm | 0.00A    |
| 1. Fotométrico<br>2. Espectros<br>3. Cuantificación<br>4. Cinética<br>5. Multicomponentes<br>6. Proc. de datos<br>7. Tarj. Programa Opcional<br>8. Utilitarios |          |          |
| Ponga N° de item   |          | Cntrl PC |
| Paráms.  | Tarj. IC |          |



**Figura 6. Pantalla de selección de modos**

**Figura 3. Teclado espectrofotómetro**

Aparecerá la pantalla que se muestra en la Figura 4. A partir de este momento se utilizarán los comandos del ordenador.

|             |
|-------------|
| Control PC  |
| $\lambda$ : |
| 500.0 nm    |
| Datos:      |
| 0.00 Abs    |
| Lámpara:    |
| W I         |

**Figura 7. Pantalla del modo Control por PC**

## CONFIGURACIÓN DE LOS PARÁMETROS

En la ventana **Modo de Adquirir** seleccionar Espectro:

Espectro: Adquiere los datos espectrales en el intervalo de longitud de onda, velocidad de barrido, rendija e intervalo de muestreo elegido.

En la ventana **Configurar** de la barra de menú superior marcar los **parámetros** de barrido:

- Modo de medida: Se pueden realizar varias clases de medidas: ABS (absorbancia), %T (porcentaje de transmitancia), %R (reflectancia) y E (energía) de un solo haz.

- Intervalo de longitud de onda: Valores de longitud de onda inicial y final. El espectrofotómetro UPVC-1603 mide entre 190-1100 nm.

- Intervalo registro: Indica el intervalo del eje vertical cuando se presenta un espectro de pantalla.

- Velocidad de barrido: Rápido, medio, lento o muy lento.

- Intervalo de muestreo (nm.): Establece el intervalo para leer los datos. Si el intervalo seleccionado es de 0.1 nm, entonces se tomará una lectura cada 0.1 nm. Cuando se pone "Auto", el intervalo de adquisiciones se calculará automáticamente.

Una vez elegidos los parámetros, se cierra el compartimento y se pulsa **línea base**. De esta manera, el espectrofotómetro hace un calibrado previo que mejora la calidad de las medidas.

### **MEDIDA DE UN ESPECTRO**

El compartimento de muestras del espectrofotómetro posee un portaceldas para la muestra y otro para la referencia. Introducir la muestra a medir en la cubeta más externa (en la más interna no se coloca nada).

En la parte inferior derecha de la pantalla del ordenador aparece la ventana del fotómetro que indica y controla el estado de comunicación entre el ordenador y el fotómetro. Si se encuentra *Desconectado* pulsar el botón **Inicio**, situado en la barra de comandos inferior, para poner en marcha el fotómetro. Cuando está *Conectado* indica la longitud de onda y el modo de medida (100% para la transmitancia y 0.00 para la absorbancia).

Para iniciar el barrido seleccionar el comando **Inicio** de la barra inferior de comandos. Inicia un barrido en modo espectro.

Cuando se ha completado la medida, aparecerá una casilla para introducir el nombre del archivo. Los archivos en los que se almacenan los datos de las curvas se expresan en canales y están numerados del 0 al 9. Si se selecciona "Guardar" después de introducir el nombre del archivo, los datos se guardarán en el siguiente canal disponible. En este momento no se almacenarán en disco. Los datos se perderán si se elige desechar.

|                                   |   |  |
|-----------------------------------|---|--|
| <input type="checkbox"/> 0 BENCE8 | <input type="checkbox"/> 5 ANTH02       |  |
| <input type="checkbox"/> 1 BENCE8 | <input type="checkbox"/> 6 ANTH03       |  |
| <input type="checkbox"/> 2 ANTH01 | <input type="checkbox"/> 7 BENCENO      |  |
| <input type="checkbox"/> 3 ANTH01 | <input type="checkbox"/> 8 BEN4         |  |
| <input type="checkbox"/> 4 ANTH02 | <input type="checkbox"/> 9              |  |
| <input type="checkbox"/> Todos    |   |  |
| <input type="button" value="OK"/> | <input type="button" value="Cancelar"/> | <input type="button" value="Status..."/> |

Si se desea interrumpir o abortar un barrido espectral utilizar el botón **Fin**. Este comando también se utiliza para dejar el espectrofotómetro en reposo.

Si no se visualiza ningún gráfico con los límites establecidos utilizar el comando **Radar**, situado en la ventana **Presentación**, para ajustar los límites del gráfico de modo que los datos de todos los canales “visualizados” sean completamente visibles en el gráfico.

### GUARDAR ESPECTRO

Para guardar los datos en el disco ir a la ventana **Archivo**. Seleccionar Canal y posteriormente Guardar Canal. Aparecerá una pantalla con todos los canales. Seleccionar los archivos a guardar y pulsar OK. Los archivos se guardan en la carpeta UPVC en Data1 con la extensión .SPC

### PRESENTACION E IMPRESIÓN

En la ventana **Presentación** seleccionar **Dibujar**.

Este comando genera un informe impreso. Este informe puede ser una combinación de gráficos, parámetros, textos de un archivo...

La página de impresión se divide en cuatro cuadrantes. Cada cuadrante sólo puede contener un único tipo de información (gráfico, texto,...). Los cuadrantes están etiquetados del 1 al 4, siendo el 1 el superior izquierdo, el 2 el superior derecho, el 3 el inferior izquierdo y el 4 el inferior izquierdo.

|   |   |
|---|---|
| 1 | 2 |
| 3 | 4 |

Se pueden seleccionar 4 tipos de información diferentes (filas A a D en la casilla de diálogo), una para cada cuadrante.

En la casilla **Asunto** se elige el tipo de información a imprimir. Asimismo, se selecciona en que cuadrante irá la información.

Gráfico: Se obtiene el cuadro de diálogo de datos de dibujo que selecciona los canales que se van a dibujar y se establece las dimensiones y etiquetas de los ejes X e Y.

Parámetros: Muestra los parámetros de datos para el canal seleccionado.

Archivo texto: Muestra un archivo de texto.

Leyenda/nota: Despliega una casilla de edición donde se puede teclear una leyenda o nota.

Portapapeles: Pega cualquier cosa que esté en el portapapeles.

El comando **Prever** previsualiza el esquema general de la página en pantalla antes de enviarlo a la impresora. El comando **Imprimir** envía el informe a la impresora.

### **EXPORTAR A UN ARCHIVO ASCII**

En la ventana **Archivo** seleccionar Traducción datos. Elegir Export ASCII. Aparecerá una pantalla con todos los canales. Seleccionar los archivos a exportar y pulsar OK.

Se medirá el espectro de absorción, transmisión y reflexión para cada conjunto de quantum dots trabajado.

|                |                                       |
|----------------|---------------------------------------|
| <b>Informe</b> | <b>Estudio óptico de Quantum Dots</b> |
| <b>Alumnos</b> |                                       |
|                |                                       |

1. Rellenar la siguiente tabla con los datos obtenidos de los espectros de absorción de las disoluciones de las nanopartículas.

| Color observado visualmente | $\lambda$ máxima de absorción teórica ( ) | $\lambda$ máxima de absorción observada experimentalmente ( ) | Intensidad de Absorción ( ) | Anchura a media altura (FWHM) ( ) |
|-----------------------------|---|---|-----------------------------|-----------------------------------|
|                             |   |   |                             |                                   |
|                             |   |   |                             |                                   |
|                             |   |   |                             |                                   |
|                             |   |   |                             |                                   |
|                             |   |   |                             |                                   |

2. En los espectros de absorción y de luminiscencia, coincidirían los máximos en las mismas longitudes de onda? Justificar la respuesta.

3. Correlacionar el cambio de la longitud de onda absorbida con el tamaño de partícula ¿Qué tipo de ley sigue la longitud de onda con el tamaño? ¿Qué relación tiene con el band gap?

4. ¿Si hiciéramos el mismo experimento con QD del mismo material pero de otro tamaño, obtendríamos los mismos espectros?

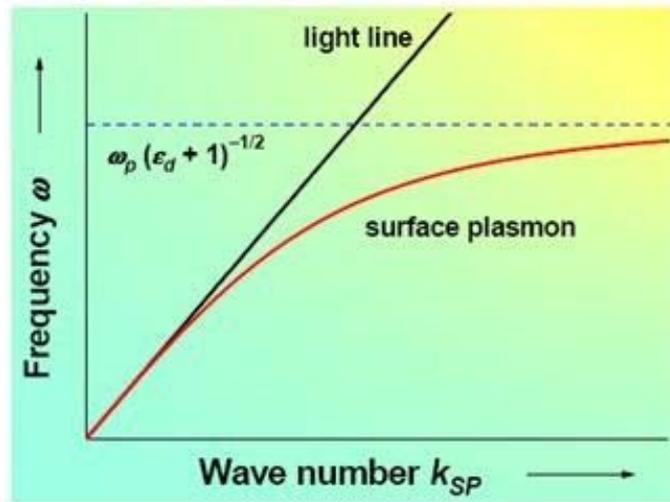
5. ¿Qué aplicaciones tiene la lumiscencia en la actualidad?

# Resonancia por plasmones superficiales

## *Introducción*

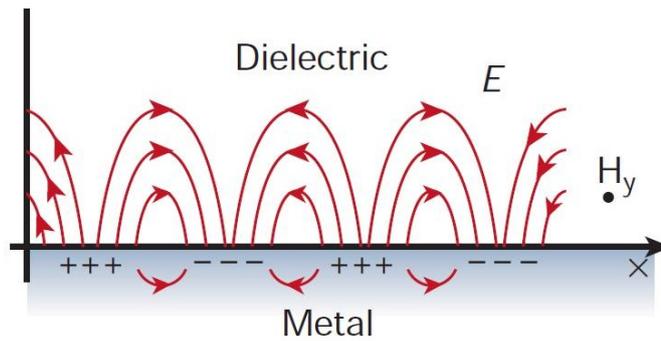
Algunas propiedades físicas de un sólido conductor pueden explicarse mediante el modelo de electrones libres. En este contexto, se puede hacer una analogía directa entre la nube electrónica y un fluido de alta densidad de carga (plasma); de esta manera y en primera aproximación pudiendo obviar los efectos de la red cristalina del sólido. Las fluctuaciones de densidad de carga eléctrica del plasma se propagarán a través de todo el sólido de manera cuantizada. La partícula virtual o quanta que lleva la carga de este fenómeno es conocido como plasmón.

Los plasmones de volumen (cuando la oscilación de carga ocurre dentro del volumen del sólido) tienen una energía  $E_p = \hbar\omega_p = \hbar\sqrt{4\pi n e^2 / m_o}$ , donde  $\hbar$  es la constante de Planck reducida,  $\omega_p$  la frecuencia de oscilación del plasma,  $n$  la densidad electrónica (normalmente del orden de  $10^{23}$  eV),  $e$  la carga eléctrica del electrón y  $m_o$  la masa efectiva. En el caso que dicha perturbación se dé en la superficie del metal, tendremos un plasmón superficial. En la descripción de un plasmón superficial hay que tener en cuenta la interface entre el metal y el medio que lo rodea, haciendo que sus propiedades sean distintas que en el volumen, ya que dichas condiciones no se darán. Por ejemplo, utilizando la teoría electromagnética de Maxwell se puede demostrar que los plasmones superficiales se pueden propagar desde  $\omega = 0$  a  $\omega = \omega_p / \sqrt{2}$ , dependiendo del vector de onda. En la figura 1 podemos ver diferentes relaciones de dispersión para plasmones superficiales, de volumen u oscilaciones de cargas libres. Queda claro que un plasmón superficial se puede propagar con un vector de onda mayor que un plasmón de volumen para una misma energía.



**Figura 1. Relación de dispersión para plasmones superficiales.**

La excitación de los plasmones superficiales de nanoestructuras metálicas mediante luz es conocida como resonancia de plasmones superficiales. Por ejemplo en el caso de una capa fina metálica, al aplicar luz generaríamos una oscilación en la densidad de carga siempre y cuando la energía de la luz emitida coincida con la frecuencia de plasma. Este hecho se puede estudiar a través de la teoría de Maxwell. Imaginemos que aplicamos un campo electromagnético a la superficie de una estructura metálica (como en la figura 2). El campo eléctrico generará una fuerza sobre los electrones de conducción (electrones libres que formarán el plasma). Al desplazar la nube electrónica aparece una fuerza recuperadora (debida a la red cristalina) para intentar recuperar la situación de equilibrio perdida. Este sistema acabará comportándose como un oscilador armónico, donde cada nube electrónica de oscilación será un plasmón.



**Figura 2. Representación de un plasmón como la variación de densidad de carga superficial en un metal. El campo electromagnético genera estas oscilaciones, siendo su comportamiento análogo a una línea de transmisión electromagnética.**

De esta manera cuando la frecuencia de la luz incidente coincide con la frecuencia del plasma, en su espectro de reflexión o emisión se verá una disminución de la energía reflejada/transmitida (absorción resonante). Es por este motivo que los plasmones tienen un rol muy importante en las propiedades ópticas de los metales. A frecuencias bajas los electrones de un material conductor son capaces de apantallar los campos electromagnéticos. En cambio, cuando la frecuencia de la onda es mayor que la frecuencia de plasma, el metal no es capaz de reflejar toda la luz siendo la luz transmitida.

### ***Material***

- Evaporadora
- Espectrómetro UV-1603
- Hilo de oro

### ***Procedimiento experimental***

Esta práctica consta de dos partes diferenciadas. Primero realizaremos una serie de evaporaciones de un hilo de oro sobre un vidrio porta, con el fin de generar diferentes capas finas en un sustrato de vidrio. Es de especial relevancia la limpieza del sustrato previa a la deposición de las capas de oro. Estas evaporaciones se realizarán durante diferentes tiempos para conseguir distintos grosores de capa de oro. En las capas realizadas se puede

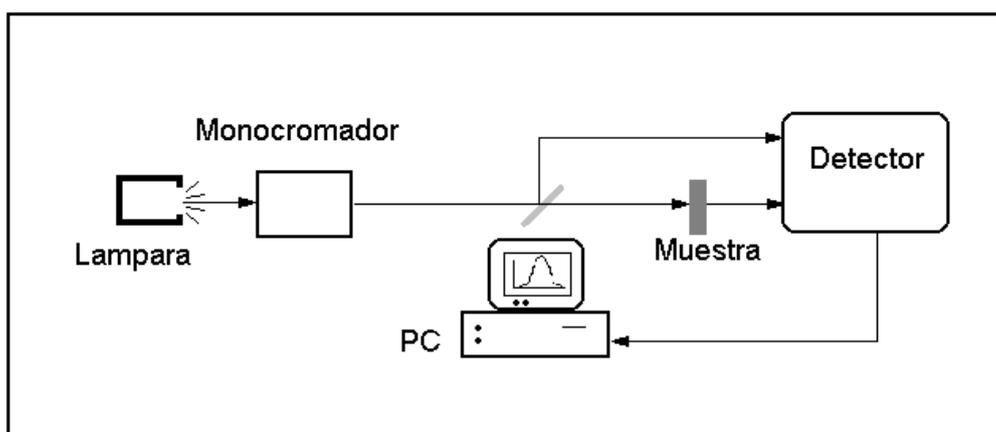
ver el efecto de los plasmones, ya que las capas hechas durante tiempos cortos presentan un color más azulado.

El funcionamiento de la evaporadora es muy simple:

- 1) Primero debemos asegurarnos en el manómetro que la presión es de 2 bars.
- 2) Realizada esta verificación, se pasa el control switch de la posición 0 a 1 para encender el sistema.
- 3) De esta manera los botones que se pueden utilizar quedan marcados por un led rojo. En el primer encendido sólo tenemos disponible la opción reset. Se pulsa y ya podemos efectuar el start de la evaporadora para realizar vacío.
- 4) El vacío se activa pulsando la tecla cycle, y termina cuando en el indicador vemos -4 MB.
- 5) Ahora es cuando se puede empezar la evaporación regulando el proceso a través del potenciómetro que tiene en el panel superior.

De esta manera se harán entre dos y cuatro evaporaciones a distintos tiempos de exposición seguidas de un tratamiento térmico entre 400 y 500 °C. Una vez las muestras estén preparadas nos dispondremos a analizar su espectro en el espectrofotómetro UV.

Un espectrofotómetro es un sistema que permite determinar la cantidad de luz que absorbe, transmite o refleja un sistema en función de la longitud de onda de la misma. La figura 2 muestra un esquema típico de un espectrofotómetro.



**Figura 4. Esquema de un espectrofotómetro de doble haz**

Se utiliza como fuente de luz una lámpara que tenga una emisión intensa en todo el intervalo de longitudes de onda que se quiere analizar. La emisión de la lámpara pasa a través de un monocromador que selecciona la luz de una determinada longitud de onda. Esta luz monocromada se divide mediante un “*beam splitter*” que la separa en dos haces de luz con una intensidad de luz aproximadamente igual. Uno de los haces pasa directamente al detector, mientras que el otro atraviesa la muestra antes de llegar al mismo. Posteriormente el detector compara la luz que le llega en los dos sensores y calcula la cantidad de luz que ha transmitido (o absorbido) la muestra. La operación se repite variando la longitud de onda de la luz que sale del monocromador con lo que se obtiene el espectro de absorción.

Antes de tomar los espectros es conveniente realizar una calibración del sistema (*baseline*). En la calibración se toma un espectro sin muestra alguna, con lo que el sistema sabe que la absorción debe ser 0, (o la transmisión 1). También es importante comprobar que la muestra está limpia y pulida por ambas caras, ya que de lo contrario gran parte de la luz se reflejara en las superficies de la misma y puede dar lugar a errores en las medidas.

### ENCENDIDO E INICIALIZACIÓN DEL ESPECTROFOTÓMETRO

Para el desarrollo de la práctica se utilizará el espectrofotómetro UV-1603 conectado a un ordenador externo. En primer lugar encender el espectrofotómetro. Al encender el espectrofotómetro aparecerá una pantalla de inicialización en la que se verifican una serie de parámetros (Figura 1). El equipo, a medida que va iniciando cada parámetro, ilumina la estrella que se encuentra a su lado. Si todos los parámetros están correctos el tiempo que requiere la inicialización es de 3 minutos 30 segundos.

Si se detecta alguna anomalía se interrumpe el proceso de inicialización y la estrella correspondiente no se ilumina.

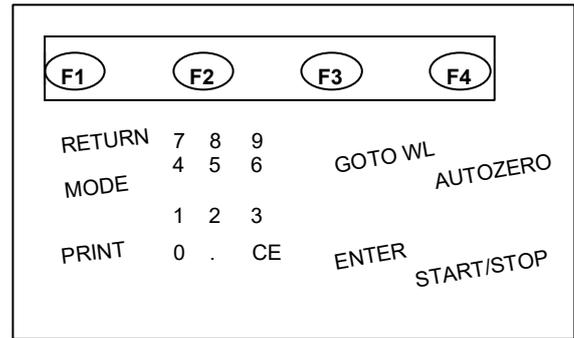
| Inicialización         | ☆ Bien |
|------------------------|--------|
| Inicializar LSI.       | : ☆    |
| Verificar ROM          | : ☆    |
| Verificar RAM          | : ☆    |
| Origen Filtros         | : ☆    |
| Org. Lámparas          | : ☆    |
| Org $\lambda$ (grueso) | : ☆    |
| Energía de lámp. WI    | : ☆    |
| Org $\lambda$ (fino)   | : ☆    |
| Energía de lámp. D2    | : ☆    |
| Verificar $\lambda$    | : ☆    |

**Figura 5. Pantalla de inicialización**

Una vez finalizado el proceso de inicialización encender el ordenador. Desde la pantalla de Windows hacer doble click en el icono UVPC para ejecutar el programa UPVC.EXE.

En el espectrofotómetro aparece la pantalla de seleccionar los modos de medición (Figura 2). Pulsar F4 en el espectrofotómetro para control por el PC externo (Figura 3).

|  |          |          |
|--|----------|----------|
| Modo   | 550.0 nm | 0.00A    |
| 1. Fotométrico<br>2. Espectros<br>3. Cuantificación<br>4. Cinética<br>5. Multicomponentes<br>6. Proc. de datos<br>7. Tarj. Programa Opcional<br>8. Utilitarios |          |          |
| Ponga N° de item   |          | Cntrl PC |
| Paráms.  | Tarj. IC |          |



**Figura 6. Pantalla de selección de modos**      **Figura 3. Teclado espectrofotómetro**

Aparecerá la pantalla que se muestra en la Figura 4. A partir de este momento se utilizarán los comandos del ordenador.

|            |
|------------|
| Control PC |
| λ:         |
| 500.0 nm   |
| Datos:     |
| 0.00 Abs   |
| Lámpara:   |
| WI         |

**Figura 7. Pantalla del modo Control por PC**

## CONFIGURACIÓN DE LOS PARÁMETROS

En la ventana **Modo de Adquirir** seleccionar Espectro:

Espectro: Adquiere los datos espectrales en el intervalo de longitud de onda, velocidad de barrido, rendija e intervalo de muestreo elegido.

En la ventana **Configurar** de la barra de menú superior marcar los **parámetros** de barrido:

- Modo de medida: Se pueden realizar varias clases de mediciones: ABS (absorbancia), %T (porcentaje de transmitancia), %R (reflectancia) y E (energía) de un solo haz.

- Intervalo de longitud de onda: Valores de longitud de onda inicial y final. El espectrofotómetro UPVC-1603 mide entre 190-1100 nm.

- Intervalo registro: Indica el intervalo del eje vertical cuando se presenta un espectro de pantalla.

- Velocidad de barrido: Rápido, medio, lento o muy lento.

- Intervalo de muestreo (nm.): Establece el intervalo para leer los datos. Si el intervalo seleccionado es de 0.1 nm, entonces se tomará una lectura cada 0.1 nm. Cuando se pone "Auto", el intervalo de adquisiciones se calculará automáticamente.

Una vez elegidos los parámetros, se cierra el compartimento y se pulsa **línea base**. De esta manera, el espectrofotómetro hace un calibrado previo que mejora la calidad de las medidas.

### **MEDIDA DE UN ESPECTRO**

El compartimento de muestras del espectrofotómetro posee un portaceldas para la muestra y otro para la referencia. Introducir la muestra a medir en la cubeta más externa (en la más interna no se coloca nada).

En la parte inferior derecha de la pantalla del ordenador aparece la ventana del fotómetro que indica y controla el estado de comunicación entre el ordenador y el fotómetro. Si se encuentra *Desconectado* pulsar el botón **Inicio**, situado en la barra de comandos inferior, para poner en marcha el fotómetro. Cuando está *Conectado* indica la longitud de onda y el modo de medida (100% para la transmitancia y 0.00 para la absorbancia).

Para iniciar el barrido seleccionar el comando **Inicio** de la barra inferior de comandos. Inicia un barrido en modo espectro.

Cuando se ha completado la medida, aparecerá una casilla para introducir el nombre del archivo. Los archivos en los que se almacenan los datos de las curvas se expresan en canales y están numerados del 0 al 9. Si se selecciona "Guardar" después de introducir el nombre del archivo, los datos se guardarán en el siguiente canal disponible. En este momento no se almacenarán en disco. Los datos se perderán si se elige desechar.

|                                   |   |  |
|-----------------------------------|---|--|
| <input type="checkbox"/> 0 BENCE8 | <input type="checkbox"/> 5 ANTH02       |  |
| <input type="checkbox"/> 1 BENCE8 | <input type="checkbox"/> 6 ANTH03       |  |
| <input type="checkbox"/> 2 ANTH01 | <input type="checkbox"/> 7 BENCENO      |  |
| <input type="checkbox"/> 3 ANTH01 | <input type="checkbox"/> 8 BEN4         |  |
| <input type="checkbox"/> 4 ANTH02 | <input type="checkbox"/> 9              |  |
| <input type="checkbox"/> Todos    |   |  |
| <input type="button" value="OK"/> | <input type="button" value="Cancelar"/> | <input type="button" value="Status..."/> |

Si se desea interrumpir o abortar un barrido espectral utilizar el botón **Fin**. Este comando también se utiliza para dejar el espectrofotómetro en reposo.

Si no se visualiza ningún gráfico con los límites establecidos utilizar el comando **Radar**, situado en la ventana **Presentación**, para ajustar los límites del gráfico de modo que los datos de todos los canales “visualizados” sean completamente visibles en el gráfico.

### GUARDAR ESPECTRO

Para guardar los datos en el disco ir a la ventana **Archivo**. Seleccionar Canal y posteriormente Guardar Canal. Aparecerá una pantalla con todos los canales. Seleccionar los archivos a guardar y pulsar OK. Los archivos se guardan en la carpeta UPVC en Data1 con la extensión .SPC

### PRESENTACION E IMPRESIÓN

En la ventana **Presentación** seleccionar **Dibujar**.

Este comando genera un informe impreso. Este informe puede ser una combinación de gráficos, parámetros, textos de un archivo...

La página de impresión se divide en cuatro cuadrantes. Cada cuadrante sólo puede contener un único tipo de información (gráfico, texto,...). Los cuadrantes están etiquetados del 1 al 4, siendo el 1 el superior izquierdo, el 2 el superior derecho, el 3 el inferior izquierdo y el 4 el inferior izquierdo.

|   |   |
|---|---|
| 1 | 2 |
| 3 | 4 |

Se pueden seleccionar 4 tipos de información diferentes (filas A a D en la casilla de diálogo), una para cada cuadrante.

En la casilla **Asunto** se elige el tipo de información a imprimir. Asimismo, se selecciona en que cuadrante irá la información.

Gráfico: Se obtiene el cuadro de diálogo de datos de dibujo que selecciona los canales que se van a dibujar y se establece las dimensiones y etiquetas de los ejes X e Y.

Parámetros: Muestra los parámetros de datos para el canal seleccionado.

Archivo texto: Muestra un archivo de texto.

Leyenda/nota: Despliega una casilla de edición donde se puede teclear una leyenda o nota.

Portapapeles: Pega cualquier cosa que esté en el portapapeles.

El comando **Prever** previsualiza el esquema general de la página en pantalla antes de enviarlo a la impresora. El comando **Imprimir** envía el informe a la impresora.

### **EXPORTAR A UN ARCHIVO ASCII**

En la ventana **Archivo** seleccionar Traducción datos. Elegir Export ASCII. Aparecerá una pantalla con todos los canales. Seleccionar los archivos a exportar y pulsar OK.

Estas operaciones se emplearán para la obtención de los espectros de absorción y transmisión.

|                       |   |
|-----------------------|---|
| <b><i>Informe</i></b> | <b><i>Resonancia de plasmones superficiales</i></b> |
| <b><i>Alumnos</i></b> |   |
|                       |   |

- 1) Sabiendo la potencia usada para la evaporación y el tiempo empleado ¿Cuál es la cantidad de material depositado?
- 2) Adjuntar una representación gráfica de los espectros de absorción y transmisión de cada muestra. ¿Son complementarios?
- 3) ¿Cómo afecta el tamaño de capa a los picos de absorción? ¿Qué correlación tienen con su tamaño?
- 4) ¿Qué aplicaciones tecnológicas tendrían los plasmones?

## Medida de la resistividad en capas finas de ITO

Las capas finas de ITO (siglas en inglés que significan Indium Tin Oxide) son láminas de un óxido metálico, eléctricamente conductor y ópticamente transparente. Su densidad de portadores está fuertemente relacionada con la estequiometría del oxígeno, donde, en el caso ideal, cada vacante de oxígeno contribuye con dos electrones libres. Estos defectos crean una banda de impurezas que se solapa a la banda de conducción, creando un semiconductor degenerado.

El ITO tiene una estructura muy parecida al óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ).  $\text{In}_2\text{O}_3$  es un óxido semiconductor con enlace iónico. Durante su síntesis, es muy fácil que se formen defectos, básicamente vacantes de oxígeno y átomos de indio intersticiales. Estos defectos están eléctricamente cargados, creando impurezas de dispersión ionizadas en estas estructuras, en especial en el ITO. El óxido de Indio cristaliza en una estructura cúbica perteneciente al grupo 3 con un parámetro de red de 10.118 nm. La celda unidad presenta 80 átomos.

### *Propiedades eléctricas*

Tanto las propiedades electrónicas como ópticas de las capas finas de ITO están relacionadas con sus bandas de energía. Pero una correcta modelización de las bandas de energía es una tarea difícil debido a su compleja estructura cristalina. Por este motivo se toman las siguientes simplificaciones:

1. Las láminas de ITO presentan una banda prohibida directa (de unos 3.5 eV), haciendo que las transiciones de interbanda en el visible no sean posibles, y por consiguiente, siendo un material ópticamente transparente.
2. Los dopantes intrínsecos (oxígeno) o extrínsecos (por ejemplo el Sn), donan electrones en la banda de conducción (dopaje de tipo n).
3. Un gap grande en la banda de conducción prohíbe la absorción de fotones en el visible.

La conductividad eléctrica depende de la concentración ( $N$ ) y de la movilidad ( $\mu$ ) de los portadores de carga de la manera siguiente:  $\sigma = N\mu e$ , donde  $e$  es la carga del electrón. Para conseguir capas finas con una alta conducción es necesaria una alta concentración de conductores,

que en el caso del ITO la densidad de portadores es  $n \sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$  debido a los motivos comentados anteriormente.

Aún teniendo en cuenta la gran densidad de portadores que presentan estos materiales, la conducción eléctrica vendrá dada por los diferentes mecanismos de dispersión que sufren los electrones debidos a: la red cristalina, impurezas ionizadas, dislocaciones, granos e impurezas neutras. Estos efectos harán que la movilidad total de los portadores de carga sea:

$$\frac{1}{\mu_{TOT}} = \sum_i \frac{1}{\mu_i}$$

(1)

Donde  $\mu_i$  es la movilidad debido a cada proceso de dispersión. En resumen, su conductividad se puede argumentar en términos del camino libre medio. Esta magnitud se define cómo la distancia que recorre un portador de carga sin variar su momento lineal. Para los metales, el camino libre medio es del orden de los Amstrongs. En cambio, en el ITO es del orden de los nanómetros.

## *Material*

- Tres muestras de diferente grosor de ITO.
- Multímetro para medir en cuatro puntas.

## *Procedimiento experimental*

Primero se cortan tres muestras de ITO en forma cuadrada de 5 cm de lado. Es importante saber la superficie sobre la que se mide para poder obtener la resistividad de cada capa. Para poder hacer las mediciones de forma correcta hay que substraer de cada muestra la capa azul protectora.

Para medir la resistencia eléctrica del ITO se utilizará el método de las cuatro puntas, donde se aplicará una corriente entre dos extremos del ITO y se medirá la corriente que inducen en la misma línea mediante las otras dos puntas. Para una capa fina, la resistencia de la capa medida mediante este método es:

$$R = \frac{\pi dV}{I \ln 2} F\left(\frac{d}{L}\right)$$

Donde R es la Resistencia de la capa, d el grosor, L la distancia entre las puntas y F un factor de corrección cercano a 1 cuando d es muy pequeño.

Por consiguiente, la experiencia consistirá en medir para diferentes situaciones, las intensidades de corriente y los voltajes establecidos, y de aquí obtener la resistencia para cada capa y a su vez la resistividad (resistencia por unidad de superficie).

|                |  |
|----------------|--|
| <b>Informe</b> | <b>Medida de la resistividad en capas finas de ITO</b> |
| <b>Alumnos</b> |  |
|                |  |

1. Rellenar la siguiente tabla con los datos obtenidos experimentalmente:

|                            |            |         |
|----------------------------|------------|---------|
| Grosor de la lámina de ITO | en vidrio: | en PET: |
|----------------------------|------------|---------|

| <b>Muestra de ITO</b> | <b>Condiciones de medida</b> | <b>Transmisión (%) (400-700 nm)</b> | <b>Resistividad teórica ( )</b> | <b>Resistividad exptal. ( )</b> |
|-----------------------|------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                       | Inicialmente sin doblar      |                                     |                                 |                                 |
|                       | Doblada (con defectos)       |                                     |                                 |                                 |
|                       | Con humedad                  |                                     |                                 |                                 |
|                       | Inicialmente sin doblar      |                                     |                                 |                                 |
|                       | Doblada (con defectos)       |                                     |                                 |                                 |
|                       | Con humedad                  |                                     |                                 |                                 |
|                       | Inicialmente sin doblar      |                                     |                                 |                                 |
|                       | Doblada (con defectos)       |                                     |                                 |                                 |
|                       | Con humedad                  |                                     |                                 |                                 |
|                       | Inicialmente sin doblar      |                                     |                                 |                                 |
|                       | Doblada (con defectos)       |                                     |                                 |                                 |
|                       | Con humedad                  |                                     |                                 |                                 |
|                       | Inicialmente sin doblar      |                                     |                                 |                                 |
|                       | Doblada (con defectos)       |                                     |                                 |                                 |
|                       | Con humedad                  |                                     |                                 |                                 |

1. Comentar las aplicaciones más interesantes.
2. Mencionar las técnicas de preparación más frecuentes y compararlas con las propiedades finales de las capas obtenidas.

# Síntesis de nanopartículas de Plata

## Introducción

En la actualidad, el 24 % de los nanomateriales que se emplean en la industria contienen nanopartículas de plata (AgNPs). Las nanopartículas de plata son un material muy estudiado debido a sus propiedades ópticas, biológicas, electrónicas (presenta una excelente conductividad) y químicas (estabilidad química). Los materiales con plata de 0, 1 y 2D, como nanopartículas, nanohilos y nanocubos, tienen un gran potencial en aplicaciones como: catálisis (poseen actividad catalítica), fotónica, electrónica, sensores, en la industria médica y la farmacéutica (debido a sus propiedades antibacterianas y antimicrobianas).

Los métodos de síntesis química en disolución permiten la preparación de NPs mediante reacciones bottom-up de manera sencilla. La modificación de los parámetros involucrados en las reacciones facilita un control preciso del tamaño, la forma, la monodispersidad y la superficie de las NPs.

El método Creighton es uno de los más populares en la actualidad porque se obtienen nanopartículas esféricas de aproximadamente 10 nm de diámetro y con una distribución de tamaños estrecha.

## Objetivo

El objetivo de esta práctica es la síntesis y caracterización óptica de nanopartículas de Ag mediante el método Creighton a baja temperatura.

## Material

- Reactivos: Agua destilada, nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), Borhidruro sódico ( $\text{NaBH}_4$ ), citrato sódico ( $\text{NaH}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3$ )
- Balanza de precisión
- Agitador magnético
- Espectrofotómetro UV/VIS

### Procedimiento experimental

Se sintetizarán nanopartículas de Ag mediante el conocido método Creighton a baja temperatura, que consiste en la reducción de iones de nitrato de plata con borhidruro sódico en presencia de citrato sódico.

En primer lugar se preparan las disoluciones siguientes:

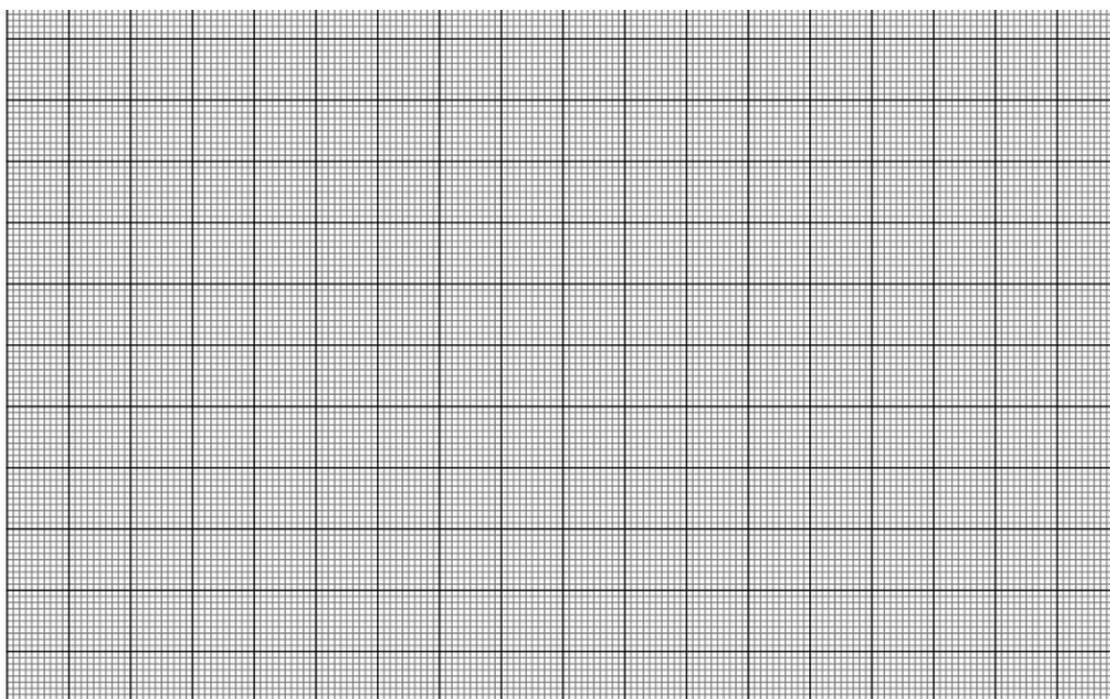
- 1) 100 ml de una disolución 1mM de  $\text{AgNO}_3$  (una para los 3/4 grupos)
- 2) 100 ml de una disolución 2mM de  $\text{NaBH}_4$  (una para cada grupo)
- 3) 100 ml de una disolución al 1 % (p/v) de citrato sódico (una para los 3/4 grupos)

Antes de comenzar la preparación, contrastar el resultado de los cálculos con el profesor. Una vez preparadas las disoluciones, se dejan enfriar en un baño de hielo a  $2 \pm 1$  °C. Colocar en un baño de hielo los 100 ml de la disolución de  $\text{NaBH}_4$  y agitar moderadamente. Una vez alcanzada la temperatura de consigna ( $2 \pm 1$  °C), añadir 2 ml de la disolución de citrato sódico y agitar durante 5 min, seguidamente añadir 10 ml de la disolución de nitrato de plata gota a gota. Comenzar a cronometrar el tiempo en este momento. Se observará el cambio de color de la disolución de transparente e incolora a amarillenta. Medir repetidas veces los espectros de absorción de la disolución anotando el tiempo transcurrido hasta observar la superposición del máximo típico de la plata entre 380 – 420 nm. Para conocer el procedimiento de toma de espectros mirar los guiones de las prácticas 1 ó 2.

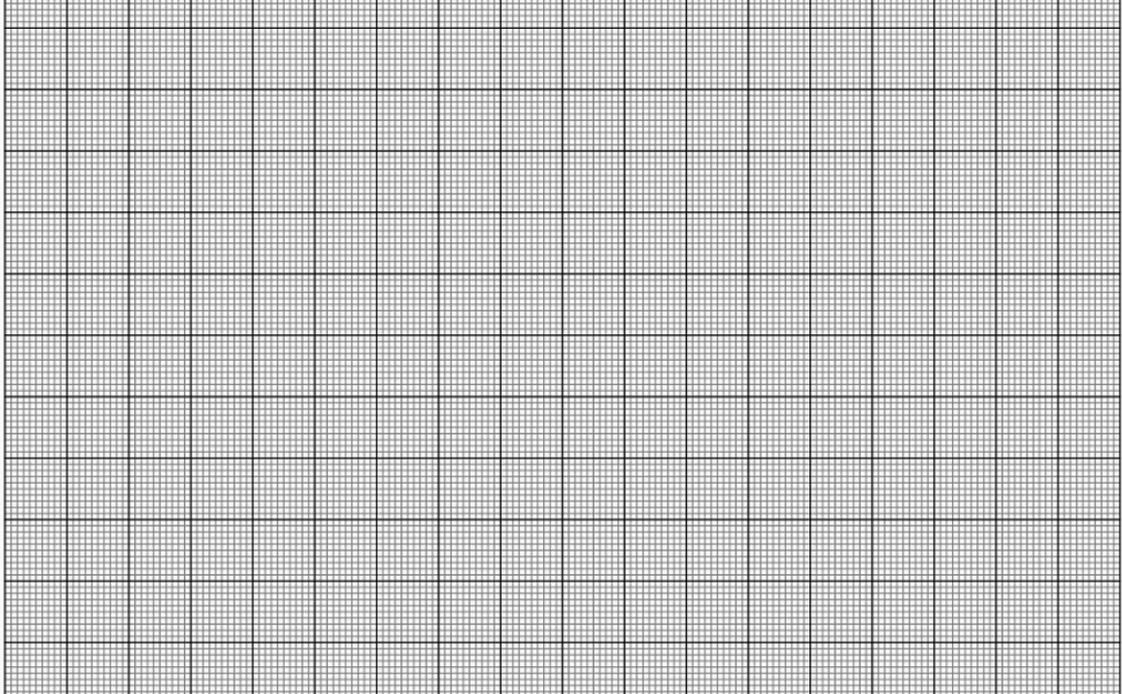
En una segunda parte, se anima a los estudiantes a que exploren sus propios métodos « respetuosos con el medio ambiente » empleando agentes reductores renovables y no-tóxicos como la glucosa, el almidón, la miel, el café, té y extractos de frutas.

|                |  |
|----------------|--|
| <b>Informe</b> | <b>Síntesis de nanopartículas de plata</b> |
| <b>Alumnos</b> |  |
|                |  |

1. Medir el espectro de absorción de las nanopartículas recién preparadas y a intervalos regulares hasta la superposición de los espectros (50-60 min después). Representar gráficamente el máximo de absorción frente al tiempo (no olvidar las magnitudes representadas con sus unidades en los ejes).



2. Asimismo representar la longitud de onda del máximo de absorción de los espectros obtenidos frente al tiempo de reacción. Interpretar los resultados.



3. ¿En qué aplicaciones se emplean nanopartículas de plata en la actualidad?