

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



INTERACCIONES EXCITÓN-PLASMÓN EN SUPERRESTRUCTURAS

DE CdS-Ag Y CdS-Au: UN NUEVO CONECTOR MOLECULAR

Por

ISRAEL ALEJANDRO LÓPEZ HERNÁNDEZ

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS con Orientación en
Química de los Materiales**

Julio, 2015

**INTERACCIONES EXCITÓN-PLASMÓN EN SUPERESTRUCTURAS
DE CdS-Ag Y CdS-Au: UN NUEVO CONECTOR MOLECULAR**

Los miembros del comité de tesis aprobamos la tesis realizada por el alumno Israel Alejandro López Hernández, matrícula 1288530, como opción al grado de Doctorado en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

El Comité de Tesis

**Dra. Idalia Gómez de la Fuente
PRESIDENTA Y DIRECTORA**

**Dr. Boris Ildusovich Kharissov
SECRETARIO**

**Dra. Perla Elizondo Martínez
VOCAL**

**Dr. Sylvain Bernès Flouriot
VOCAL EXTERNO**

**Dra. Oxana Vasilievna Kharissova
VOCAL EXTERNO**

**Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez
SUBDIRECTORA DE POSGRADO DE LA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

RESUMEN

Israel Alejandro López Hernández

Fecha de graduación: julio, 2015

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: INTERACCIONES EXCITÓN-PLASMÓN EN
SUPERESTRUCTURAS DE CdS-Ag Y CdS-Au:
UN NUEVO CONECTOR MOLECULAR

Número de páginas: 132

Candidato para el Grado de Doctorado en
Ciencias con Orientación en Química de los
Materiales

Área de estudio: Nanoquímica

Propósito y Método del Estudio: Las interacciones excitón-plasmón son un componente importante en el diseño de dispositivos nanotecnológicos. En el presente trabajo se sintetizó y probó el ligante N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) como conector molecular nanométrico en superestructuras de CdS-Ag y CdS-Au. Las nanopartículas metálicas utilizadas fueron nanoesferas y nanoplatos triangulares de plata y nanoesferas de oro.

Contribuciones y Conclusiones: Las superestructuras de CdS-Ag y CdS-Au formadas utilizando el ligante N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) como conector presentaron interacciones excitón-plasmón que difieren de las evaluadas en dispersión acuosa para los mismos sistemas. Se sugiere el estudio del conector con otros sistemas semiconductor-metal para evaluar su efecto sobre las interacciones excitón-plasmón.

Firma del Asesor:

Dra. Idalia Gómez de la Fuente

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca mensual proporcionada durante los tres años que duró la presente investigación.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) por la disponibilidad de las instalaciones y los equipos especializados utilizados durante la parte experimental, la cual fue desarrollada en los Centros de Investigación de las distintas Facultades afines al campo de estudio.

A la Facultad de Ciencias Químicas por el uso de las instalaciones, equipos y reactivos utilizados durante la planeación, desarrollo y divulgación de la presente investigación.

A la Dra. María Idalia Gómez de la Fuente por su apoyo constante y sus valiosas aportaciones en mi formación científica. También a la Dra. Yolanda Peña y al Dr. Eugenio Hernández por su apoyo en temas específicos.

A L.Q.I. Mayra Mata, Karen Sánchez Carlos Puente y Manuel Ceballos por su colaboración y apoyo en la parte experimental.

A toda mi familia, en especial a mi madre, Q.F.B. María Guadalupe Hernández Flores por el apoyo y la comprensión que me ha brindado. A mis hermanos Lic. Abad Arturo López Hernández y Lic. Karina Guadalupe López Hernández por apoyarme en todo. A mis tíos los Médicos Gloria Hernández y Carlos Avendaño por siempre estar ahí cuando los necesito.

A I.Q. Nancy Daniela Leal Sanmiguel por enseñarme a confiar en mí, al apoyarme en cada uno de mis fracasos y acompañarme en cada uno de mis triunfos. Eres un ejemplo de perseverancia, dedicación y esfuerzo.

A todos ustedes muchas gracias.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
RESUMEN	i
AGRADECIMIENTOS	ii
TABLA DE CONTENIDO	iii
LISTA DE TABLAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
NOMENCLATURA	xii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Plasmónica	1
1.2 Nanotecnología	2
1.2.1 ¿Qué es la Nanotecnología?	2
1.2.2 Nanomateriales	3
1.2.3 Aplicaciones de la Nanotecnología	4
1.3 Materiales Semiconductores	6
1.3.1 Conductividad Eléctrica en los Materiales	6
1.3.2 Propiedades de los Semiconductores	7
1.3.3 Nanopartículas Semiconductoras	8
1.4 Sulfuro de Cadmio	9
1.4.1 Semiconductores II-VI	9
1.4.2 Confinamiento Cuántico en el Sulfuro de Cadmio	10
1.4.3 Formas Polimórficas del Sulfuro de Cadmio	12
1.4.4 Puntos Cuánticos de Sulfuro de Cadmio	13
1.4.5 Películas Delgadas de Sulfuro de Cadmio	14

Capítulo	Página
1.5 Materiales Metálicos	15
1.5.1 Enlace Metálico	15
1.5.2 ¿Qué es un Plasmón?	20
1.5.3 Resonancia Superficial de Plasmón Localizada	22
1.6 Metales Nobles: Oro y Plata	24
1.6.1 Propiedades de los Metales Nobles	24
1.6.2 Estructuras Cristalinas de la Plata y el Oro	25
1.6.3 Síntesis de Nanopartículas de Plata	26
1.6.4 Síntesis de Nanopartículas de Oro	26
1.7 Interacciones Excitón-Plasmón	27
2. ANTECEDENTES	28
2.1 Hipótesis	37
2.2 Objetivo General	38
2.3 Objetivos Específicos	38
3. MATERIALES Y MÉTODOS	40
3.1 Nanopartículas de Metales Nobles	40
3.1.1 Síntesis de las Nanoesferas de Plata	40
3.1.2 Obtención de los Nanoplatos Triangulares de Plata	41
3.1.3 Síntesis de las Nanoesferas de Oro	41
3.1.4 Síntesis Verde de Nanopartículas de Metales Nobles	43
3.1.5 Caracterización de las Nanopartículas de Metales Nobles	44
3.2 Puntos Cuánticos y Películas delgadas de Sulfuro de Cadmio	45
3.2.1 Síntesis de los Puntos Cuánticos de Sulfuro de Cadmio	45
3.2.2 Obtención de Películas Delgadas de Sulfuro de Cadmio	46
3.2.3 Caracterización de los Puntos Cuánticos	46
3.2.4 Caracterización de las Películas Delgadas	47
3.3 <i>N,N'</i> -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol)	48
3.3.1 Síntesis del Ligante Sulfurado	48
3.3.2 Caracterización del Ligante Sulfurado	48
3.4 Interacciones Excitón-Plasmón en Sistemas CdS-Ag y CdS-Au	49
3.4.1 Interacciones Excitón-Plasmón en Dispersión Acuosa	49
3.4.2 Formación de Superestructuras Núcleo-Satélites	50
3.4.3 Interacciones Excitón-Plasmón en Película Delgada	53

Capítulo	Página
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
4.1 Nanopartículas de Metales Nobles	55
4.1.1 Nanoesferas de Plata	55
4.1.2 Nanoplatos Triangulares de Plata	57
4.1.3 Nanoesferas de Oro	60
4.1.4 Síntesis Verde de Nanopartículas de Metales Nobles	61
4.1.5 Caracterización Raman de Nanopartículas de Plata	63
4.2 Puntos Cuánticos y Películas Delgadas de Sulfuro de Cadmio	64
4.2.1 Puntos Cuánticos de Sulfuro de Cadmio	64
4.2.2 Películas Delgadas de Sulfuro de Cadmio	73
4.3 <i>N,N'</i> -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol)	79
4.4 Interacciones Excitón-Plasmón en Sistemas CdS-Ag y CdS-Au	84
4.4.1 Interacciones Excitón-Plasmón en Dispersión Acuosa	84
4.4.2 Formación de Superestructuras Núcleo-Satélites	90
4.4.3 Interacciones Excitón-Plasmón en Película Delgada	93
5. CONCLUSIONES	101
REFERENCIAS	104
APÉNDICES	120
APÉNDICE A.- CONSTANTES FÍSICAS	121
APÉNDICE B.- MODELADO MOLECULAR DEL COMPUESTO SULFURADO	123
APÉNDICE C. SIMULACIÓN DE LOS PATRONES DE XRD EN POLVOS DE LOS POLIMORFOS DEL SULFURO DE CADMIO	125
APÉNDICE D. PREDICCIÓN DE LOS ESPECTROS DE ¹ H-NMR y ¹³ C-NMR PARA EL COMPUESTO SULFURADO	129

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I.	Excitaciones elementales presentes en los sólidos	21
II.	Condiciones de trabajo para el espectrómetro Raman	44
III.	Diámetros de nanocrystal calculados para el sulfuro de cadmio	67
IV.	Cambios en la intensidad de la luminiscencia del sulfuro de cadmio modificado con nanopartículas metálicas	96
V.	Datos cristalográficos de los polimorfos del sulfuro de cadmio	126

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Dispositivos en función del tipo de tecnología utilizada en su diseño y fabricación.	2
2. Tipos de nanomateriales en función de sus dimensiones.	4
3. Número de productos basados en nanotecnología por año.	5
4. Distribución de los productos basados en nanotecnología por sector hasta el año 2013.	6
5. Representación esquemática de la estructura de bandas para los materiales.	7
6. Representación esquemática de un electrón y un hueco separados por el radio de Bohr del excitón.	11
7. Celdas unitarias de las redes cristalinas de los polimorfos del sulfuro de cadmio: a) blenda y b) wurtzita de cadmio.	13
8. Representación esquemática del modelo clásico de Drude-Lorentz para un sólido metálico.	16
9. Representación esquemática de la superficie de Fermi.	19
10. Oscilación coherente y colectiva de los electrones libres de una esfera metálica conocida como plasmón	22
11. Formación de un plasmón por la dispersión inelástica de un electrón en una película metálica.	22
12. a) Plasmón en volumen y b) plasmón superficial para una película metálica en un medio dieléctrico.	23
13. Representación esquemática de la resonancia de plasmón superficial localizada correspondiente al desplazamiento de la nube electrónica de una nanoesfera metálica.	24

Figura	Página
14. a) Distribución de los átomos en una red cristalina FCC y b) sus principales planos cristalográficos.	25
15. Representación de la estructura de una molécula de <i>N,N'</i> -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol).	37
16. Esquema de la síntesis de nanoesferas de plata.	42
17. Esquema de la síntesis de nanoplatos triangulares de plata.	42
18. Esquema de la síntesis de nanoesferas de oro.	42
19. Esquema de la síntesis de nanopartículas metálicas utilizando un extracto acuoso de hojas del árbol <i>Ficus benjamina</i>	43
20. Esquema de la síntesis de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio.	45
21. Esquema de la formación de una película delgada de sulfuro de cadmio.	46
22. Esquema de la mezcla de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio y nanopartículas de metales nobles en dispersión acuosa.	50
23. Esquema del crecimiento de nanocristales de oro por medio de la técnica de rocío pirolítico.	51
24. Esquema del procedimiento seguido para la formación de superestructuras núcleo-satélites Au-ligante-CdS.	52
25. Esquema del procedimiento seguido para la formación de superestructuras CdS-ligante-metal.	53
26. Espectro de absorción UV-Vis de la dispersión acuosa de nanoesferas de plata.	56
27. Imagen de TEM de las nanoesferas de plata.	56
28. Espectro de absorción UV-Vis de la dispersión acuosa de nanoplatos triangulares de plata.	58
29. Imágenes de TEM de los nanoplatos triangulares de plata.	58
30. Imágenes de SEM de los nanoplatos triangulares de plata obtenidos a una relación plata/citrato 1:1 y tiempos de irradiación de a) 0, b) 5 y c) 24 h. d) Morfología intermedia entre un nanoplato circular y triangular. Reproducido de <i>Revista Mexicana de Física</i> , 2012 , 58, 289 [155].	59
31. Espectro de absorción UV-Vis de la dispersión acuosa de nanoesferas de oro.	60

Figura	Página
32. Imagen de SEM de las nanoesferas de oro.	61
33. Espectros de absorción de nanopartículas de plata obtenidas mediante el extracto acuoso de <i>Ficus benjamina</i>	62
34. Espectros de absorción de nanopartículas de oro obtenidas mediante el extracto acuoso de <i>Ficus benjamina</i>	63
35. Espectros de dispersión Raman de nanopartículas de plata con diferentes morfologías. Adaptado de <i>Revista Mexicana de Física</i> , 2015 , 61, 77 [157].	64
36. Espectros de absorción de la dispersión acuosa de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio recién sintetizados y después de varios días de almacenamiento. Adaptado de <i>Revista Mexicana de Física</i> , 2013 , 59, 160 [162].	65
37. Imagen de TEM de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio recién sintetizados. Reproducido con permiso de <i>Materials Research Society Symposium Proceedings</i> , 2013 , 1617, 151 [168].	68
38. Espectros de luminiscencia de la dispersión acuosa de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio recién sintetizados y después de varios días de almacenamiento. Reproducido de <i>Revista Mexicana de Física</i> , 2013 , 59, 160 [162].	69
39. Porcentaje de remoción de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio en función de la concentración de NaOH de la disolución utilizada. Adaptado con permiso de <i>Physica B</i> , 2014 , 453, 81 [170].	70
40. Espectros de absorción de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio modificados por medio de la adición de disoluciones de NaOH a diferentes concentraciones. Reproducido con permiso de <i>Physica B</i> , 2014 , 453, 81 [170].	71
41. Espectros de luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio modificados por medio de la adición de disoluciones de NaOH a diferentes concentraciones. Reproducido con permiso de <i>Physica B</i> , 2014 , 453, 81 [170].	73
42. Espectro de transmitancia de la película delgada de sulfuro de cadmio.	74
43. Gráfico de Tauc correspondiente a la película delgada de sulfuro de cadmio.	74
44. Espectro de luminiscencia de la película delgada de sulfuro de cadmio.	75
45. Imagen de SEM de la película delgada de sulfuro de cadmio.	76

Figura	Página
46. Difractograma de rayos X ($\lambda = 0.1541$ nm) de la película delgada de sulfuro de cadmio y patrones de difracción simulados de los polimorfos blenda y wurtzita.	77
47. Señal de fotorrespuesta de la película delgada de sulfuro de cadmio.	78
48. Espectro de IR del 4-aminotiofenol.	79
49. Espectro de IR del tereftaldehído.	80
50. Espectro de IR del compuesto sulfurado N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol).	80
51. Espectro de ^1H -NMR del compuesto sulfurado N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol).	82
52. Espectro de ^{13}C -NMR del compuesto sulfurado N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol).	83
53. Análisis TG-DTA del compuesto sulfurado N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol).	83
54. Espectros de absorción de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio modificados por medio de la adición de nanoesferas de plata a diferentes relaciones Ag/CdS.	84
55. Espectros de absorción de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio modificados por medio de la adición de nanoplatos triangulares de plata a diferentes relaciones Ag/CdS.	85
56. Espectros de absorción de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio modificados por medio de la adición de nanoesferas de oro a diferentes relaciones Au/CdS.	86
57. Espectros de luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio modificados por medio de la adición de nanoesferas de plata a diferentes relaciones Ag/CdS.	87
58. Espectros de luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio modificados por medio de la adición de nanoplatos triangulares de plata a diferentes relaciones Ag/CdS.	88
59. Espectros de luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio modificados por medio de la adición de nanoesferas de oro a diferentes relaciones Au/CdS.	89
60. Espectro de absorción UV-Vis de las nanopartículas de oro obtenidas sobre ITO mediante la técnica de rocío pirolítico.	90

Figura	Página
61. Imagen de SEM de las nanopartículas de oro obtenidas sobre ITO mediante la técnica de rocío pirolítico.	91
62. Imagen de SEM de las superestructuras núcleo-satélites Au-ligante-CdS.	92
63. Imagen de SEM de un nanocrystal de oro con puntos cuánticos de sulfuro de cadmio en sus facetas laterales.	93
64. Señales de fotorrespuesta de las películas delgadas de sulfuro de cadmio modificadas con las nanopartículas metálicas.	94
65. Espectros de luminiscencia de las superestructuras CdS-ligante-metal.	95
66. Imagen de SEM de las nanoesferas de plata sobre la película delgada de sulfuro de cadmio.	97
67. Microanálisis por dispersión de energías de rayos X de las nanoesferas de plata sobre la película delgada de sulfuro de cadmio.	97
68. Imagen de SEM de los nanoplatos triangulares de plata sobre la película delgada de sulfuro de cadmio.	98
69. Microanálisis por dispersión de energías de rayos X de los nanoplatos triangulares de plata sobre la película delgada de sulfuro de cadmio.	99
70. Imagen de SEM de las nanoesferas de oro sobre la película delgada de sulfuro de cadmio.	100
71. Microanálisis por dispersión de energías de rayos X de las nanoesferas de oro sobre la película delgada de sulfuro de cadmio.	100
72. Confórmero más estable del compuesto sulfurado <i>N,N'</i> -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol).	124
73. Patrón de XRD en polvo simulado para la blenda de cadmio.	127
74. Patrón de XRD en polvo simulado para la wurtzita de cadmio.	128
75. Espectro de ¹ H-NMR calculado a 400 MHz para el compuesto sulfurado.	130
76. Espectro de ¹³ C-NMR calculado a 100 MHz para el compuesto sulfurado.	131
77. Asignación de las señales del espectro de ¹ H-NMR del compuesto sulfurado obtenido a 400 MHz.	132
78. Asignación de las señales del espectro de ¹³ C-NMR del compuesto sulfurado obtenido a 100 MHz.	132

NOMENCLATURA

% p/v	Porcentaje peso volumen
% T	Porcentaje de transmitancia
50X	Objetivo seco de cincuenta aumentos
A	Amplitud de la onda (m)
AA	Espectrometría de absorción atómica
c	Celeridad de la luz en el vacío (m s^{-1})
CBD	Deposición por baño químico
<i>ccp</i>	Empaquetamiento cúbico compacto
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
$^{13}\text{C-NMR}$	Resonancia magnética nuclear de carbono-13
CVD	Deposición química en fase vapor
D	Diámetro promedio de los nanocristales (m)
DMSO	Dimetilsulfóxido
DNA	Ácido desoxirribonucleico
e	Carga eléctrica elemental (C)
E	Energía del electrón (J) Energía del fotón (J)
\mathbf{E}	Vector campo eléctrico (N C^{-1})
e^{-}	Electrón
E_{Bulk}	Energía de banda prohibida en volumen
E_{F}	Energía de Fermi (J)

E_g	Energía de banda prohibida (J)
E_k	Energía del orbital con vector de onda \mathbf{k}
EPD	Deposición Electroforética
FCC	Red cúbica centrada en las caras
FWHM	Anchura a media altura
h	Constante de Planck (J s)
\hbar	Constante de Dirac (J s)
h^+	Hueco
hcp	Empaquetamiento hexagonal compacto
$^1\text{H-NMR}$	Resonancia magnética nuclear de protón
ITO	Óxido de estaño dopado con indio
I	Intensidad de corriente (A)
IR	Infrarrojo
k	Constante de Boltzmann (J K^{-1})
\mathbf{k}	Vector de onda (rad m^{-1})
k_F	Valor de los vectores de onda en la superficie de Fermi (rad m^{-1})
k_x	Componente del vector de onda en el eje cartesiano x (rad m^{-1})
k_y	Componente del vector de onda en el eje cartesiano y (rad m^{-1})
k_z	Componente del vector de onda en el eje cartesiano z (rad m^{-1})
K_α	Línea de emisión para un electrón proveniente de la capa L y que ocupa un hueco de la capa K
L	Longitud de la arista del cubo (m)
LSPR	Resonancia de plasmón superficial localizada
M	Mol por litro

m_0	Masa del electrón en reposo (kg)
m_e	Masa efectiva del electrón (kg)
m_h	Masa efectiva del hueco (kg)
N	Número de electrones libres
N_A	Número de Avogadro (mol^{-1})
n_x	Número entero
n_y	Número entero
n_z	Número entero
ppm	Partes por millón
r	Radio del nanocrystal (m)
\mathbf{r}	Vector posición del electrón (m)
r_B	Radio de Bohr del excitón (m)
rpm	Revoluciones por minuto
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SERS	Dispersión Raman aumentada en superficies
SPR	Resonancia de plasmón superficial
T	Temperatura absoluta (K)
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TG-DTA	Análisis termogravimétrico y térmico diferencial
TMS	Tetrametilsilano
u.a.	Unidades arbitrarias
UV-Vis	Ultravioleta-visible
XRD	Difracción de rayos X
α	Coefficiente de absortividad (m^{-1}) Dimensionalidad de confinamiento
δ	Desplazamiento químico (ppm)

ΔE	Diferencia entre las energías de banda prohibida de un nanocristal y el material voluminoso de referencia (J)
ε	Constante dieléctrica del semiconductor (F m^{-1})
ε_0	Constante eléctrica universal (F m^{-1})
ε_{Rel}	Constante dieléctrica relativa
θ	Ángulo de difracción (grado sexagesimal)
λ	Longitud de onda del fotón (m)
μ	Potencial químico (J)
μ_0	Constante magnética universal (N A^{-2})
ν	Frecuencia de oscilación (s^{-1})
ψ	Función de onda del electrón
ψ_n	Función de onda de una onda estacionaria

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Plasmónica

Hace más de una década se acuñó el término “plasmónica” para una nueva tecnología enfocada en el desarrollo de dispositivos ópticos nanométricos. La plasmónica tiene como objetivo explotar las propiedades ópticas que presentan las estructuras metálicas, las cuales permiten el direccionamiento y manipulación de la luz a escala nanométrica [1]. Las propiedades ópticas únicas que presentan las nanopartículas metálicas se derivan de su capacidad de presentar excitaciones electrónicas colectivas inducidas por luz, estas excitaciones son conocidas como plasmones superficiales. La plasmónica ofrece la oportunidad de combinar el tamaño de la nanoelectrónica y la velocidad de la fotónica dieléctrica, lo cual puede permitir el desarrollo de dispositivos más rápidos y pequeños [2]. En la Figura 1 se muestra una comparación de la velocidad de operación y el tamaño de los dispositivos en función del tipo de tecnología utilizada en su diseño y fabricación.

La aplicación más difundida de las nanopartículas metálicas es la espectroscopía Raman aumentada en superficies (SERS) [3]. Esta técnica se basa en que las nanopartículas metálicas alteran la forma en la cual la luz es dispersada por una molécula, lo cual incrementa la intensidad de las señales en un espectro Raman.

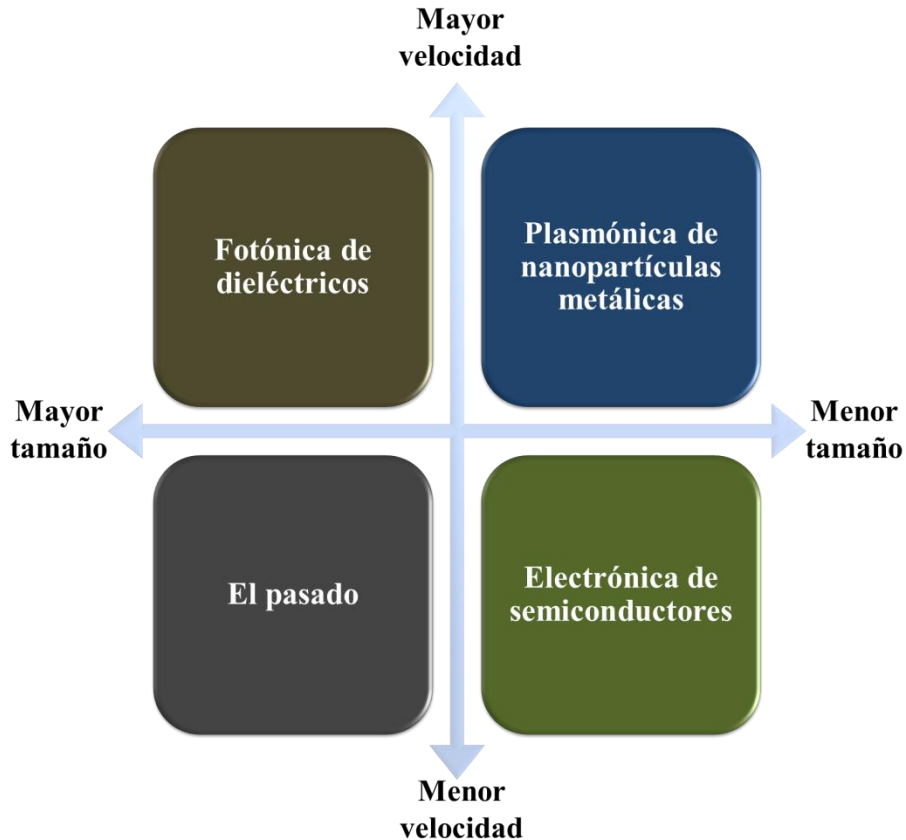


Figura 1. Dispositivos en función del tipo de tecnología utilizada en su diseño y fabricación.

Más recientemente han surgido nuevas tecnologías basadas en plasmónica, entre las cuales destacan el grabado magnético asistido térmicamente [4], tratamiento térmico para cáncer [5], crecimiento de nanoestructuras [6], chips de computadora [7] y fuentes nanométricas de luz coherente [8].

1.2 Nanotecnología

1.2.1 ¿Qué es la Nanotecnología?

La nanotecnología tiene sus inicios en la conferencia titulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”, pronunciada por el físico Richard Feynman el 29 de diciembre de

1959, quien durante su plática mencionó la posibilidad de manipular átomos, iones y moléculas de manera individual. Esta conferencia presentó un mundo de posibilidades que sirvieron como base a los científicos para el desarrollo de nuevas técnicas y procedimientos orientados hacia la manipulación, diseño, fabricación y aplicación de materiales a escala nanométrica.

No existe una definición oficial de nanotecnología. La mayoría de los grupos de investigación definen nanotecnología como el estudio y control de materia con dimensiones entre 1 y 100 nm [9]. Cuando la materia se encuentra en dicho rango de dimensiones experimenta cambios drásticos en sus propiedades físicas y químicas.

1.2.2 Nanomateriales

La disminución de las dimensiones de la materia origina pequeños cambios en sus propiedades; sin embargo, si limitamos por lo menos una de las dimensiones de un material a 100 nm provocaremos enormes cambios en sus propiedades físicas. Con base en lo anterior, los materiales pueden ser clasificados de acuerdo a la magnitud de sus dimensiones en: pozos cuánticos [10], hilos cuánticos [11] y puntos cuánticos [12].

La reducción de una dimensión a nivel nanométrico, manteniendo las otras dos dimensiones a nivel micrométrico o superior, origina un pozo cuántico. Si son dos las dimensiones que se reducen obtenemos un hilo cuántico. Finalmente, el caso extremo de la reducción de las tres dimensiones de un material a un nivel nanométrico nos conduce a la obtención de un punto cuántico. La Figura 2 muestra una representación de las tres clasificaciones de nanomateriales en comparación con un material no nanométrico.

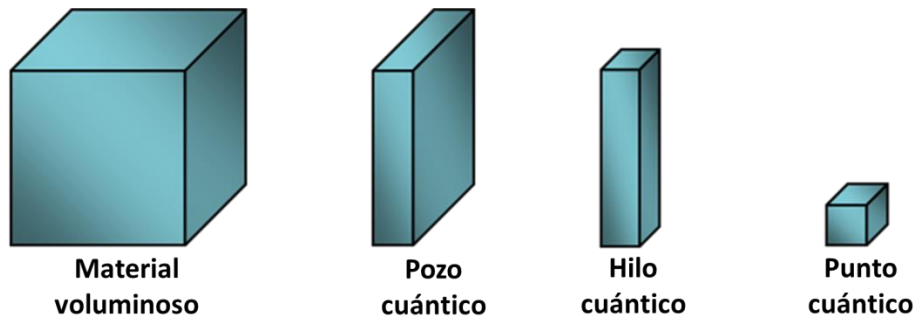


Figura 2. Tipos de nanomateriales en función de sus dimensiones.

Por otro lado, aquellas partículas con al menos una dimensión por debajo de 100 nm, son definidas como nanopartículas. Actualmente, los trabajos de investigación están enfocados en el control de la morfología de nanopartículas de distintos materiales para su futura aplicación.

1.2.3 Aplicaciones de la Nanotecnología

Los nanomateriales han sido aplicados en la producción de bienes consumibles, procesos de operación y servicios. En las últimas décadas hemos sido testigos de un gran desarrollo en el campo de la nanotecnología; sin embargo, los nanomateriales han sido utilizados desde hace miles de años por los seres humanos.

A continuación se mencionan algunos ejemplos de la aplicación de la tecnología en el pasado. El pigmento azul maya [13] está formado por moléculas de un pigmento orgánico ocluidas en las cavidades nanométricas de algunas arcillas. Los vitrales de la catedral *Saint-Gatien* de Tours, Francia, contienen nanopartículas de CuO, las cuales son las causantes de su color rojo característico [14]. Por otro lado, se ha demostrado la presencia de fullerenos y nanotubos de carbono en las legendarias espadas de Damasco

[15], los investigadores atribuyen a los nanotubos de carbono la elevada dureza y gran filo que las caracterizan.

En la actualidad la nanotecnología nos ha permitido realizar grandes aportaciones dentro de los campos de la medicina [16], biocombustibles [17], energías renovables [18], ciencia medioambiental [19], biotecnología [20], óptica no lineal [21], electrónica [22], entre otros.

En el mercado mundial actual existen más de 1,600 productos de uso común en cuya composición se encuentran nanopartículas o fueron procesados mediante un proceso basado en nanotecnología [23]. La Figura 3 muestra el crecimiento de la cantidad de productos basados en nanotecnología a partir del año 2005.

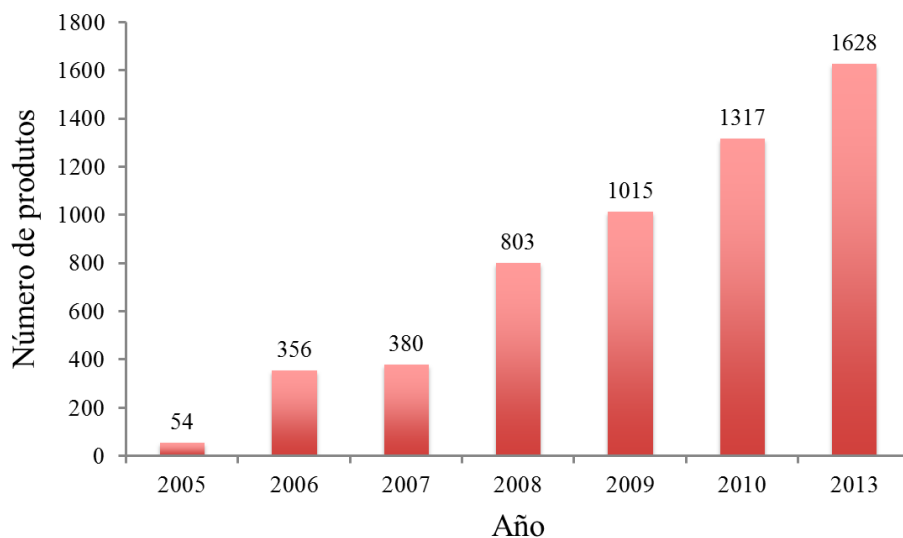


Figura 3. Número de productos basados en nanotecnología por año.

Los productos nanotecnológicos se encuentran distribuidos en las siguientes áreas: salud y cuidado personal, casa y jardín, automotriz, comida y bebidas, recubrimientos, electrónica y computación, electrodomésticos y artículos para niños. El área de salud y

cuidado personal cuenta con el mayor número de productos con casi 800. La Figura 4 muestra la distribución por áreas de los productos basados en nanotecnología en el mercado mundial actual.

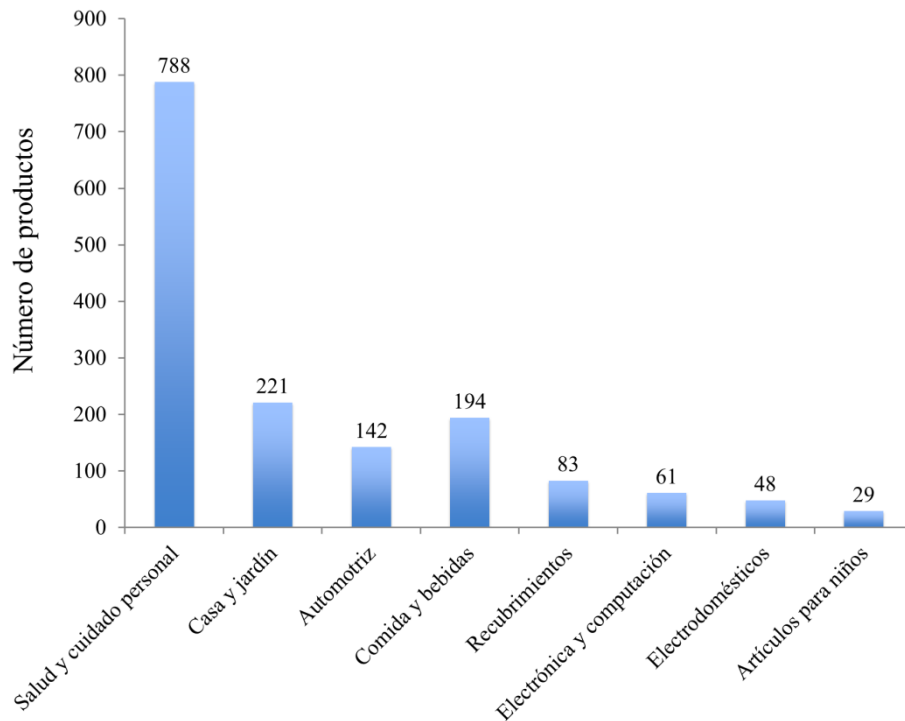


Figura 4. Distribución de los productos basados en nanotecnología por sector hasta el año 2013.

1.3 Materiales Semiconductores

1.3.1 Conductividad Eléctrica en los Materiales

La conductividad eléctrica en los materiales está relacionada con las movilidades iónica y electrónica en sus estructuras cristalinas o amorfas. Los conductores iónicos son los materiales base para la fabricación de sensores de gases, electrolitos sólidos y baterías de estado sólido.

Con base en su conductividad eléctrica, los materiales son clasificados en tres grupos: conductores, aislantes y semiconductores. La diferencia entre estos materiales está en la magnitud de la barrera energética, existente entre la banda de valencia y la banda de conducción, de cada uno de ellos.

Para un semiconductor, la barrera energética es lo suficientemente grande para que el proceso no se realice de manera espontánea; sin embargo, bajo la aplicación de un estímulo energético, este proceso puede llevarse a cabo. La barrera energética entre la banda de conducción y la banda de valencia se conoce como energía de banda prohibida, E_g ; la cual varía de un material a otro [24]. La Figura 5 muestra una representación esquemática de las bandas presentes en los materiales.

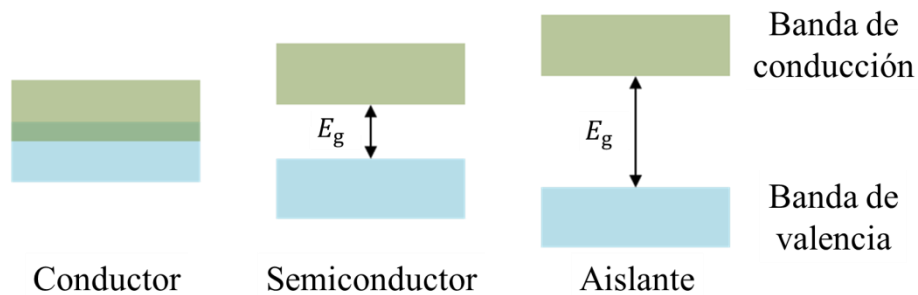


Figura 5. Representación esquemática de la estructura de bandas para los materiales.

1.3.2 Propiedades de los Semiconductores

Los materiales que poseen una energía de banda prohibida entre 0.01 y 3.00 eV se conocen como semiconductores. En estos materiales, todos los electrones se encuentran en la banda de valencia y ninguno en la banda de conducción [25]. Debido al pequeño valor de la energía de banda prohibida, una cantidad considerada de electrones se pueden excitar térmicamente desde la banda de valencia hacia la banda de conducción,

esta excitación también puede ocurrir al aplicar una diferencia de potencial al material, lo cual origina una corriente eléctrica de intensidad moderada.

En un semiconductor existen portadores de carga positivos y negativos. Cuando un electrón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción produce un hueco en la primera, el cual actúa como carga positiva; posteriormente, un electrón cercano puede transmitirse hacia el hueco y llenarlo originando uno nuevo, de tal modo que el hueco se desplaza a través del semiconductor [26].

Entre los semiconductores más utilizados se encuentran algunos elementos como el silicio, germanio y estaño; y algunos compuestos como GaAs, GaP, InP, ZnS, ZnSe, CdTe, CdSe y CdS [25]. Cabe resaltar que, además de los semiconductores de origen inorgánico, también podemos encontrar semiconductores orgánicos [27].

La principal aplicación de los materiales semiconductores se encuentra en el perfeccionamiento de componentes electrónicos; sin embargo, existen otras aplicaciones como el desarrollo de sensores, fotocatalizadores, celdas solares, entre otras.

1.3.3 Nanopartículas Semiconductoras

Cada semiconductor posee un valor de energía de banda prohibida, el cual depende de la naturaleza del material; sin embargo, con el desarrollo de la nanotecnología se determinó que este valor depende del tamaño del cristal del material analizado. Se observó que los nanocristales presentan fenómenos de confinamiento cuántico, es decir, los electrones se encuentran confinados en un espacio muy reducido, lo cual aumenta sus interacciones. Por lo tanto, la energía necesaria para llevar a un electrón desde la

banda de valencia hacia la banda de conducción se incrementa al disminuir el tamaño del nanocristal [28].

Con base en lo anterior, se han desarrollado mejores materiales semiconductores ampliando el intervalo energético necesario para su excitación. Asimismo, se han desarrollado sistemas de un semiconductor recubierto por otro semiconductor diferente, lo cual origina una sinergia entre las propiedades de ambos materiales [29].

Además del aumento de la energía de banda prohibida, un tamaño nanométrico de cristal incrementa la eficiencia de los procesos de conducción y en el caso de los catalizadores el área superficial llega hasta valores de cientos de metros cuadrados por gramo de material [30].

En los últimos años se han desarrollado nuevas nanoestructuras con morfologías que permiten optimizar los procesos fotoelectrónicos. Algunas de estas morfologías incluyen nanoanillos, nanohélices, nanoflores, nanolistones, entre otras menos comunes [31].

Los reportes de nanopartículas semiconductoras sugieren posibles aplicaciones dentro de sistemas biológicos [32], procesos fotocatalíticos [33], fabricación de cristales fotónicos [34] y celdas fotoelectroquímicas [35].

1.4 Sulfuro de Cadmio

1.4.1 Semiconductores II-VI

Los semiconductores más utilizados en el diseño y fabricación de dispositivos optoelectrónicos son los semiconductores II-VI, ya que los puntos cuánticos de estos

compuestos se excitan con radiación electromagnética correspondiente a las regiones del espectro ultravioleta y visible [36].

Los semiconductores II-VI están constituidos por zinc (por ejemplo ZnO, ZnS, ZnSe y ZnTe), cadmio (por ejemplo CdS, CdSe y CdTe), mercurio (por ejemplo HgS, HgSe y HgTe), entre otros elementos de transición en estado de oxidación M^{2+} , o un elemento alcalinotérreo (grupo 2 de la tabla periódica) como catión; y un elemento calcógeno (grupo 16 de la tabla periódica) como anión con carga M^{2-} , es decir, en su forma de calcogenuro [37].

1.4.2 Confinamiento Cuántico en el Sulfuro de Cadmio

Entre los semiconductores II-VI, el sulfuro de cadmio se distingue por su aplicación en el diseño de dispositivos optoelectrónicos. La preferencia de este semiconductor sobre otros se debe a que las nanopartículas de sulfuro de cadmio presentan un marcado efecto de confinamiento cuántico cuando su radio es menor que el radio efectivo de Bohr para dicho material [38].

El radio efectivo de Bohr reportado para el sulfuro de cadmio es 2.9 nm [39], cuando el tamaño de cristal del sulfuro de cadmio es comparable con dicho valor se presenta un confinamiento cuántico del par electrón-hueco, también llamado excitón. Además del efecto del tamaño del cristal, el excitón presenta efectos de confinamiento cuántico debido a la morfología del mismo [40].

El valor del radio de Bohr del excitón es equivalente a la suma de los radios de la órbita de mayor probabilidad de localización del electrón y del hueco [41]. La Figura 5

muestra una representación esquemática de un electrón, e^- , y un hueco, h^+ , separados por el radio de Bohr, r_B .

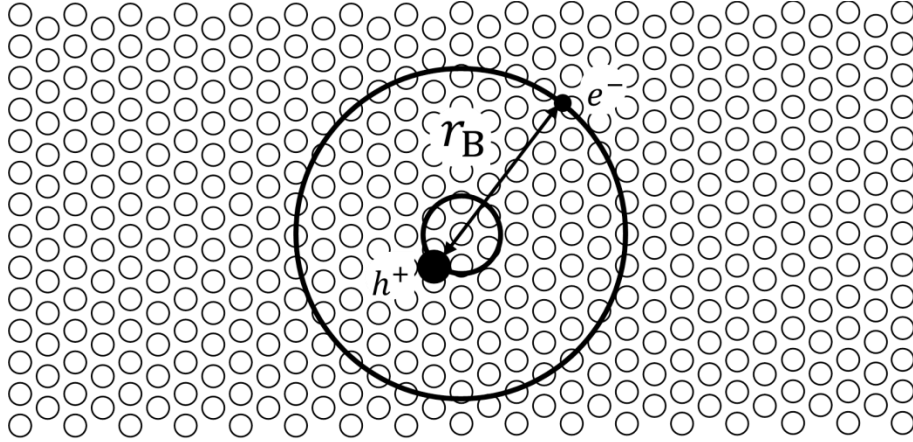


Figura 6. Representación esquemática de un electrón y un hueco separados por el radio de Bohr del excitón.

Al disminuir el tamaño del cristal, el confinamiento cuántico provoca un incremento de la energía de banda prohibida. El excitón formado en un material semiconductor se comporta de manera similar a un átomo de hidrógeno; excepto que un hueco, y no un protón, forma el núcleo.

Para describir el átomo de hidrógeno, se utilizan las soluciones de la ecuación de onda de Schrödinger, con la cual se determina la distribución espacial probabilística del electrón respecto al protón. La masa efectiva de un hueco es mucho menor que la masa de un protón, lo cual afecta las soluciones de la ecuación de Schrödinger. Si m_e y m_h son las masas efectivas del electrón y del hueco, respectivamente; el radio de Bohr del excitón, r_B , puede calcularse de la siguiente manera:

$$r_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (1)$$

donde ϵ , \hbar y e son la constante dieléctrica del semiconductor, la constante reducida de Planck y la carga eléctrica del electrón, respectivamente [42].

Este modelo matemático se deriva de la teoría de Mott-Wannier para el excitón (semiconductores inorgánicos), esta teoría se fundamenta en que la distancia entre el electrón y el hueco es superior a la longitud de los parámetros de la celda unitaria [43].

Si el radio de un nanocrystal de sulfuro de cadmio se aproxima a su radio de Bohr, la movilidad de los electrones y los huecos se confina cuánticamente. Además de incrementar la energía de transición excitónica, se presenta un efecto hipsocrómico (corrimiento hacia el azul) en el borde de absorción (sección ascendente del espectro) en espectrofotometría [44].

1.4.3 Formas Polimórficas del Sulfuro de Cadmio

El sulfuro de cadmio es un sólido iónico por lo que su estructura cristalina no está restringida por enlaces dirigidos como en los sólidos covalentes. Este semiconductor puede cristalizar en dos formas polimórficas: blenda y wurtzita de cadmio [45]. En ambos casos el número de coordinación es 4, tanto para cationes como para aniones. La Figura 7 muestra las estructuras de los dos polimorfos.

El sulfuro de cadmio blenda, análogo al sulfuro de zinc esfalerita, corresponde a un empaquetamiento cúbico compacto (*ccp*) con grupo espacial $F\bar{4}3m$ y su parámetro de red es $a = 5.825 \text{ \AA}$. En esta estructura, los aniones se encuentran formando un sistema de tipo cúbico centrado en las caras (FCC) en el que los cationes ocupan la mitad de los huecos tetraédricos.

El sulfuro de cadmio wurtzita, análogo al sulfuro de zinc wurtzita, corresponde a un empaquetamiento hexagonal compacto (*hcp*) con un grupo puntual $P6_3mc$ y sus parámetros de red son $a = 4.1367 \text{ \AA}$ y $c = 6.7161 \text{ \AA}$. En esta estructura, los aniones se encuentran formando un sistema hexagonal en el que los cationes ocupan la mitad de los huecos tetraédricos.

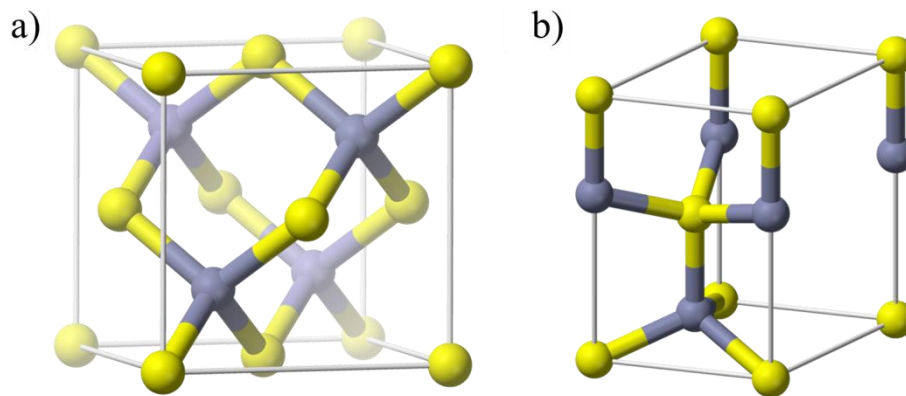


Figura 7. Celdas unitarias de las redes cristalinas de los polimorfos del sulfuro de cadmio: a) blenda y b) wurtzita de cadmio.

1.4.4 Puntos Cuánticos de Sulfuro de Cadmio

La síntesis de nanopartículas y puntos cuánticos de sulfuro de cadmio puede llevarse a cabo mediante diversos métodos tanto físicos como químicos. De manera general, los métodos físicos requieren de equipos que realizan procesos de alta energía (láser, haz de electrones, arco eléctrico, entre otros), los cuales son de costo elevado; contrariamente, los procesos químicos requieren menor inversión, pero el control sobre la morfología, pureza y tamaño de partícula es menor con respecto a los métodos físicos [46].

Respecto a los métodos químicos para sintetizar nanopartículas de sulfuro de cadmio podemos mencionar la técnica de sol-gel [47-49], la síntesis bajo altas temperaturas y

presiones (*solvothermal*) [50-52], la síntesis vía microondas [53-55], la biosíntesis [56-58] y el método de micelas inversas [59-61]. El uso de microondas para la síntesis de puntos cuánticos de semiconductores ofrece como ventajas un tiempo de reacción corto y el uso de precursores sencillos [62]. La síntesis de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio asistida por microondas tiene su fundamento en el incremento uniforme de la temperatura en todos los puntos del sistema reaccionante, el cual es originado por la absorción de las microondas por las moléculas del disolvente.

1.4.5 Películas Delgadas de Sulfuro de Cadmio

Dependiendo de la aplicación puede ser necesario realizar un depósito del material semiconductor sobre algún sustrato, obteniendo así una película delgada, con la finalidad de aprovechar al máximo las propiedades ópticas y eléctricas del material; tal es el caso de los dispositivos optoelectrónicos [63] y fotocatalizadores [64].

Han sido reportadas distintas técnicas para la obtención de depósitos y películas delgadas de sulfuro de cadmio, las cuales se pueden clasificar en dos grupos: llevadas a cabo en fase gas y llevadas a cabo en fase líquida. Dentro del primer grupo de técnicas podemos mencionar la deposición química en fase vapor (CVD) [65-67], la evaporación térmica [68-70] y la pulverización catódica (*sputtering*) [71-73]; estas técnicas ofrecen un buen control en la homogeneidad del depósito y el tamaño de partícula depositada; sin embargo, se requiere del uso de gases inertes y tratamientos a temperaturas muy elevadas (500-1000 °C), lo cual incrementa el costo de operación. Por otro lado, dentro del segundo grupo de técnicas podemos mencionar la deposición electroquímica [74], la deposición por baño químico (CBD) [75-77], el recubrimiento por giro (*spin-coating*)

[78], el recubrimiento por inmersión (*dip-coating*) [79] y la deposición electroforética (EPD) [80, 81]. Las películas delgadas obtenidas mediante CBD son uniformes y requieren de equipo sencillo para su fabricación; normalmente, estas películas delgadas son tratadas térmicamente con la finalidad de incrementar el tamaño de sus granos y así mejorar su cristalinidad.

1.5 Materiales Metálicos

1.5.1 Enlace Metálico

Un sólido metálico se representa como un cristal de cationes envuelto por una nube constituida por los electrones de valencia. En un átomo metálico, los electrones de valencia tienen la capacidad de moverse libremente dentro de la estructura del sólido cristalino, lo que origina las propiedades eléctricas y térmicas características para un metal [82].

El comportamiento de los electrones en un metal puede ser descrito mediante dos modelos. Por un lado, el modelo clásico de Drude-Lorentz fue desarrollado en el año 1900, el cual aplica la estadística de Maxwell-Boltzmann. Por otro lado, el modelo cuántico de Sommerfeld aplica la estadística de Fermi-Dirac [82].

El modelo de Drude-Lorentz asume que el electrón es una partícula clásica que colisiona de manera aleatoria con los cationes de la red cristalina, tal como se representa de manera esquemática en la Figura 8.

Las interacciones electrón-electrón y electrón-cación son omitidas en el modelo de Drude-Lorentz. La aproximación del electrón independiente desprecia las interacciones

presentes en las colisiones de entre dos electrones. De manera similar, la aproximación del electrón libre considera inexistentes las interacciones presentes en las colisiones entre un electrón y un catión.

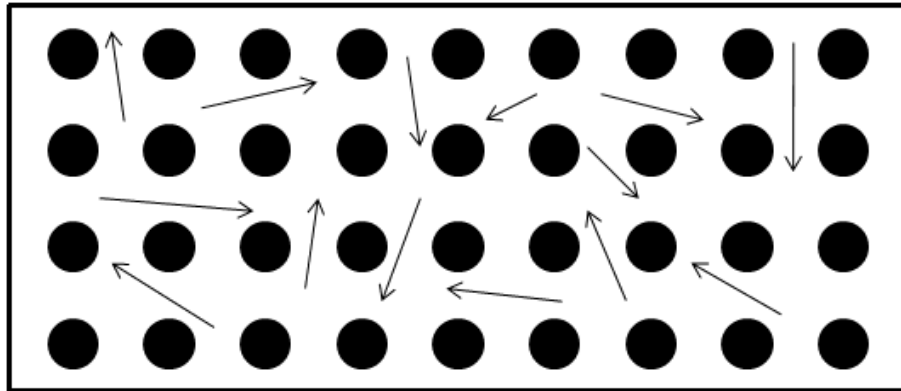


Figura 8. Representación esquemática del modelo clásico de Drude-Lorentz para un sólido metálico.

El modelo de Drude-Lorentz explica satisfactoriamente las siguientes propiedades de los metales: corriente continua, corriente alterna, efecto Hall y conductividad térmica. Sin embargo, este modelo clásico no explica las diferencias entre las capacidades caloríficas de los metales en comparación con los materiales aislantes. Además, el modelo no predice la existencia de portadores de carga positivos.

Por otro lado, el modelo de Sommerfeld considera que los electrones tienen movilidad como si formaran un gas. La construcción de un modelo cuántico para el estado metálico requiere de tres componentes: los estados electrónicos, la distribución estadística de cómo estos estados son ocupados y el efecto amortiguador originado por los electrones que son dispersados [82].

Si consideramos que un gas de electrones se encuentra encerrado en una caja de tres dimensiones y todos los electrones se encuentran sometidos a un mismo potencial constante, al cual podemos asignarle un valor igual cero, este sistema puede ser descrito mediante la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. La función de onda en dependencia de la posición del electrón, $\psi(\mathbf{r})$, está relacionada con la distribución espacial probabilística del electrón [83].

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo relacionada con un sistema cuántico tridimensional, representada en coordenadas cartesianas, se expresa como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (2)$$

donde \hbar , m_0 y E son la constante de Dirac, la masa del electrón en reposo y la energía del mismo, respectivamente.

La mayoría de los sistemas cristalinos metálicos son cúbicos, por lo que podemos asumir que los electrones se encuentran confinados dentro de un cubo de arista L . Con base en lo anterior, obtenemos la siguiente solución para la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, la cual corresponde a una función de onda de una onda estacionaria, ψ_n , de amplitud A :

$$\psi_n(\mathbf{r}) = A \operatorname{sen} \left(\frac{\pi n_x x}{L} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{\pi n_y y}{L} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{\pi n_z z}{L} \right) \quad (3)$$

donde n_x , n_y y n_z son números enteros.

La celda cúbica que representa la red cristalina de un metal se repite a lo largo de los ejes x , y y z con un período igual a L . Por consecuencia, las funciones de onda que describen al gas de electrones de un metal deben satisfacer las siguientes condiciones de contorno periódicas:

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z) \quad (4)$$

$$\psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z) \quad (5)$$

$$\psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z) \quad (6)$$

Las funciones de onda que satisfacen tanto la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema tridimensional, como las ecuaciones de las condiciones de contorno periódicas, son descritas por la siguiente ecuación que corresponde a una onda plana móvil:

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (7)$$

donde \mathbf{k} es el vector de onda.

Sustituyendo esta última ecuación en la ecuación 2 obtenemos la energía $E_{\mathbf{k}}$ del orbital con vector de onda \mathbf{k} :

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m_0} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (8)$$

donde k_x , k_y y k_z son las componentes del vector de onda correspondientes a cada uno de los ejes del sistema cartesiano.

Si consideramos un sistema de N electrones libres en su estado basal, los orbitales que se encuentran ocupados llenan una esfera de radio k_F , tal y como se representa en la Figura 9. La expresión para el vector de onda k_F en función de sus componentes es la siguiente:

$$k_F = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} \quad (9)$$

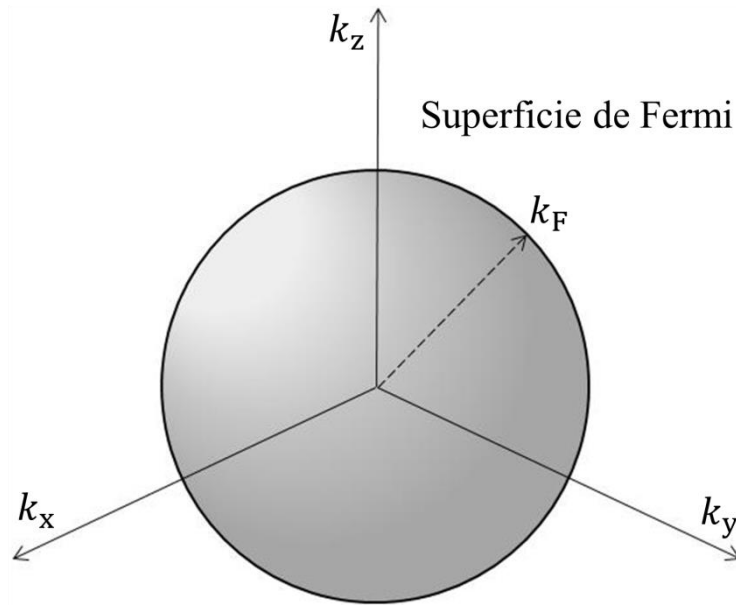


Figura 9. Representación esquemática de la superficie de Fermi.

La energía en la superficie de Fermi, la cual es conocida como energía de Fermi E_F , es equivalente a la energía de un electrón que posee un vector de onda con valor k_F [82]. Al sustituir la ecuación 9 en la 8 se obtiene la siguiente expresión, la cual describe la relación existente entre la energía de Fermi y el radio de la superficie de Fermi.

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_0} k_F^2 \quad (10)$$

El potencial químico μ de un metal está relacionado con la energía de Fermi del gas de electrones libres, la dimensionalidad α del espacio donde se encuentran confinados los electrones y la temperatura T a la que se encuentra el metal [84], como lo expresa la siguiente ecuación (válida para $\alpha > 2$):

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{(\alpha - 2)\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F}\right)^2 - \frac{(\alpha - 2)(\alpha - 6)(\alpha - 9)\pi^4}{1440} \left(\frac{kT}{E_F}\right)^4 + \dots \right] \quad (11)$$

donde k es la constante de Boltzmann.

Específicamente, para un gas de electrones libres confinados dentro de un espacio tridimensional ($\alpha = 3$), la ecuación anterior se transforma en la siguiente expresión:

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F}\right)^2 - \frac{\pi^4}{80} \left(\frac{kT}{E_F}\right)^4 + \dots \right] \quad (12)$$

Con base en la ecuación anterior, se concluye que a la temperatura absoluta, $T = 0$ K, el potencial químico es igual a la energía de Fermi:






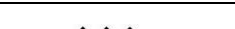
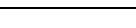
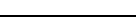
$$\mu = E_F \quad (13)$$

1.5.2 ¿Qué es un Plasmón?

Existen siete excitaciones fundamentales en los sólidos, cuyos nombres y orígenes conceptuales fueron objeto de estudio de Walker y Slack [85]. En la Tabla I se muestran los siete tipos de excitaciones que pueden presentarse en los sólidos.

Tabla I

Excitaciones elementales presentes en los sólidos

Signo	Nombre	Campo
	Electrón	
	Fotón	Onda electromagnética
	Fonón	Onda elástica
	Plasmón	Onda electrónica colectiva
	Magnón	Onda de magnetización
	Polarón	Electrón + deformación elástica
	Excitón	Onda de polarización

Un plasma está definido como un sistema con concentraciones iguales de cargas positivas y negativas, siendo al menos un tipo de ellas cargas móviles [86]. En un sólido metálico, las cargas negativas de los electrones de conducción se encuentran equilibradas por las cargas positivas de los cationes en la red cristalina. Por lo tanto, los electrones libres, en conjunto con la red tridimensional de cationes que los confina cuánticamente, se comportan como un plasma.

La oscilación del plasma de un metal es equivalente a la excitación longitudinal colectiva del gas de electrones libres. Con base en lo anterior, podemos definir un plasmón como un cuanto de oscilación del plasma de un metal. En la Figura 10 se muestra la representación esquemática de la oscilación coherente y colectiva de los electrones libres de una esfera metálica.

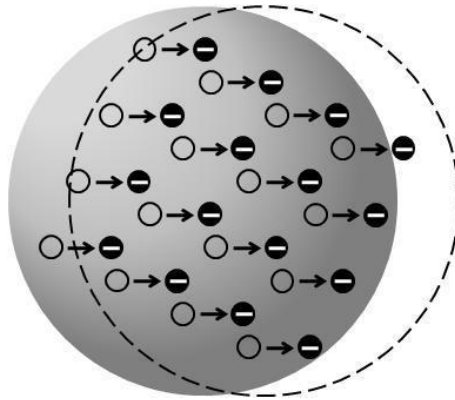


Figura 10. Oscilación coherente y colectiva de los electrones libres de una esfera metálica conocida como plasmón.

Un plasmón puede ser excitado al reflejar un electrón o un fotón en la superficie de un metal o una película metálica [82]. En la Figura 11 se representa la formación de un plasmón por la dispersión inelástica de un electrón en una película metálica.

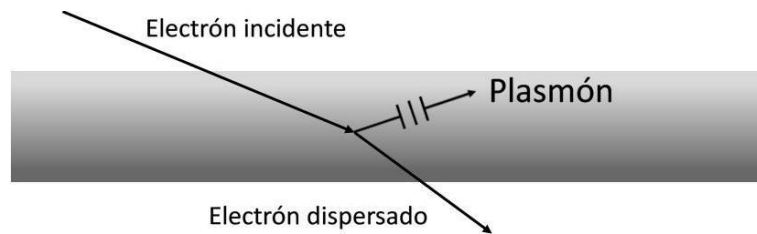


Figura 11. Formación de un plasmón por la dispersión inelástica de un electrón en una película metálica.

1.5.3 Resonancia Superficial de Plasmón Localizada

El fenómeno de resonancia corresponde a una condición de equivalencia entre la frecuencia y el vector de onda de dos ondas. Se considera que un plasmón entra en resonancia cuando interacciona con un fotón para formar un plasmón-polaritón. Un polaritón se define como un cuanto del campo de ondas transversales de excitación del material-fotón. Consecuentemente, la interacción de un fonón, un excitón o un plasmón

con un fotón produce un fonón-polaritón, un excitón-polaritón o un plasmón-polaritón, respectivamente.

La oscilación colectiva de los electrones libres de un metal por efecto de un fotón es conocida como resonancia de plasmón en volumen. De manera similar, la oscilación coherente de electrones que se encuentran en la interfase entre un metal y otro material se denomina plasmón superficial [87]. La Figura 12 muestra las diferencias entre un plasmón en volumen y un plasmón superficial.

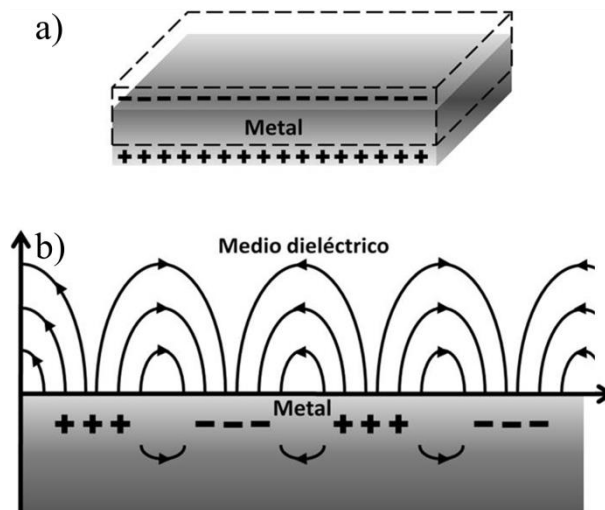


Figura 12. a) Plasmón en volumen y b) plasmón superficial para una película metálica en un medio dieléctrico.

Por lo tanto, si un plasmón superficial interactúa con un fotón forma un plasmón-polaritón superficial, lo que produce una excitación denominada resonancia de plasmón superficial (SPR). Para el caso de una película metálica, el plasmón-polaritón superficial es una onda electromagnética que se propaga de manera paralela al límite del metal con el medio dieléctrico [88].

Si consideramos una nanopartícula metálica, la onda electromagnética de la SPR no puede propagarse debido a que se encuentra confinada en la primera zona de Brillouin del cristal; es decir, la celda de Wigner-Seitz. Por lo tanto, la SPR en una nanopartícula metálica se encuentra localizada en un espacio definido y por ello se le conoce como resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR) [89]. En la Figura 13 se representa la LSPR asociada a una nanoesfera metálica bajo el campo eléctrico de una onda electromagnética.

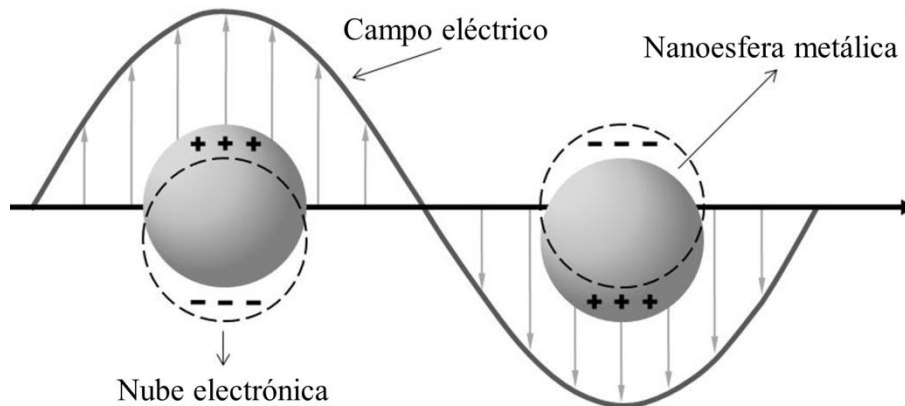


Figura 13. Representación esquemática de la resonancia de plasmón superficial localizada correspondiente al desplazamiento de la nube electrónica de una nanoesfera metálica.

1.6 Metales Nobles: Plata y Oro

1.6.1 Propiedades de los Metales Nobles

Los elementos que podemos considerar metales nobles son: plata, oro, paladio, platino, rodio, iridio, rutenio y osmio. Estos metales presentan potenciales de reducción positivos (utilizando como referencia el par H^+/H_2), densidades elevadas, altos puntos de fusión, conductividades eléctricas y térmicas elevadas y propiedades catalíticas. La

plata, el oro, el paladio y el platino son suaves y dúctiles. La resistencia a la corrosión frente a diferentes agentes disminuye en el siguiente orden: Ir > Ru > Rh > Os > Au > Pt > Pd > Ag [90]. La LSPR, asociada a nanoestructuras de metales nobles, origina bandas de absorción espectroscópicas intensas y bien definidas en la región visible del espectro electromagnético. Las nanopartículas de plata y oro son las más utilizadas en el diseño de dispositivos plasmónicos.

1.6.2 Estructuras Cristalinas de la Plata y el Oro

Las estructuras cristalinas de la plata y el oro corresponden a un sistema *ccp* con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y sus parámetros de red son $a = 4.0862 \text{ \AA}$ y $a = 4.0786 \text{ \AA}$, respectivamente. En esta estructura, los átomos metálicos se encuentran formando un sistema de tipo FCC. La Figura 14 muestra la distribución de los átomos en una red cristalina FCC y sus principales planos cristalográficos. Los planos (100), (110) y (111) en el oro y la plata presentan distintas propiedades físicas y químicas, las cuales afectan su crecimiento y propiedades catalíticas.

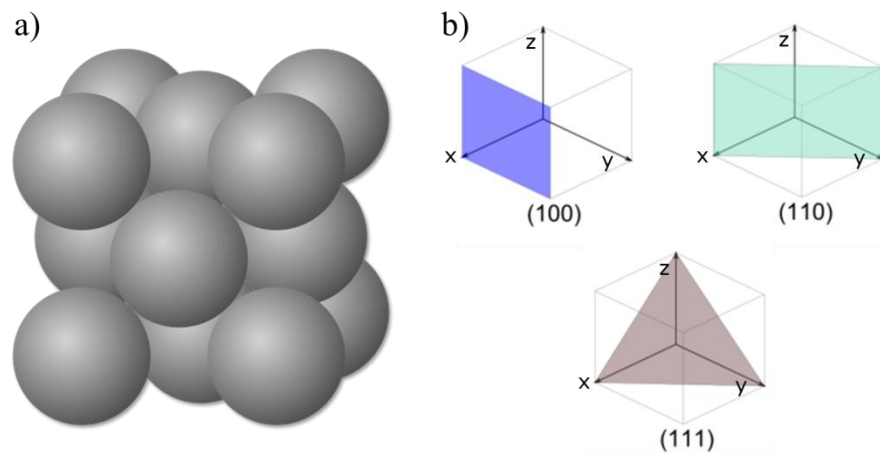


Figura 14. a) Distribución de los átomos en una red cristalina FCC y b) sus principales planos cristalográficos.

1.6.3 Síntesis de Nanopartículas de Plata

La síntesis de nanopartículas de plata puede llevarse a cabo mediante diversos métodos dentro de los que se encuentran: la síntesis electroquímica [91], la reducción química [92], la litografía por haz de electrones [93] y litografía por nanoesferas [94]. La síntesis de nanopartículas metálicas por reducción química ofrece un mayor control morfológico al utilizar agentes estabilizantes que permiten una posterior transformación morfológica de las nanopartículas [95, 96]. Utilizando estos métodos de síntesis, se han obtenido nanopartículas de plata con diversas morfologías tales como: nanoalambres [97-99], nanoflores [100], nanodecaedros [101], nanocubos [102, 103], nanodiscos [104], nanoplatos triangulares [105-107] y hexagonales [108], nanoestrellas [109] y nanopartículas huecas [110].

1.6.4 Síntesis de Nanopartículas de Oro

De manera similar, las nanopartículas de oro pueden ser sintetizadas mediante síntesis electroquímica [111], reducción química [112], litografía por haz de electrones [113] y litografía por nanoesferas [114], entre otros procedimientos. Asimismo, estos métodos de fabricación nos permiten la obtención de nanopartículas de oro con diversas morfologías dentro de las que se encuentran: nanoflores [115], nanocubos [116], nanobarras [117-119], nanoestrellas [120, 121], nanocinturones y nanopeines [122], nanoestructuras bipiramidales hexagonales [123], nanomarcos cúbicos [124], nanoplatos triangulares [125] y nanodecaedros [126].

1.7 Interacciones Excitón-Plasmón

El acoplamiento entre el excitón de un punto cuántico o película delgada de un semiconductor con la LSPR de una nanopartícula metálica modifica la intensidad de la luminiscencia del material semiconductor, incrementándola o, incluso, extinguiéndola [127]. Además, la presencia o ausencia de una barrera dieléctrica entre los materiales modifica las propiedades ópticas de la nanoestructura híbrida [128]. Estos sistemas pueden ser utilizados en el diseño y fabricación de dispositivos fotoelectroquímicos y sensores químicos y biológicos [129].

Las interacciones excitón-plasmón permiten el control de las propiedades de emisión y de absorción de un material semiconductor, la generación de nuevas excitaciones y el incremento de sus propiedades ópticas no lineales. Además, el acoplamiento entre el excitón y el plasmón puede presentarse en un régimen débil o fuerte, en el primero de ellos existe una interacción sin perturbación entre los sistemas y en el segundo la interacción es tan fuerte que se modifican los niveles energéticos vinculados al excitón y al plasmón, lo cual modifica las longitudes de onda de la LSPR del metal y del borde de absorción del semiconductor [128].

Una de los principales métodos para acoplar una nanopartícula semiconductor y una metálica es utilizar moléculas de un ditiol alifático como separador [130]; sin embargo, las posibles conformaciones que puede adoptar la molécula provocan que la longitud entre las nanopartículas sea variable con respecto a la temperatura de medición. Por otro lado, también han sido probados separadores de naturaleza inorgánica [131] y de origen biológico [132].

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

En el presente capítulo se abordan los principales trabajos que sirvieron como base para el diseño y desarrollo de la presente investigación.

Durante los últimos años se han realizado numerosas investigaciones referentes al desarrollo de nuevos métodos de síntesis de nanopartículas de plata. El objetivo principal de estas rutas sintéticas es el control de la morfología de los nanocristales mediante un crecimiento preferencial.

La fotoconversión de nanoesferas de plata a nanoplatos triangulares fue reportada, por primera vez, por Mirkin y col. [133] en 2001. Los autores determinaron mediante aproximación de dipolos discretos que la anisotropía de los nanoplatos triangulares les permite presentar cuatro modos de resonancia de plasmón, en los espectros de absorción de radiación electromagnética, dentro del rango del visible y sus alrededores. La obtención de nanopartículas de plata con morfologías anisotrópicas abrió la posibilidad de modificar la longitud de onda a la cual se presenta el fenómeno de resonancia de plasmón. Los nanoplatos triangulares de plata obtenidos mediante fotoconversión son inestables y son propensos a transformarse en nanoplatos hexagonales, tal y como lo reportaron Xu y col. en 2007 [108].

En 2008, Mirkin y col. [134] determinaron que el mecanismo de fotoconversión de nanoesferas a nanoplatos triangulares de plata se lleva a cabo mediante ciclos de óxido-reducción en la superficie de la nanopartícula. Los iones plata(I) son reducidos por los iones citrato y los átomos de plata son oxidados por el oxígeno disuelto en el agua.

En 2010, Scaiano y col. [135] reportaron la fotoconversión de nanoesferas utilizando diodos emisores de luz de diferentes longitudes de onda. El tamaño, la morfología y las propiedades ópticas de las nanopartículas obtenidas dependen de la longitud de onda utilizada durante la fotoconversión.

En 2010, Xia y col. [136] reportaron el uso de iones citrato y polivinilpirrolidona como agentes estabilizantes para la obtención de nanopartículas de plata con diferentes morfologías, dentro de las que se incluyen nanooctaedros. El desarrollo de estas nuevas morfologías permite la obtención de nanopartículas de plata con múltiples modos de resonancia de plasmón.

El rol de los iones citrato y de la polivinilpirrolidona en el crecimiento de nanopartículas de plata con diferentes morfologías fue explicado por Xia y col. [137] en 2012. Los iones citrato se adsorben preferentemente sobre los planos (111) de la plata, mientras que la polivinilpirrolidona se adsorbe de manera preferencial sobre los planos (110). Encontraron que el uso de iones citrato conduce a la obtención de nanocubo-octaedros y nanooctaedros; mientras que al utilizar polivinilpirrolidona se obtuvieron nanocubos de distintos tamaños.

Por otro lado, el control de un crecimiento dirigido de nanocristales de oro es más complicado que el de nanocristales de plata, ya que la mayoría de las morfologías de

plata se preparan mediante un proceso sencillo de óxido-reducción en presencia de agentes surfactantes. Además, uno de los principales retos respecto a nanopartículas de oro es el control de la dispersidad de tamaños de nanoesferas.

La síntesis de nanopartículas de oro mediante la reducción de HAuCl_4 utilizando iones citrato ha sido ampliamente estudiada. Particularmente en 2012, Jang y col. [138] publicaron en un estudio sobre el efecto de un baño ultrasónico durante la síntesis. La energía ultrasónica permite la obtención de nanopartículas de oro de morfología esférica con un alto grado de monodispersidad, sin la necesidad de un calentamiento o agitación adicionales.

La síntesis de nanopartículas metálicas utilizando extractos de plantas permite prescindir del NaBH_4 como agente reductor. En 2013, Banerjee y col. [139] presentaron un artículo de revisión referente a la reducción de iones metálicos mediante extractos de plantas. Los autores mencionan que las biomoléculas presentes en dichos extractos son capaces de reducir los iones metálicos. La formación de las nanopartículas metálicas se atribuye principalmente a los flavonoides presentes en las plantas.

La síntesis de nanopartículas de sulfuro de cadmio requiere de estabilizantes que disminuyan su aglomeración en dispersión acuosa. Los principales métodos de síntesis de sulfuros incluyen la precipitación de los iones cadmio mediante iones sulfuro que se forman a partir de la descomposición térmica de una molécula orgánica sulfurada. El calentamiento tradicional conduce a una descomposición no uniforme dentro del sistema reaccionante lo que origina una polidispersidad. El calentamiento mediante microondas

permite que la descomposición sea uniforme, lo que mejora la dispersión de tamaños de los nanocristales sintetizados.

En 2007, Mallik y col. [53] reportaron la síntesis asistida por microondas de nanopartículas de sulfuro de cadmio, en la cual se utilizó 1-tioglicerol como agente estabilizante. Los autores controlaron el tamaño de las nanopartículas variando el tiempo de irradiación, ya que el crecimiento únicamente se presenta durante el calentamiento por microondas. Encontraron que la reacción se detiene con el enfriamiento de la dispersión. La fotoluminiscencia de las nanopartículas de sulfuro de cadmio presentó un corrimiento hacia longitudes de onda mayores al incrementar el tiempo de irradiación de microondas, lo cual indica un mayor tamaño de los nanocristales del semiconductor.

Gómez y col. [140] presentaron en 2009 la síntesis de nanopartículas de sulfuro de cadmio, utilizando iones citrato como estabilizante, mediante un calentamiento por microondas utilizando un horno convencional. Las nanopartículas se obtienen después de un minuto de irradiación de microondas. Los iones citrato estabilizan a las nanopartículas impidiendo su crecimiento, estos iones son menos tóxicos que los utilizados comúnmente en la síntesis de nanocristales por vía húmeda.

Un punto cuántico es una nanopartícula que presenta efectos de confinamiento en tres dimensiones, es decir, que todas las diagonales del cristal son similares o menores en magnitud que el radio de Bohr del excitón del material correspondiente. En 2010, Muthukumarasamy y col. [141] publicaron la síntesis química de nanocristales, con fase hexagonal, de sulfuro de cadmio de 2.5 nm, los cuales presentaron un fuerte efecto de confinamiento cuántico.

La formación de películas delgadas de sulfuro de cadmio mediante CBD se lleva a cabo mediante un procedimiento similar al seguido en la síntesis de nanopartículas del mismo semiconductor. La precipitación de los iones cadmio se lleva a cabo mediante la descomposición de una molécula orgánica sulfurada. Sin embargo, el material comienza a crecer sobre la superficie de un sustrato de interés, lo cual conduce a la obtención de una película delgada del semiconductor sobre el sustrato de interés.

Shaji y col. [142] reportaron en 2011 la CBD de películas delgadas de sulfuro de cadmio y su tratamiento con plasma. El medio de precipitación utilizado estaba formado por CdCl_2 , trietanolamina y tiourea. El tiempo de deposición fue de 10 min. Después del tratamiento, las películas delgadas presentaron propiedades eléctricas adecuadas para su posterior implementación en dispositivos optoelectrónicos.

Las interacciones excitón-plasmón en una superestructura dependen principalmente de las propiedades de los tres componentes que la forman: la energía de banda prohibida del semiconductor, la longitud de onda de la LSPR del metal y la longitud del conector o barrera que los separa.

En 2004, Kotov y col. [132] lograron ensamblar nanoalambres de CdTe y nanopartículas de oro utilizando moléculas biológicas como separador. Los plasmones de las nanopartículas de oro incrementaron cinco veces la intensidad de la luminiscencia de los nanoalambres de CdTe. Los autores estudiaron las interacciones excitón-plasmón utilizando modelos teóricos, cuyos resultados concuerdan con los datos experimentales.

Kotov y col. [127] encontraron en 2006 que las interacciones entre las nanopartículas de un semiconductor y un metal pueden generar un incremento o una supresión de la

emisión. Mencionan que el incremento de la emisión se atribuye a la amplificación del campo eléctrico local, mientras que la supresión de la emisión es el resultado de la transferencia de energía desde el semiconductor hacia el metal. La intensidad del campo local y la transferencia de energía hacia el semiconductor dependen fuertemente de la morfología de la superestructura. Por otro lado, los cálculos teóricos indican que las emisiones son sensibles a la temperatura debido a la expansión o contracción de la molécula utilizada como conector.

El estudio de las interacciones entre los excitones de nanoalambres de CdTe y los plasmones de nanopartículas de oro, utilizando resortes moleculares como conectores, fue reportado por Kotov y col. [143] en 2007. Además, al incorporar un anticuerpo dentro de la estructura del resorte molecular, se provee de una funcionalidad biológica a la superestructura, la cual puede ser utilizada como un biosensor o agente de contraste. También mencionan que las nanopartículas de plata presentan mayores incrementos del campo eléctrico que las nanopartículas de oro.

En 2011, Park y col. [144] reportaron el aumento del rendimiento cuántico para la emisión de nanopartículas de sulfuro de cadmio, el cual es normalmente de 7%, hasta 14% utilizando nanopartículas de oro en una proporción de CdS/Au 10:1. También mencionan que la existencia de una proporción óptima de semiconductor y metal indica que la interacción se presenta de manera constructiva a distancias apropiadas. Lo anterior sugiere que al utilizar algún tipo de separador físico entre los materiales se mejoraría la interacción entre ellos.

Por otro lado, Torimoto y col. [131] obtuvieron en 2011 una superestructura formada por nanopartículas de oro y nanopartículas de sulfuro de cadmio, separadas por una capa de SiO₂. La superestructura presentó una mayor actividad fotocatalítica respecto a las nanopartículas de sulfuro de cadmio. La capa de SiO₂ sirvió como aislante dieléctrico entre ambas nanopartículas. El incremento de la actividad fotocatalítica del sulfuro de cadmio se atribuye al incremento del campo eléctrico local generado por los plasmones de las nanopartículas de oro.

El incremento plasmónico de la fotoluminiscencia de puntos cuánticos de InAs acoplados a nanopartículas oro fue presentado por Wu y col. [130] en 2011. Se utilizaron moléculas de ditioles alifáticos como conectores. El incremento de la fotoluminiscencia se observó a 77 K, lo cual se puede deber al cambio de conformación de las moléculas utilizadas como conectores en función de la temperatura. Dicho cambio modifica la distancia entre las nanopartículas variando el grado de interacción entre el metal noble y el semiconductor.

En 2012, Wu y col. [145] estudiaron el incremento plasmónico de la eficiencia de una celda solar basada en puntos cuánticos de InAs/GaAs. El incremento plasmónico se logró utilizando nanopartículas tanto de plata como de oro. Las interacciones entre el excitón del semiconductor y los plasmones de la plata y el oro, en la región del infrarrojo cercano, permitieron un incremento en la conversión de energía del 8% al 8.9% y al 9.5%, respectivamente.

El incremento de la intensidad de la fotoluminiscencia de microbarras de ZnO utilizando nanopartículas de plata fue reportado en 2008 por Xu y col. [146]. El

incremento de la intensidad de la fotoluminiscencia se atribuye a la interacción entre el excitón de las microbarras de ZnO y la resonancia de plasmón de las nanopartículas de plata. El incremento de la intensidad de la fotoluminiscencia, localizada en 396 nm, fue de 6.6 veces.

Otro ejemplo de acoplamiento plasmónico entre ZnO y plata fue reportado en 2012 por Zhang y col. [147]. La fotoluminiscencia de nanobarras de ZnO se incrementó mediante su acoplamiento con los plasmones de nanopartículas de plata ubicadas a tal distancia que formaron *hot spots* (zonas nanométricas entre dos nanopartículas). El tratamiento térmico aplicado a las superestructuras eliminó los *hot spots* formados, lo cual disminuyó la fotoluminiscencia de las nanobarras. Con base en lo anterior, podemos concluir que la presencia de *hot spots* es fundamental para lograr un incremento significativo de la fotoluminiscencia.

Cohen-Hoshen y col. [148] presentaron en 2012 el uso de fragmentos de ácido desoxirribonucleico (DNA) como conectores en la construcción de superestructuras de puntos cuánticos de CdSe/ZnS y nanopartículas de oro. El autoensamblaje de las nanopartículas, para mantener cierta distancia de separación, se favorece al utilizar los fragmentos de DNA como molécula espaciadora, ya que su estructura de doble hélice le confiere cierto grado de rigidez, lo que mantiene a los materiales a una distancia prácticamente constante a diferentes valores de temperatura.

De manera similar, en 2012, Xu y col. [129] reportaron el uso de moléculas de DNA como conector entre nanopartículas de plata y puntos cuánticos de sulfuro de cadmio. Las interacciones excitón-plasmón atenúan la fotocorriente generada por los puntos

cuánticos de sulfuro de cadmio, lo cual se aprovechó para desarrollo de un sistema fotoelectroquímico utilizado como sensor de DNA.

Los separadores utilizados deben de mantener constante la distancia entre el punto cuántico o película delgada y la nanopartícula metálica. La estructura helicoidal del DNA permite que su longitud sea constante con respecto a la temperatura, pero es complicado su uso en dispositivos; por otro lado, los ditiolos alifáticos modifican su longitud respecto a dicha variable debido a la libertad de su estructura molecular para rotar. Una alternativa es el uso de ditiolos con sistemas conjugados y aromáticos.

Patel y col. [149] publicaron en 2008 la síntesis del ligante sulfurado *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(2-aminotiofenol), mediante una reacción de condensación entre tereftaldehído y 2-aminotiofenol. El ligante obtenido posee dos grupos –SH en sus extremos, los cuales lo convierten en posible espaciador de nanopartículas de metales nobles y sulfuros inorgánicos. Además, la elevada conjugación de la molécula le confiere rigidez, lo cual favorece el distanciamiento constante entre las nanopartículas enlazadas.

Si en lugar de utilizar 2-aminotiofenol se utiliza el compuesto 4-aminotiofenol, el producto de la reacción de condensación es *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol). Esta reacción, entre otras similares, fue reportada por Darkwa y col. [150] en 2002; sin embargo, los autores únicamente pudieron confirmar la síntesis del ligante mediante análisis elemental, ya que el producto obtenido fue insoluble en los solventes orgánicos convencionales. El compuesto obtenido fue utilizado en la formación de dos complejos de níquel(II), los cuales se caracterizaron estructuralmente

mediante resonancia magnética nuclear. Este es el único reporte hasta el momento del que se tiene conocimiento sobre la síntesis de este compuesto.

Con base en los trabajos antes mencionados, en esta investigación se estudiaron las interacciones excitón-plasmón entre sulfuro de cadmio y nanopartículas de plata y oro utilizando el compuesto *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) como espaciador. El ligante sulfurado se sintetizó mediante una reacción de condensación, su estructura se muestra en la Figura 15. La molécula propuesta posee una estructura rígida de aproximadamente 19.4 Å de longitud (Apéndice B). Se utilizaron nanoesferas de plata, nanoplatos triangulares de plata y nanoesferas de oro para evaluar el efecto del tipo de metal y la morfología del nanocrystal.

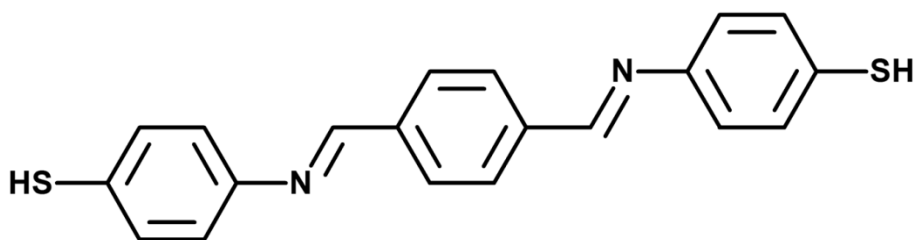


Figura 15. Representación de la estructura de una molécula de *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol).

2.1 Hipótesis

El uso de *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) como conector molecular nanométrico permite la formación de superestructuras de CdS-Ag y CdS-Au con interacciones excitón-plasmón.

2.2 Objetivo General

Obtener superestructuras de CdS-Ag y CdS-Au, que presenten interacciones excitón-plasmón, utilizando el ligante *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) como conector molecular nanométrico.

2.3 Objetivos Particulares

- 1.- Sintetizar nanoesferas de plata en dispersión acuosa.
- 2.- Fotoconvertir las nanoesferas de plata en nanoplatos triangulares.
- 3.- Sintetizar nanoesferas de oro en dispersión acuosa.
- 4.- Sintetizar puntos cuánticos de sulfuro de cadmio en dispersión acuosa utilizando un horno de microondas convencional.
- 5.- Caracterizar las nanopartículas de plata, oro y sulfuro de cadmio utilizando espectrofotometría de ultravioleta-visible (UV-Vis), microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM).
- 6.- Sintetizar *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) mediante una reacción de condensación entre tereftaldehído y 4-aminotiofenol.
- 7.- Caracterizar estructuralmente el ligante *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) por medio de espectroscopía de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-NMR}$) y de carbono-13 ($^{13}\text{C-NMR}$).

- 8.- Determinar las condiciones experimentales para la obtención de superestructuras de CdS-Ag y CdS-Au con interacciones excitón-plasmón.
- 9.- Caracterizar las superestructuras de CdS-Ag y CdS-Au mediante SEM.
- 10.- Evaluar el efecto de las interacciones excitón-plasmón sobre la fotoluminiscencia del sulfuro de cadmio dentro de las superestructuras de CdS-Ag y CdS-Au.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se describe el procedimiento empleado para la síntesis de nanoesferas de plata y su transformación morfológica a nanoplatos triangulares, así como la síntesis de nanoesferas de oro y puntos cuánticos de sulfuro de cadmio. Además se explican las técnicas empleadas para la caracterización óptica y morfológica de los materiales mencionados. De igual manera, se describe el procedimiento empleado para la síntesis del *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol), y las distintas técnicas utilizadas para su caracterización y elucidación estructural.

Asimismo, se describe la metodología empleada para la obtención y caracterización de superestructuras semiconductor-metal utilizando los materiales sintetizados. Además, se describe el procedimiento empleado para la evaluación de las interacciones excitón-plasmón, y su efecto sobre la intensidad de la luminiscencia de películas delgadas de sulfuro de cadmio.

3.1 Nanopartículas de Metales Nobles

3.1.1 Síntesis de las Nanoesferas de Plata

Para la síntesis de las nanoesferas de plata en proporción plata/citrato 1:1 se preparó una disolución 8.0 mM de NaBH₄, una disolución 1.0 mM de AgNO₃ y una disolución

1.0 mM de citrato de sodio. En un vaso de precipitados se mezclaron 10 mL de la disolución de AgNO_3 , 10 mL de la disolución de citrato de sodio y 80 mL de agua desionizada. Posteriormente se agregó 1 mL de la disolución de NaBH_4 gota a gota bajo agitación magnética. La Figura 16 muestra un esquema del procedimiento seguido para realizar esta síntesis.

3.1.2 Obtención de los Nanoplatos Triangulares de Plata

La obtención de los nanoplatos triangulares se llevó a cabo a partir de las nanoesferas de plata obtenidas por el método descrito anteriormente, pero incrementando la cantidad de citrato para obtener, además de las proporciones de plata/citrato 1:1, las proporciones 1:2, 1:3 y 1:15. Las nanoesferas se sometieron a irradiación utilizando una lámpara de sodio de alta presión durante diferentes tiempos de irradiación. La Figura 17 muestra un esquema de dicho procedimiento.

3.1.3 Síntesis de las Nanoesferas de Oro

Las nanoesferas de oro fueron obtenidas a partir de oro en polvo. Primeramente, se disolvió el oro en agua regia y se diluyó hasta obtener una disolución de HAuCl_4 0.25 mM. Después, se tomaron 50 mL de esta disolución, se calentaron hasta ebullición bajo agitación magnética, y se agregaron 2.5 mL de citrato de sodio al 1% p/v. La disolución continuó bajo agitación magnética y calentamiento durante 20 min más. La Figura 18 presenta un esquema de esta metodología.

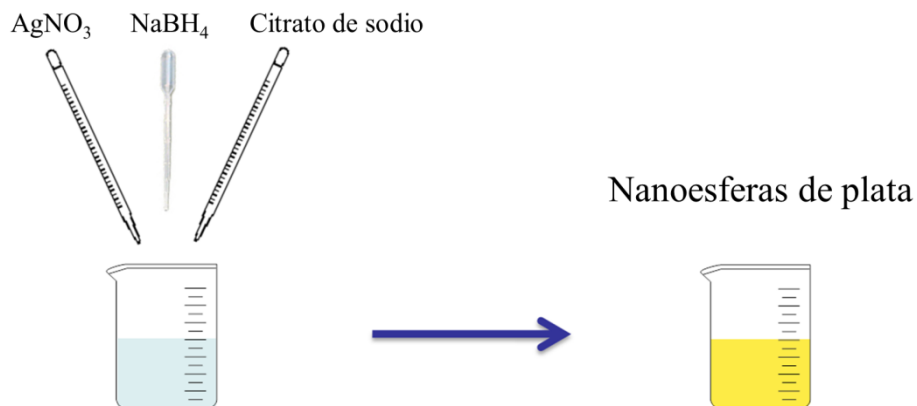


Figura 16. Esquema de la síntesis de nanoesferas de plata.

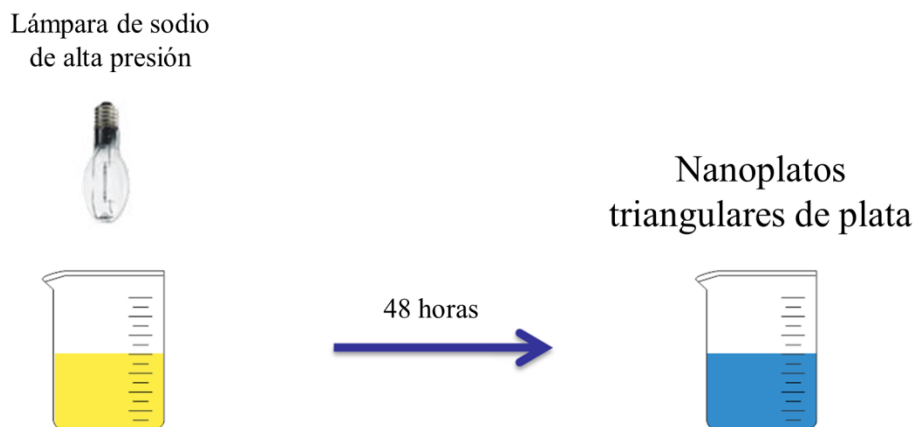


Figura 17. Esquema de la síntesis de nanoplatos triangulares de plata.

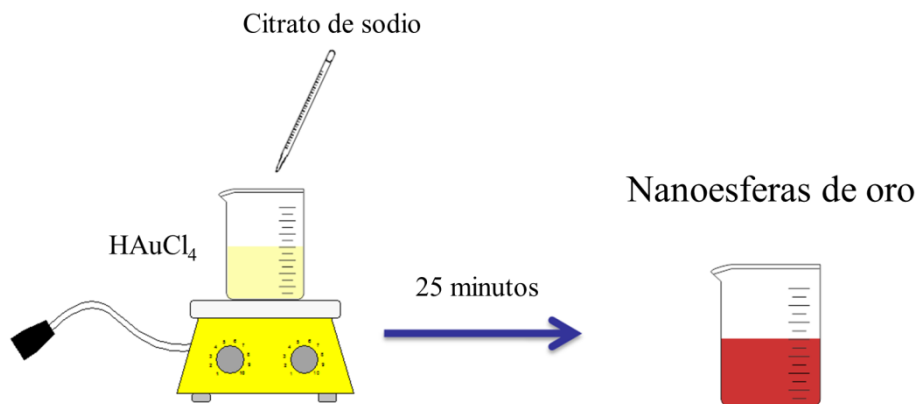


Figura 18. Esquema de la síntesis de nanoesferas de oro.

3.1.4 Síntesis Verde de Nanopartículas de Metales Nobles

Con el propósito de evitar el uso de NaBH_4 , se utilizó un extracto acuoso de hojas de *Ficus benjamina* para reducir iones plata y HAuCl_4 a nanopartículas metálicas. Este árbol puede cultivarse fácilmente en la mayor parte del territorio nacional. Además, el calentamiento requerido para la formación de las nanopartículas se realizó de manera convencional y utilizando un horno de microondas. La Figura 19 muestra un esquema del procedimiento seguido para realizar esta síntesis.

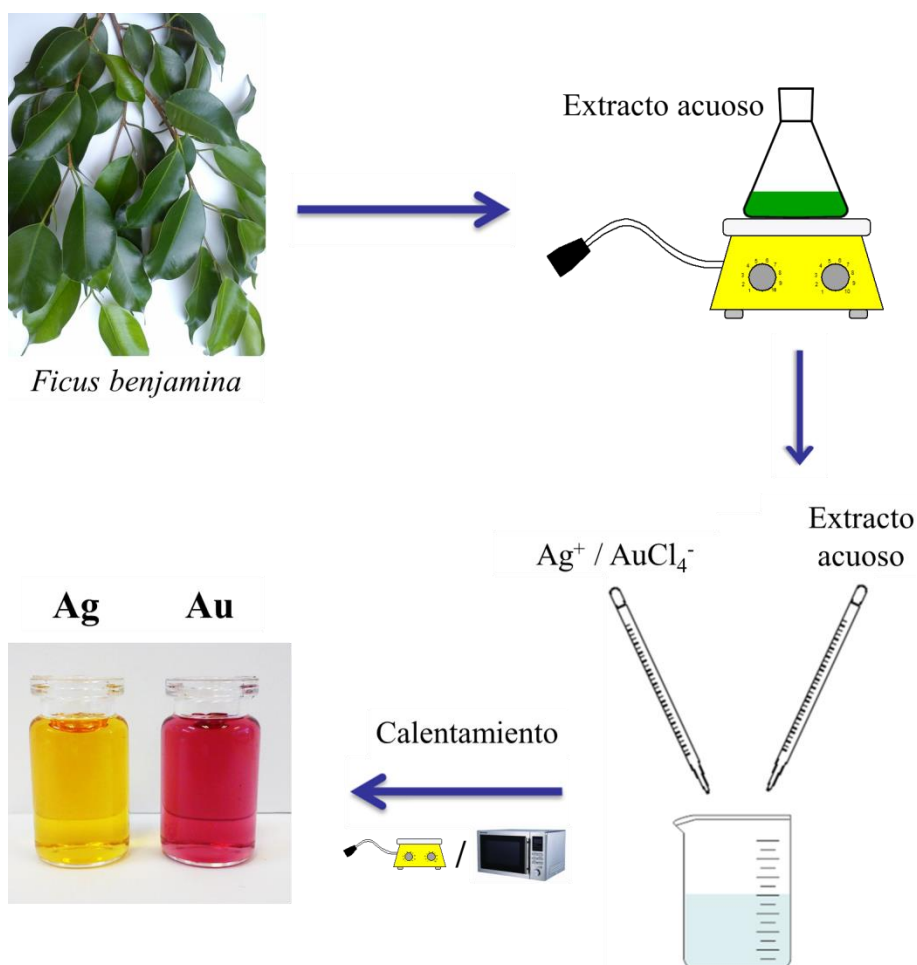


Figura 19. Esquema de la síntesis de nanopartículas metálicas utilizando un extracto acuoso de hojas del árbol *Ficus benjamina*.

3.1.5 Caracterización de las Nanopartículas de Metales Nobles

Las nanopartículas de metales nobles se caracterizaron mediante espectrofotometría de UV-Vis, utilizando los espectrofotómetros Shimadzu UV-1800 y Perkin Elmer Lambda 12; lo anterior con el objetivo de determinar la longitud de onda del máximo de absorción de las bandas de LSPR correspondientes a cada tipo de nanopartícula. La morfología de las nanopartículas de los metales nobles se corroboró por medio de TEM utilizando el microscopio JEOL JEM-1010 y también mediante SEM utilizando los microscopios Hitachi S-5500 y JEOL JSM-6701F.

Asimismo, se caracterizaron las nanopartículas de plata mediante espectroscopía Raman utilizando un espectrómetro Raman Bruker Senterra acoplado a un microscopio Olympus. Los espectros de dispersión Raman de las nanopartículas se obtuvieron bajo las condiciones espectroscópicas de trabajo mostradas en la Tabla II.

Tabla II

Condiciones de trabajo para el espectrómetro Raman

Condición espectroscópica	Valor seleccionado
Longitud de onda del láser	785 nm
Tiempo de integración	10 s
Potencia del haz láser	50 mW
Objetivo del revólver	50X
Número de barridos	6

3.2 Puntos Cuánticos y Películas delgadas de Sulfuro de Cadmio

3.2.1 Síntesis de los Puntos Cuánticos de Sulfuro de Cadmio

Para la síntesis de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio se prepararon dos disoluciones, una de tioacetamida 30 mM y otra de CdCl_2 30 mM, las cuales se mezclaron en proporción estequiométrica en una disolución con citrato de sodio 2.0 mM. El valor de pH de la mezcla reaccionante se fijó a 8.0 utilizando una disolución de NaOH al 2% p/v y fue sometida a un tratamiento de microondas de 2.45 GHz, aproximadamente a 1500 W de potencia, durante 1 min. La Figura 20 muestra un esquema del procedimiento seguido para realizar esta síntesis.

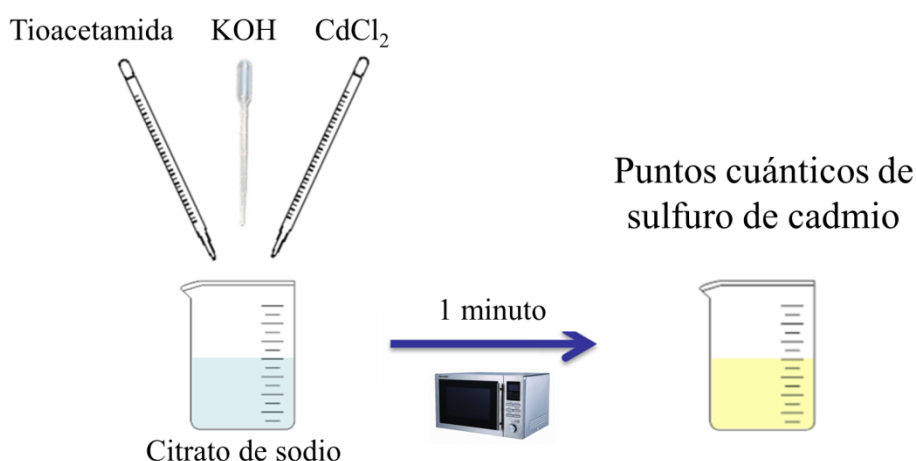


Figura 20. Esquema de la síntesis de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio.

Las dispersiones acuosas de sulfuro de cadmio se analizaron 7 y 14 días después de la síntesis, lo anterior con el objetivo de determinar el efecto del tiempo de envejecimiento sobre las propiedades ópticas y la estabilidad de la dispersión. Además, con la finalidad de evaluar el efecto de la concentración de los iones hidróxido, o valor de pH, sobre la

intensidad de luminiscencia; se adicionaron disoluciones de NaOH con concentraciones desde 0.0050% hasta 1.0% p/v.

3.2.2 Obtención de Películas Delgadas de Sulfuro de Cadmio

Para la obtención de las películas delgadas de sulfuro de cadmio se utilizó la técnica de CBD. El medio de precipitación utilizado fue un medio acuoso que contenía CdCl₂, trietanolamina y tiourea según lo reportado por Shaji y col. [142]; se utilizó vidrio como sustrato. El pH del medio se ajustó utilizando NH₄OH y la temperatura de deposición fue de 70 °C. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico a 250 °C para mejorar la cristalinidad de las películas delgadas obtenidas. La Figura 21 muestra un esquema del procedimiento seguido para realizar esta deposición.

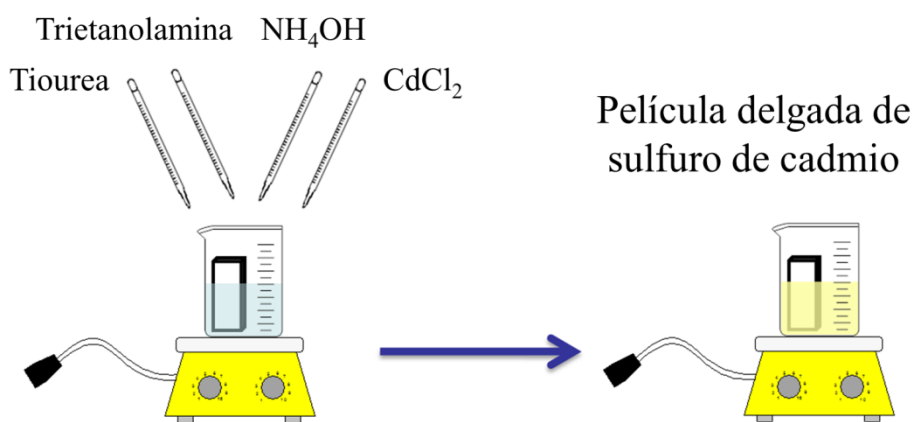


Figura 21. Esquema de la formación de una película delgada de sulfuro de cadmio.

3.2.3 Caracterización de los Puntos Cuánticos

Los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio fueron caracterizados por medio de espectrofotometría de UV-Vis, utilizando los espectrofotómetros Perkin Elmer Lambda

12 y Shimadzu UV-1800; lo anterior con la finalidad de determinar la longitud de onda del borde de absorción. El tamaño de los nanocristales se corroboró por medio de TEM utilizando el microscopio FEI Titan 80-300. La intensidad de luminiscencia de los puntos cuánticos se determinó mediante espectrofotometría de luminiscencia utilizando un espectrómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS 55.

Con la finalidad de cuantificar el porcentaje de remoción de los puntos cuánticos de CdS se realizó un análisis por medio de espectrometría de absorción atómica (AA), el cual consistió en determinar la cantidad de cadmio en el decantado después de centrifugar las dispersiones a 3000 rpm durante 30 min. El equipo utilizado fue un espectrómetro Thermo Scientific iCE 3000 AA.

3.2.4 Caracterización de las Películas Delgadas

Las películas delgadas de sulfuro de cadmio fueron analizadas por medio de espectrofotometría de UV-Vis con la finalidad de calcular el valor correspondiente a la energía de banda prohibida; el análisis se realizó en un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800. La intensidad de la luminiscencia de las películas se determinó mediante espectrofotometría de luminiscencia utilizando el espectrofotómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS 55.

El espesor de las películas se determinó mediante la técnica de perfilometría, para lo cual se utilizó un perfilómetro KLA-Tencor Alpha-Step D-100 equipado con una punta de diamante. La morfología de la película de sulfuro de cadmio se determinó mediante SEM utilizando el microscopio JEOL JSM-6701F.

Mediante difracción de rayos X (XRD) se determinó la estructura cristalina del sulfuro de cadmio presente en las películas delgadas depositadas sobre vidrio; el equipo utilizado fue un difractómetro Rigaku D/MAX 2000 en modo estándar con mediciones desde 20 hasta 60° utilizando la radiación K_{α} del Cu correspondiente a una longitud de onda $\lambda = 0.1541$ nm.

La medición de las propiedades eléctricas de las películas delgadas se llevó a cabo en una caja oscura, utilizando una fuente de voltaje y picoamperímetro Keithley 6487 y una lámpara de tungsteno-halógeno con una potencia de iluminación de 800 W m^{-2} , la cual incidía sobre la superficie de la muestra. Para la medición se pintaron dos electrodos sobre la superficie de la película, con pintura de plata, a una distancia de 5 mm de separación entre ellos.

3.3 N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol)

3.3.1 Síntesis del Ligante Sulfurado

La síntesis del compuesto N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) se llevó a cabo disolviendo, por separado en 25 mL de etanol, 0.1733 g de tereftaldehído y 0.3190 g de 4-aminotiofenol. Posteriormente, se agregó gota a gota la disolución de tereftaldehído a la disolución de 4-aminotiofenol. Finalmente, el sólido obtenido se filtró al vacío lavándose con etanol en repetidas ocasiones (rendimiento de 85%).

3.3.2 Caracterización del Ligante Sulfurado

Los grupos funcionales presentes en la molécula del ligante sulfurado y sus dos precursores fueron determinados por medio de espectroscopía de IR utilizando un

espectrómetro Perkin Elmer Spectrum One. La estructura molecular del compuesto sulfurado se elucidó por medio de $^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$ utilizando un espectrómetro Varian Mercury 300. La estabilidad térmica del compuesto se analizó por medio de los análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TG-DTA) de manera simultánea, los cuales se llevaron a cabo en una termobalanza simultánea Linseis STA PT1600.

3.4 Interacciones Excitón-Plasmón en Sistemas CdS-Ag y CdS-Au

3.4.1 Interacciones Excitón-Plasmón en Dispersión Acuosa

Se determinaron las interacciones excitón-plasmón presentes en dispersión acuosa en proporciones CdS/metal 1:120, 1:240 y 1:480. Para lo cual se mezclaron la dispersión de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio con cada una de las tres dispersiones de metal noble: nanoesferas de plata, nanoplatos triangulares de plata y nanoesferas de oro. La cantidad utilizada de cada dispersión acuosa fue la necesaria para cada proporción CdS/metal, la cantidad total de líquido fue de 5 mL. La Figura 22 muestra un esquema del procedimiento realizado.

Las nueve dispersiones resultantes fueron analizadas mediante espectrofotometrías de UV-Vis y de luminiscencia, utilizando respectivamente un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800 y un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS 55. Con lo anterior, se logró determinar los efectos de la naturaleza del metal y su concentración, así como la morfología de la nanopartícula, sobre la intensidad de la luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio. Los espectros obtenidos se compararon con el espectro de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio sin acoplamiento plasmónico.

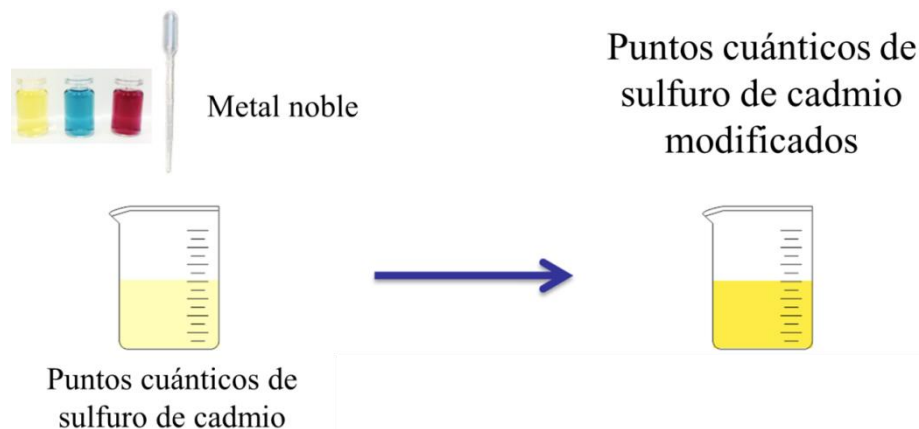


Figura 22. Esquema de la mezcla de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio y nanopartículas de metales nobles en dispersión acuosa.

3.4.2 Formación de Superestructuras Núcleo-Satélites

Con la finalidad de comprobar la conexión entre los materiales mediante el uso de *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) se estudió un modelo fácil de caracterizar; el cual estaba formado por nanocristales de oro depositados sobre una superficie de óxido de estaño dopado con indio (ITO), soportado sobre vidrio, como partícula central rodeada de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio.

Primeramente se formaron los nanocristales de oro sobre la superficie de ITO por medio de la técnica de rocío pirolítico (*spray pyrolysis*), para lo cual se preparó una disolución acuosa de HAuCl_4 . Se pesaron 0.4925 g de oro en polvo y se disolvieron con 4 mL de agua regia (3 partes de HCl y 1 parte de HNO_3), la disolución anterior se calentó a temperatura de ebullición con agitación disminuyendo su volumen hasta 0.75 mL, luego la disolución fue aforada a 100 mL con agua destilada; obteniendo así una disolución de HAuCl_4 25 mM, de la cual se tomaron 2 mL y se aforaron a 50 mL para obtener una concentración 1.0 mM.

Los sustratos de vidrio con ITO fueron lavados utilizando una mezcla de disolventes acetona/isopropanol en proporción 1:1, en un baño ultrasónico durante 1 h, después se secaron a 70 °C durante 2 h. Posteriormente, los sustratos fueron colocados dentro de un tubo de cuarzo en un horno tubular y fueron precalentados a 300 °C. En un nebulizador ultrasónico conectado al tubo de cuarzo, se agregaron 25 mL de H_{AuCl}₄ 1.0 mM para generar un aerosol líquido utilizando como gas acarreador N₂ a una velocidad de flujo de 2 L min⁻¹. Los sustratos estuvieron en contacto con el aerosol líquido durante 30 min. Al término de la deposición, se realizó un tratamiento térmico a 500 °C durante 40 min. La Figura 23 muestra un esquema del crecimiento de nanocristales de oro por medio de la técnica de rocío pirolítico. Las nanopartículas de oro obtenidas se caracterizaron por medio de espectrofotometría UV-Vis, utilizando el espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 12, y mediante SEM utilizando el microscopio JEOL JSM-6701F.

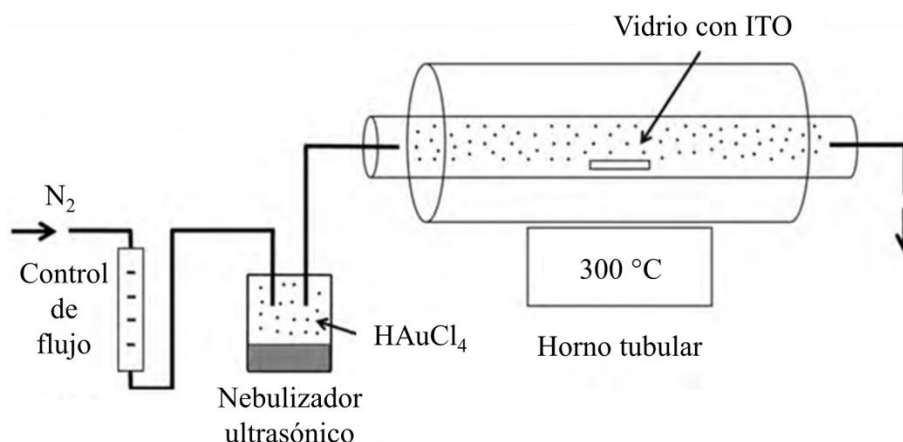


Figura 23. Esquema del crecimiento de nanocristales de oro por medio de la técnica de rocío pirolítico.

Las condiciones de formación de las superestructuras núcleo-satélites Au-ligante-CdS fueron determinadas por Mayra Priscila Mata Esparza [151] en 2013, durante su proyecto de Tesis de Licenciatura, bajo la dirección del autor de la presente Tesis de

Doctorado. Las estructuras fueron formadas mediante inmersiones controladas de los sustratos de vidrio con una película de ITO y nanopartículas de oro; primeramente, en una disolución del compuesto N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) en dimetilsulfóxido (DMSO), después, en una dispersión de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio. La Figura 24 muestra un esquema de dicho procedimiento. Las inmersiones duraron 24 h en cada medio líquido, la disolución del ligante sulfurado en DMSO se encontraba saturada y la dispersión acuosa de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio tenía una concentración equivalente a 0.12 mM. Las superestructuras núcleo-satélites Au-ligante-CdS obtenidas se caracterizaron mediante SEM utilizando el microscopio JEOL JSM-6701F.

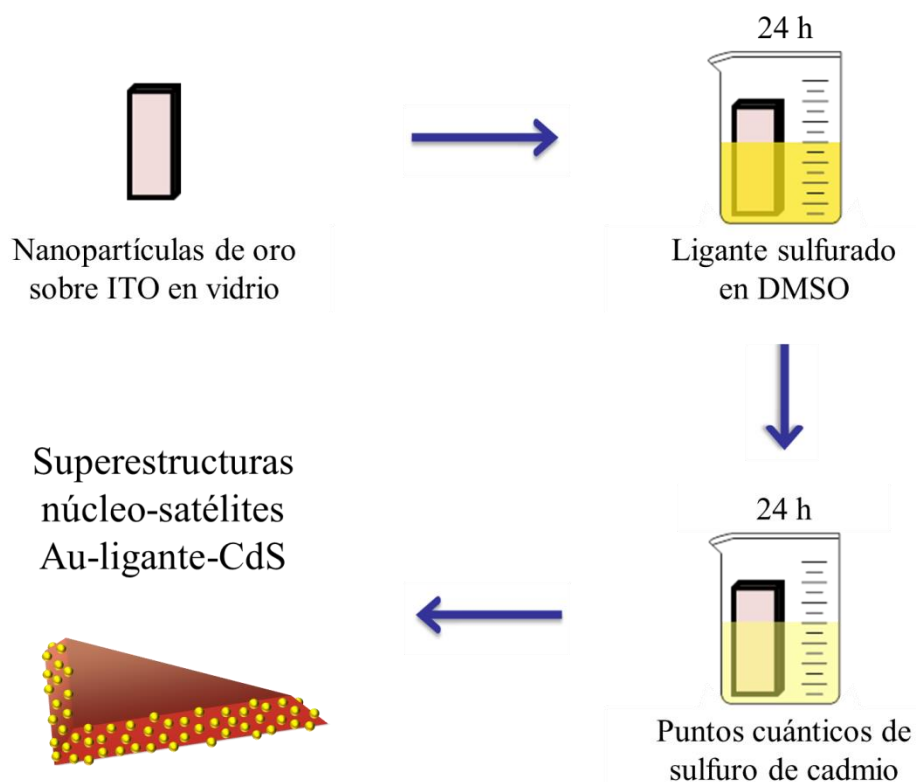


Figura 24. Esquema del procedimiento seguido para la formación de superestructuras núcleo-satélites Au-ligante-CdS.

3.4.3 Interacciones Excitón-Plasmón en Película Delgada

Se estudió el efecto de las interacciones excitón-plasmón sobre las propiedades físicas de películas delgadas de sulfuro de cadmio. El acoplamiento de los materiales se realizó per medio de inmersiones controladas. El sustrato de vidrio con la película se introdujo a una disolución saturada de N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) en DMSO durante 24 h. Después del paso anterior, dependiendo del experimento realizado, diferentes sustratos se introdujeron en las tres dispersiones diferentes de metales nobles: nanoesferas de plata, nanoplatos triangulares de plata y nanoesferas de oro. En los tres casos, el metal noble tenía una concentración equivalente a 0.10 mM. Un esquema del acoplamiento de metales nobles a películas delgadas de sulfuro de cadmio se muestra en la Figura 25.

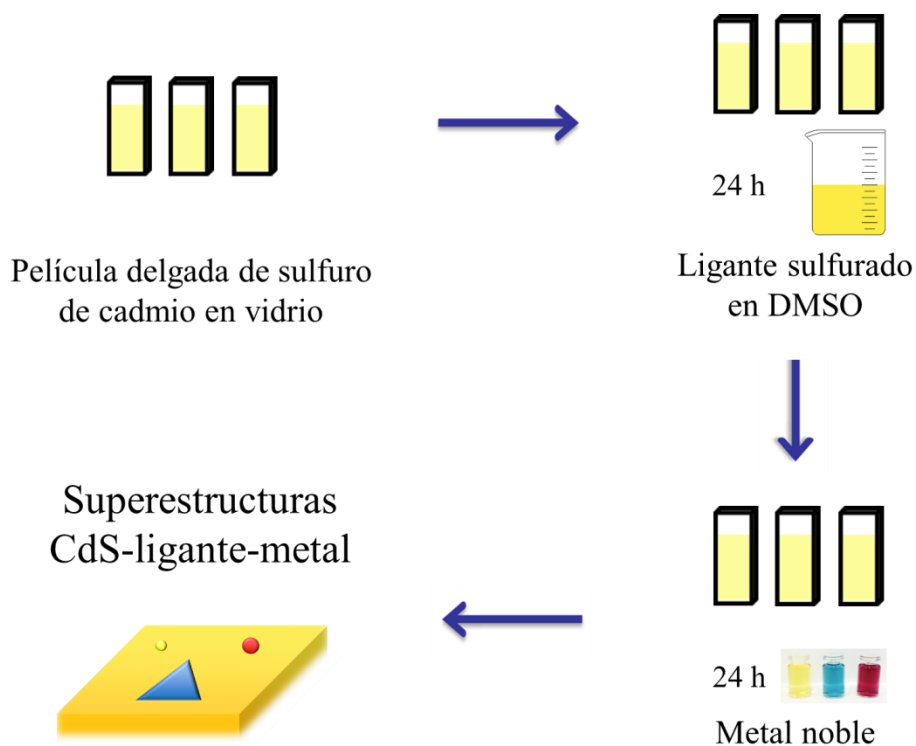


Figura 25. Esquema del procedimiento seguido para la formación de superestructuras CdS-ligante-metal.

La medición de fotorrespuesta de las películas delgadas de sulfuro de cadmio con acoplamiento plasmónico se llevó a cabo en una caja oscura, utilizando una fuente de voltaje y picoamperímetro Keithley 6487 y una lámpara de tungsteno-halógeno con una potencia de iluminación de 800 W m^{-2} , la cual incidía sobre la superficie de la muestra. Para la medición se pintaron dos electrodos sobre la superficie de la película, con pintura de plata, a una distancia de 5 mm de separación entre ellos.

La intensidad de la luminiscencia de las películas delgadas se determinó mediante espectrofotometría de luminiscencia utilizando el espectrofotómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS 55. Con lo anterior, se logró determinar los efectos de la naturaleza del metal y la morfología de las nanopartículas, sobre la intensidad de la luminiscencia de las películas de sulfuro de cadmio. La formación de las superestructuras se confirmó por medio de SEM y la presencia de los metales se corroboró mediante un microanálisis por dispersión de energías de rayos X.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Nanopartículas de Metales Nobles

4.1.1 Nanoesferas de Plata

La Figura 26 muestra el espectro de absorción de UV-Vis de la dispersión acuosa de nanoesferas de plata, la cual presenta un color amarillo. En dicho espectro se puede observar que únicamente se presenta una banda de LSPR a 400 nm correspondiente al modo de resonancia bipolar, lo cual concuerda con la teoría de Mie [152]. Esta teoría predice que para una estructura de geometría esférica únicamente se presenta un modo de resonancia, lo cual se debe a que la energía necesaria para la oscilación de la nube electrónica no depende de la dirección de dicha oscilación.

En la Figura 27 se muestra una imagen de TEM de las nanoesferas de plata. En dicha imagen se muestra que todas las nanopartículas formadas por el método de síntesis utilizado presentan morfología esférica. Con el fin de encontrar la distribución de tamaño de las nanoesferas de plata se utilizó el paquete computacional *ImageJ* 1.45s, con el cual se calculó el diámetro de Feret de las nanopartículas. Dicho valor se define como la distancia que existe entre dos líneas paralelas que son tangentes a la partícula

analizada. El valor promedio de los diámetros de Feret de las nanoesferas de plata obtenido a partir de la imagen de TEM es de 10 nm.

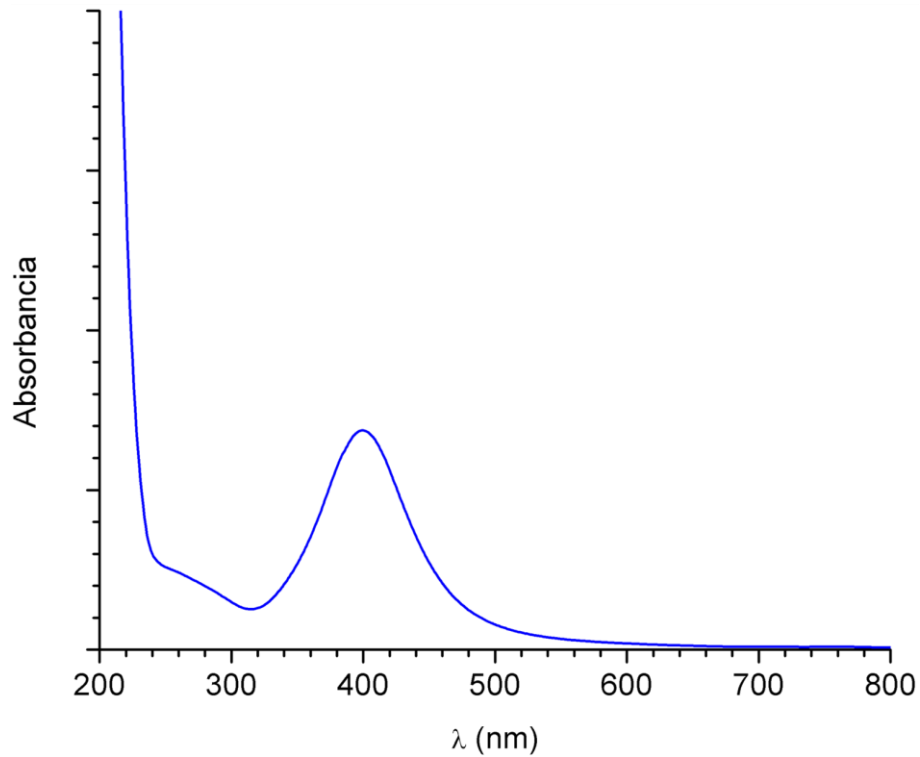


Figura 26. Espectro de absorción UV-Vis de la dispersión acuosa de nanoesferas de plata.

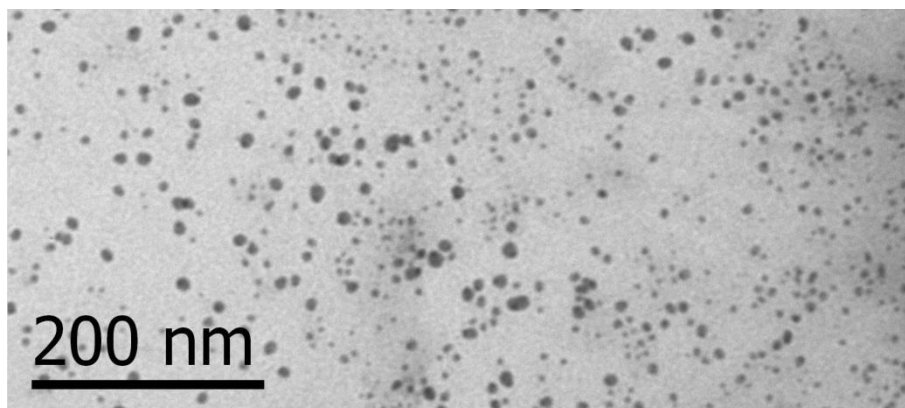


Figura 27. Imagen de TEM de las nanoesferas de plata.

4.1.2 Nanoplatos Triangulares de Plata

En la Figura 28 se muestra el espectro de absorción de la dispersión acuosa de nanoplatos triangulares de plata, la cual es de color azul, donde se observan las múltiples bandas de absorción asociadas a cada uno de los modos de resonancia. La teoría de Mie predice la presencia de multipolos en el espectro de absorción de los nanoplatos triangulares de plata debido a su geometría anisotrópica. En el espectro de absorción de los nanoplatos triangulares de plata se presentan dos bandas de LSPR bien definidas, una débil a 331 nm y otra intensa a 687 nm, las cuales se relacionan a los modos de resonancia cuadrupolo fuera del plano y dipolo en el plano, respectivamente. La banda ancha ubicada entre 420 y 540 nm corresponde a la adición de las bandas de LSPR relacionadas a los modos de resonancia cuadrupolo en el plano y dipolo fuera del plano, de los cuales la mayor contribución corresponde al modo de resonancia cuadrupolo en el plano [153].

En la Figura 29 se muestran dos imágenes de TEM de los nanoplatos triangulares de plata, en la imagen de la izquierda se puede observar un nanoplato triangular con aristas de 150 a 160 nm, y con truncamientos de sus vértices menores a los 7 nm, lo cual concuerda con la banda de absorción del modo de resonancia dipolo en el plano de los nanoplatos triangulares de plata. En la imagen de la derecha de la misma figura, se muestran tres nanoplatos triangulares, uno de 170 nm de arista, otro de 45 nm de arista y uno localizado de canto en la parte superior de la imagen. Este último nanoplato triangular de plata, de 80 nm de arista, confirma la estructura plana de dichas nanopartículas, el espesor aproximado de este nanoplato triangular de plata es de 6 nm.

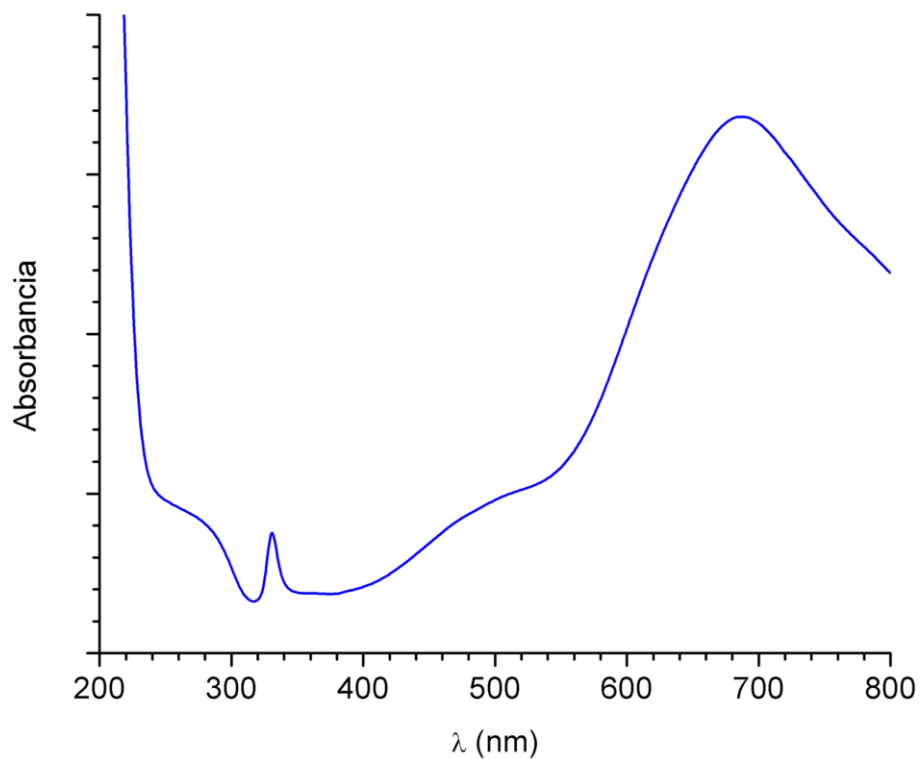


Figura 28. Espectro de absorción UV-Vis de la dispersión acuosa de nanoplatos triangulares de plata.

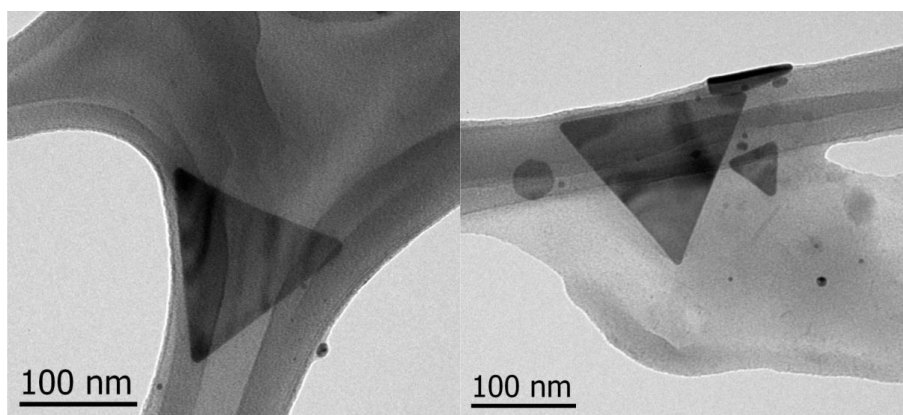


Figura 29. Imágenes de TEM de los nanoplatos triangulares de plata.

Estos nanoplatos triangulares de plata con vértices completos fueron obtenidos utilizando una relación plata/citrato 1:15. A menores valores de concentración de iones citrato en proporción con la plata (1:1, 1:2 y 1:3) también se logró la formación de los

nanoplatos triangulares bajo agitación magnética. La concentración de iones citrato determina la morfología de los nanoplatos. Una mayor concentración de este ion permite la formación de nanoplatos triangulares con vértices más definidos, lo cual se debe a que los iones citrato favorecen el proceso de crecimiento fotoinducido y estabilizan los nanoplatos. Los cálculos *ab initio* de la estructura electrónica de la nanopartícula indican que los iones citrato muestran una mayor adsorción sobre el plano (111) respecto al (100) [154]. La Figura 30 muestra imágenes de SEM de los nanoplatos triangulares obtenidos a una relación plata/citrato 1:1 a diferentes tiempos de irradiación, los cuales presentan vértices menos definidos que los obtenidos a una proporción 1:15 [155].

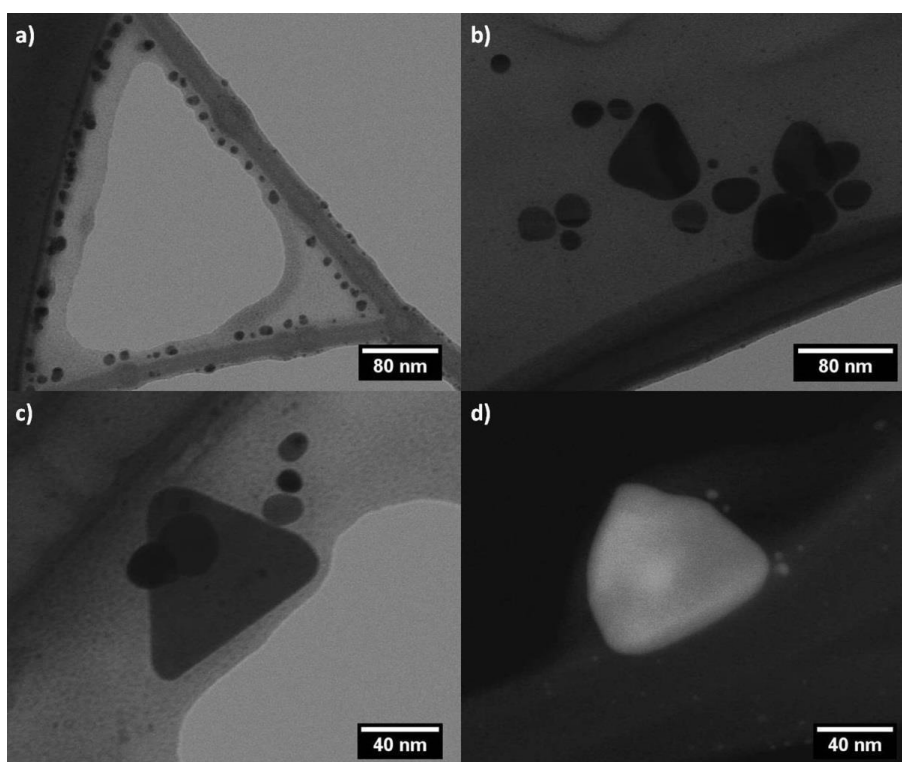


Figura 30. Imágenes de SEM de los nanoplatos triangulares de plata obtenidos a una relación plata/citrato 1:1 y tiempos de irradiación de a) 0, b) 5 y c) 24 h. d) Morfología intermedia entre un nanoplato circular y triangular. Reproducido de *Revista Mexicana de Física*, **2012**, 58, 289 [155].

4.1.3 Nanoesferas de Oro

El espectro de absorción de UV-Vis de la dispersión acuosa de nanoesferas de oro, la cual presenta un color rojo, se presenta en la Figura 31. En dicho espectro se puede observar que únicamente se presenta una banda de absorción a 520 nm correspondiente a la LSPR del oro. En el caso de las nanoesferas de oro, la posición de esta banda de absorción es muy sensible al tamaño del nanocrystal. El máximo de absorción puede variar entre 517 y 575 nm para nanoesferas de oro de 10 y 100 nm, respectivamente. En este caso, el máximo a 520 nm indica que las nanoesferas presentan un diámetro promedio de 15 nm [156].

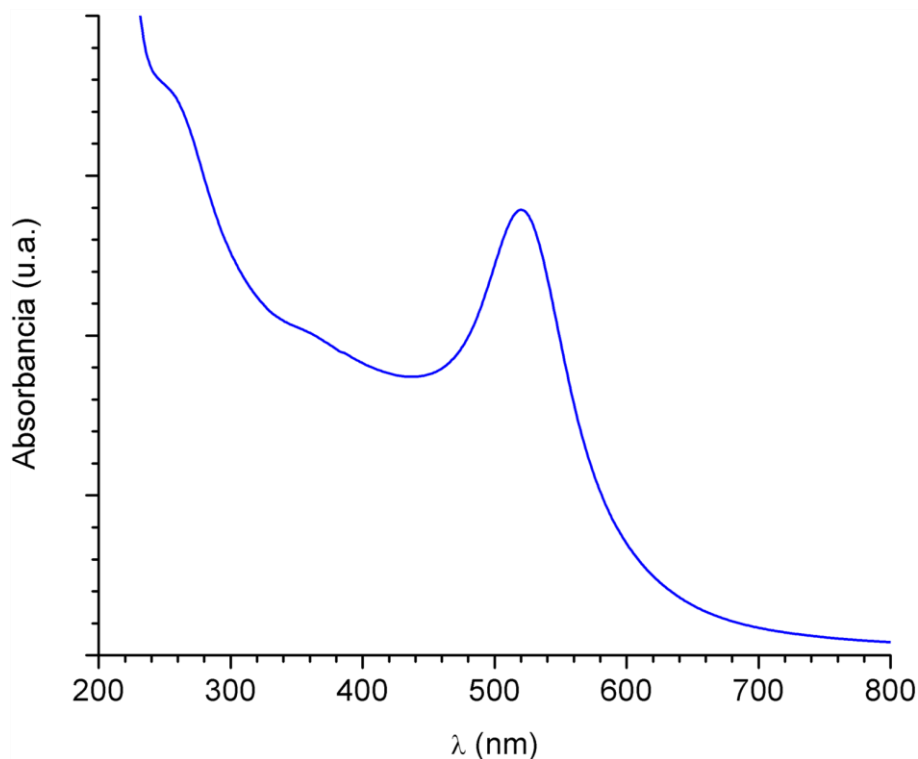


Figura 31. Espectro de absorción UV-Vis de la dispersión acuosa de nanoesferas de oro.

En la Figura 32 se muestra una imagen de SEM de las nanoesferas de oro. En dicha imagen se observa que todas las nanopartículas muestran morfología esférica. Utilizando el paquete computacional *ImageJ* 1.45s se encontró que las nanoesferas de oro sintetizadas presentan un diámetro promedio de 15 nm, lo cual concuerda con lo estimado por medio de espectrometría UV-Vis.

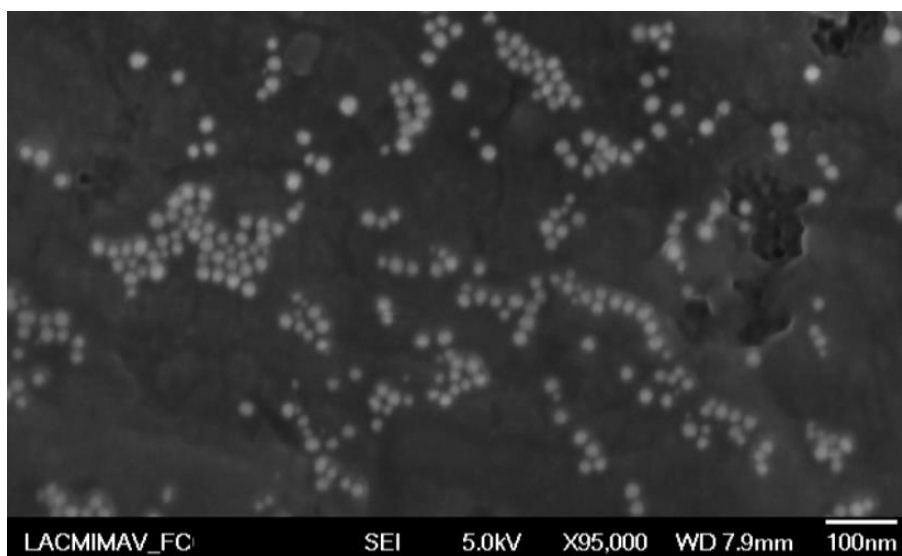


Figura 32. Imagen de SEM de las nanoesferas de oro.

4.1.4 Síntesis Verde de Nanopartículas de Metales Nobles

Las dispersiones acuosas de nanopartículas de plata obtenidas mediante el extracto acuoso de hojas de *Ficus benjamina*, utilizando un calentamiento convencional y un horno de microondas, presentaron su color amarillo característico. Los espectros de absorción de UV-Vis de dichas dispersiones se muestran en la Figura 33. Se puede observar que al utilizar el horno de microondas se presenta una mayor absorción, lo cual se puede atribuir a una mayor concentración de nanopartículas de plata, lo que indica que este modo de calentamiento permite la obtención de un mayor número de

nanopartículas. Los máximos de absorción de la banda de resonancia se observaron a 420 y 410 nm, para el calentamiento convencional y utilizando un horno de microondas, respectivamente.

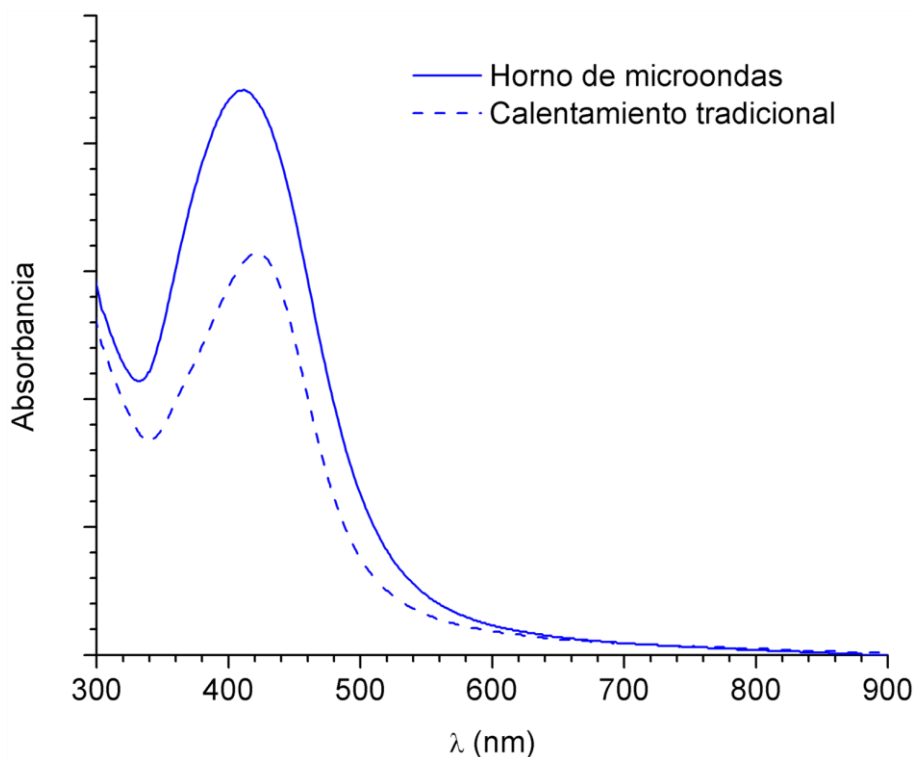


Figura 33. Espectros de absorción de nanopartículas de plata obtenidas mediante el extracto acuoso de *Ficus benjamina*.

En la Figura 34 se muestran los espectros de absorción de UV-Vis de las dispersiones de nanopartículas de oro obtenidas utilizando el extracto de *Ficus benjamina*, mediante los dos tipos de calentamiento. Las dispersiones presentaron un color violeta, lo cual indica un mayor tamaño de los nanocrisales con respecto al método tradicional de síntesis. El calentamiento por medio de microondas presenta una mayor absorción asociada a un mayor número de nanopartículas; además, se observa una nueva banda entre 650 y 850 nm, la cual es atribuida a modos multipolares de resonancia generados

debido al mayor tamaño de los nanocristales de oro. Para el caso de nanoesferas de oro de menos de 25 nm, únicamente se presenta una banda de absorción dipolar predicha por Mie. Los máximos de absorción de los espectros se presentan alrededor de 540 nm, lo cual indica que su diámetro promedio se encuentra alrededor de los 50 nm [156].

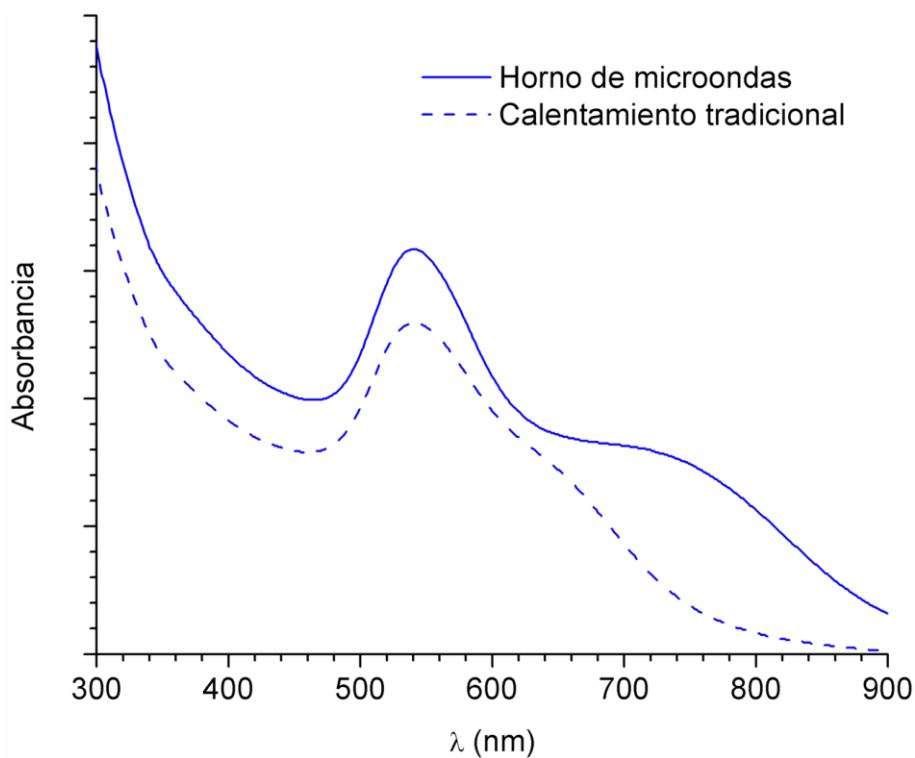


Figura 34. Espectros de absorción de nanopartículas de oro obtenidas mediante el extracto acuoso de *Ficus benjamina*.

4.1.5 Caracterización Raman de Nanopartículas de Plata

La Figura 35 muestra los espectros de dispersión Raman de nanoesferas y nanoplatos triangulares de plata [157]. Ambos espectros presentan un patrón similar de señales; sin embargo, se observa que la banda localizada en 242 cm^{-1} presenta una mayor intensidad en el espectro correspondiente a los nanoplatos triangulares con respecto al de las

nanoesferas. Esta señal está relacionada con la vibración del enlace Ag-O [158-161], su intensidad elevada en el espectro de dispersión Raman de los nanoplatos triangulares se debe a que presentan una mayor área, y por lo tanto, una mayor adsorción de iones citrato sobre el plano (111) [154]. Además, la morfología anisotrópica que presentan los nanoplatos triangulares impide la aniquilación de los fonones debido a la simetría típica en sólidos cristalinos.

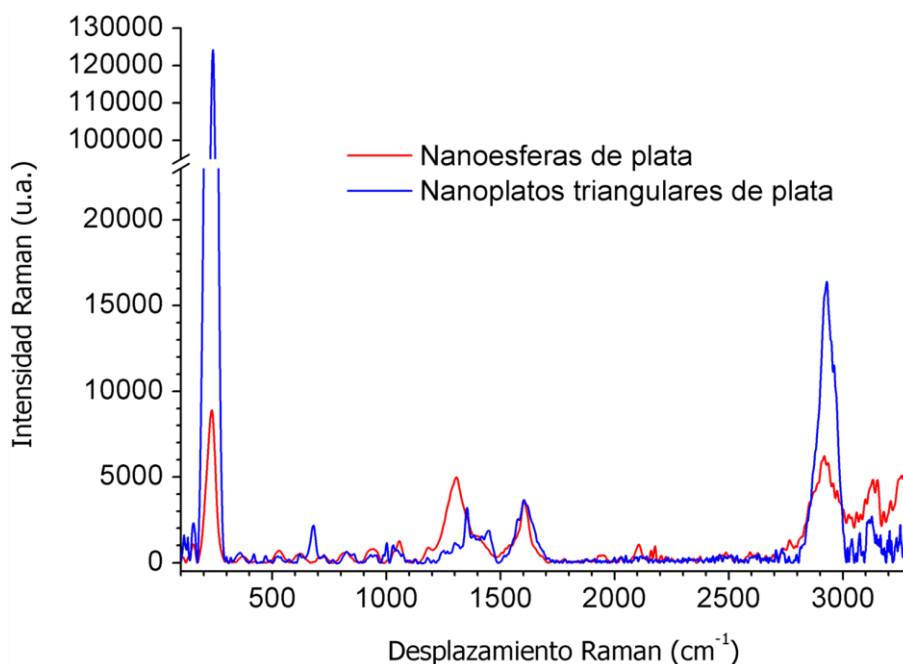


Figura 35. Espectros de dispersión Raman de nanopartículas de plata con diferentes morfologías. Adaptado de *Revista Mexicana de Física*, **2015**, 61, 77 [157].

4.2 Puntos Cuánticos y Películas Delgadas de Sulfuro de Cadmio

4.2.1 Puntos Cuánticos de Sulfuro de Cadmio

La Figura 36 muestra los espectros de absorción de UV-Vis de las dispersiones acuosas de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio recién sintetizados, 7 y 14 días

después [162]. El corrimiento hacia el azul observado en los espectros de absorción de UV-Vis disminuye conforme se incrementa el tiempo de envejecimiento de la dispersión acuosa de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio.

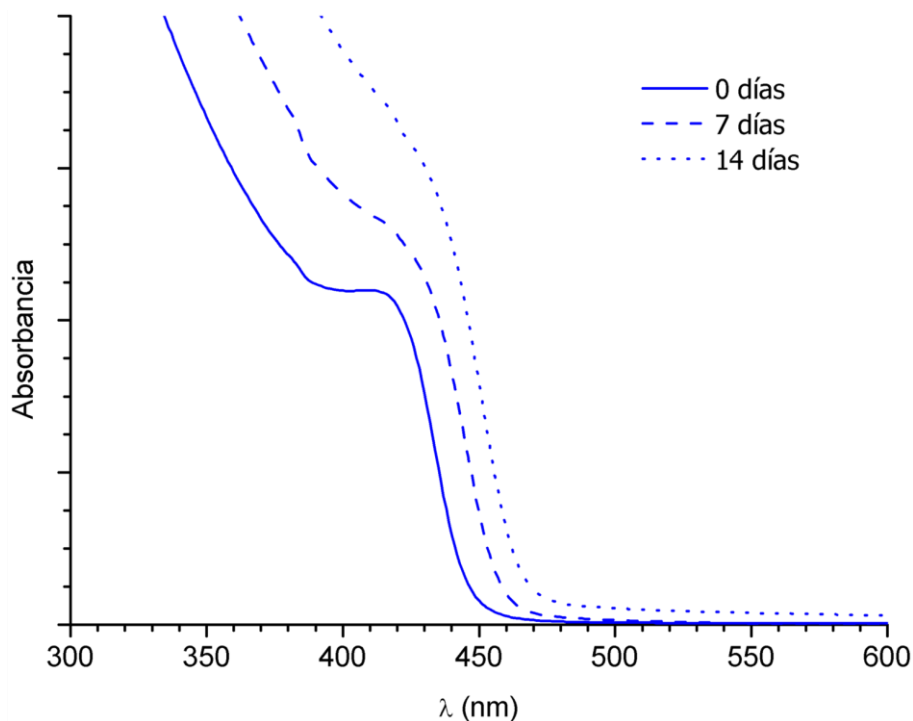


Figura 36. Espectros de absorción de la dispersión acuosa de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio recién sintetizados y después de varios días de almacenamiento. Adaptado de *Revista Mexicana de Física*, **2013**, 59, 160 [162].

El efecto hipsocrómico que se manifiesta en los espectros de absorción de UV-Vis es debido a los efectos de confinamiento cuántico que presentan los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio. La disminución del tamaño del nanocrystal incrementa la energía necesaria para formar el primer excitón, dicha energía concuerda con el valor de la energía de banda prohibida, E_g . Para determinar la relación que existe entre la longitud de onda de absorción del primer excitón, correspondiente a la longitud de onda donde

comienza la absorción, y la energía de banda prohibida, haremos uso de la relación de Planck:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (14)$$

donde E , h , c y λ son la energía del fotón, la celeridad de la luz en el vacío, la constante de Planck y la longitud de onda, respectivamente.

La dispersión acuosa de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio recién sintetizados presenta un borde de absorción a 447 nm, dicha longitud de onda corresponde a un valor de energía de banda prohibida de 2.77 eV. El sulfuro de cadmio de dimensiones cristalinas micrométricas presenta un valor de energía de banda prohibida de 2.42 eV [163], el aumento en dicho valor en los puntos cuánticos se debe a que el tamaño de los nanocristales de sulfuro de cadmio es similar o menor al doble del radio de Bohr del excitón de Mott-Wannier [164]. Si las tres dimensiones de los nanocristales son comparables o inferiores al doble del radio de Bohr correspondiente al material, entonces son considerados puntos cuánticos. El radio de Bohr del sulfuro de cadmio es 2.9 nm [165], por lo que un nanocrystal de sulfuro de cadmio de 6.0 nm o menos es considerado un punto cuántico.

Los valores de longitud de onda de absorción del primer excitón, correspondientes a la energía de banda prohibida del material, fueron empleados para la determinación del tamaño de los nanocristales de sulfuro de cadmio. El modelo de Yu [166] es una relación empírica entre la longitud de onda, λ , y el diámetro promedio de los nanocristales, D :

$$D = -6.6521 \times 10^{-8} \lambda^3 + 1.9557 \times 10^{-4} \lambda^2 - 9.2352 \times 10^{-2} \lambda + 13.29 \quad (15)$$

donde ambos valores deben de estar expresados en nanómetros.

Por otro lado, el modelo de Brus [167] es un modelo teórico basado en mecánica cuántica conocido como método de aproximación de masa efectiva. Este modelo expresa una relación entre el cambio de la energía de banda prohibida, ΔE , y el radio del nanocrystal, r :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{r\epsilon} \quad (16)$$

donde e es la carga del electrón, \hbar es la constante Dirac, ϵ es la constante dieléctrica del material, m_e y m_h son la masas efectivas del electrón y del hueco, respectivamente. La Tabla III muestra los diámetros de nanocrystal obtenidos mediante los dos modelos matemáticos. Los diámetros calculados se encuentran por debajo de 6.0 nm por lo que se confirma la obtención de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio.

Tabla III

Diámetros de nanocrystal calculados para el sulfuro de cadmio

Tiempo transcurrido desde la síntesis	λ (nm)	E_g (eV)	Modelo de Yu D (nm)	Modelo de Brus D (nm)
0 días	447	2.77	5.1	4.3
7 días	458	2.71	5.6	4.7
14 días	467	2.65	6.0	5.1

El tamaño de los nanocristales fue confirmado por medio de TEM. La Figura 37 muestra una imagen de TEM de los puntos cuánticos recién sintetizados [168], los cuales tienen un diámetro promedio de 5.0 nm, lo cual concuerda con el diámetro promedio obtenido utilizando el modelo de Yu. En la imagen se observa que los puntos cuánticos forman aglomerados de 15 a 20 nm, cuya formación se atribuye a la preparación de la muestra en la rejilla.

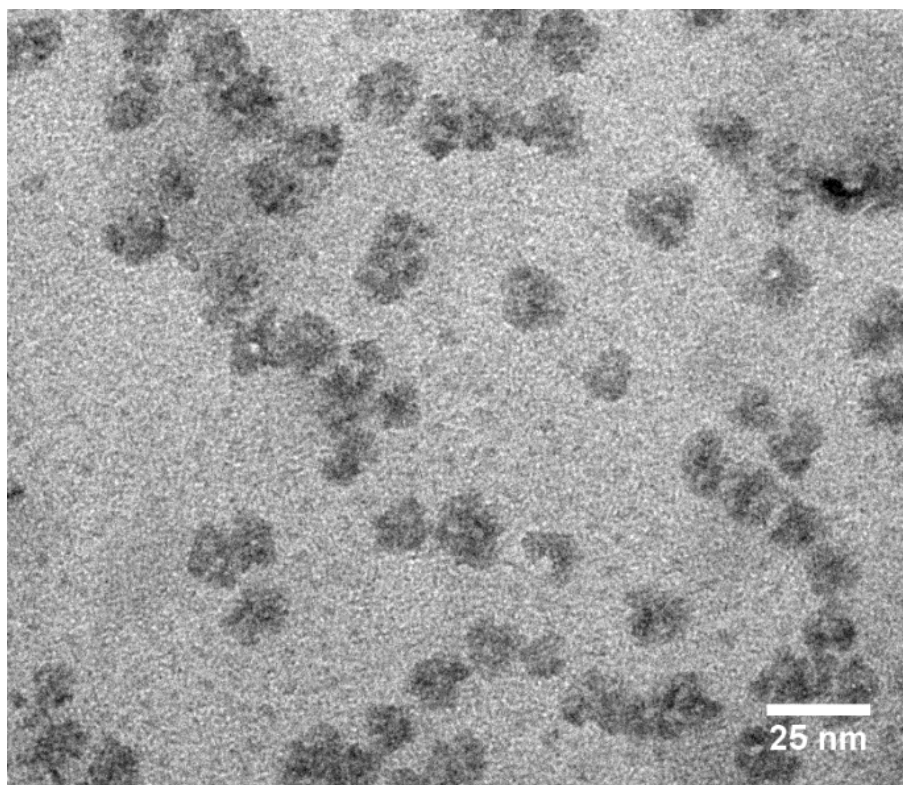


Figura 37. Imagen de TEM de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio recién sintetizados. Reproducido con permiso de *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **2013**, 1617, 151 [168].

Además del crecimiento de los puntos cuánticos, las dispersiones de sulfuro de cadmio presentaron cambios en sus intensidades de luminiscencia [162], lo cual se muestra en la Figura 38. La longitud de onda de excitación fue 390 nm y la banda de

emisión se observó alrededor de 600 nm. Esta emisión puede ser atribuida a niveles profundos asociados a defectos, principalmente átomos de cadmio intersticiales [169]. La intensidad de luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio disminuye en un 20% después de 7 días y otro 30% después de otros 7 días; lo cual significa que después de 14 días, la intensidad de luminiscencia disminuye a la mitad.

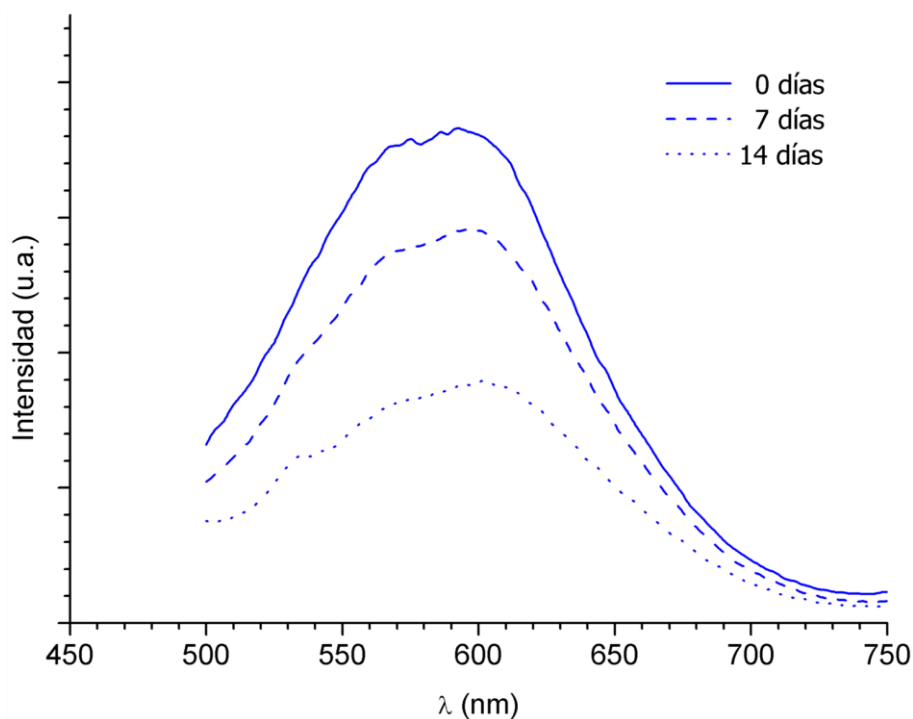


Figura 38. Espectros de luminiscencia de la dispersión acuosa de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio recién sintetizados y después de varios días de almacenamiento. Reproducido de *Revista Mexicana de Física*, **2013**, 59, 160 [162].

Por otro lado, se determinó el efecto de la concentración de iones hidróxido, o valor de pH alcalino, sobre la intensidad de luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio. Sin embargo, se encontró que las dispersiones eran inestables y terminaban precipitando después de cierta concentración de NaOH. Con la finalidad de cuantificar el

porcentaje de remoción de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio se realizó un análisis por medio de espectrometría de AA, el cual consistió en determinar la cantidad de cadmio en el decantado después de centrifugar las dispersiones a 3000 rpm durante 30 min. En la Figura 39 se presenta un gráfico con los porcentajes de remoción de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio [170], en dispersión acuosa, en función de la concentración de las disoluciones de NaOH utilizadas.

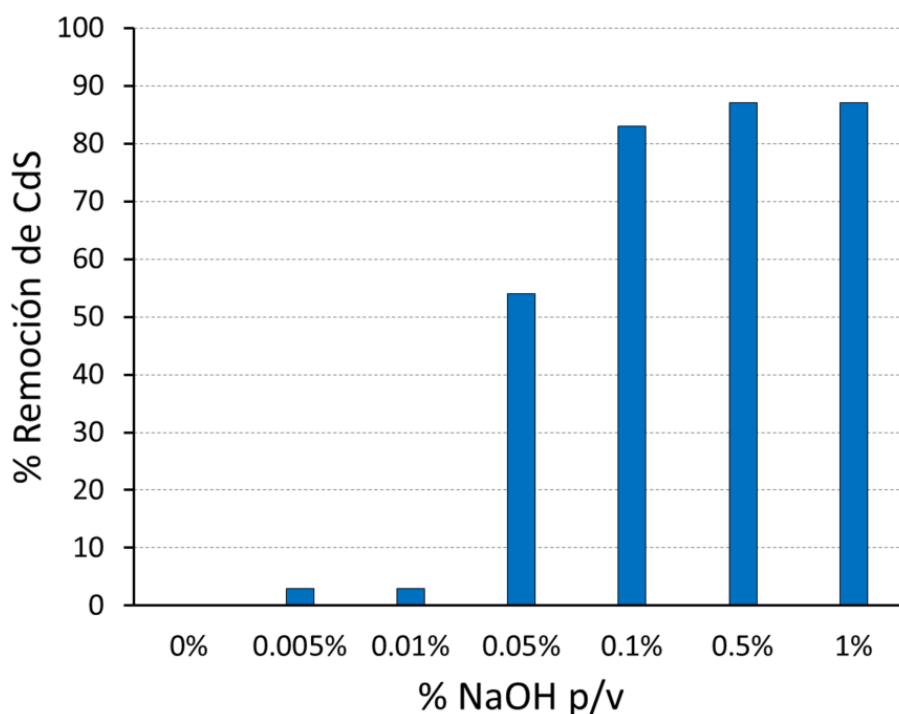


Figura 39. Porcentaje de remoción de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio en función de la concentración de NaOH de la disolución utilizada. Adaptado con permiso de *Physica B*, 2014, 453, 81 [170].

La adición de las disoluciones 0.50% y 1.0% NaOH p/v causó la precipitación inmediata de los puntos cuánticos, razón por la cual no se realizaron espectros de absorción de UV-Vis ni luminiscencia. Las dispersiones modificadas con 0.050% y 0.10% NaOH p/v se mantuvieron estables durante 2 semanas y después comenzaron a

precipitar. Los puntos cuánticos sin ninguna modificación y los modificados después de la adición de las disoluciones 0.0050% y 0.010% se mantuvieron estables por más de 8 meses; además, se encontró que mediante centrifugación únicamente es removido el 3% de los puntos cuántico de sulfuro de cadmio.

La Figura 40 muestra los espectros de absorción de UV-Vis de las dispersiones acuosas de sulfuro de cadmio después de la adición de disoluciones de NaOH a diferentes concentraciones [170]. En la imagen se puede observar que los espectros muestran un corrimiento hacia el rojo y una caída en la transmitancia de hasta en 100 veces sin modificarse la morfología del borde de absorción.

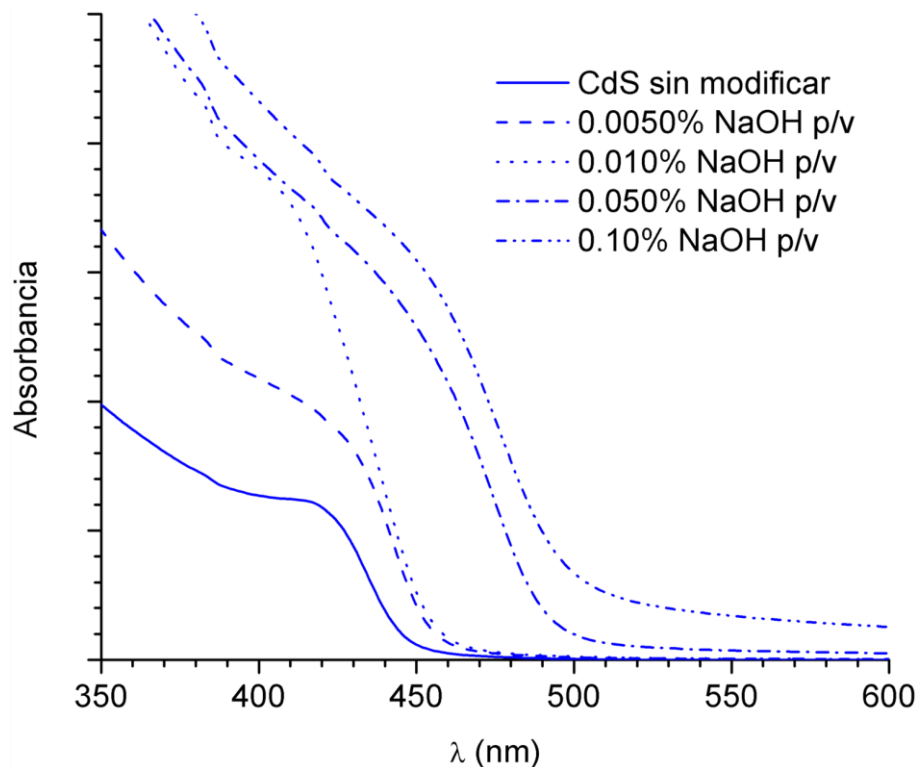


Figura 40. Espectros de absorción de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio modificados por medio de la adición de disoluciones de NaOH a diferentes concentraciones. Reproducido con permiso de *Physica B*, **2014**, 453, 81 [170].

Además, los espectros de absorción de las dispersiones de sulfuro de cadmio modificadas con 0.050% y 0.10% NaOH p/v presentan dispersión de Rayleigh, la cual es atribuida a la formación de aglomerados de gran tamaño que dispersan la luz de manera elástica. El cambio en la morfología del borde de absorción de estos últimos espectros puede ser atribuido a la formación de una cubierta de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ alrededor de los puntos cuánticos [171].

Los espectros de luminiscencia de los puntos cuánticos en función de la concentración de las disoluciones de NaOH adicionadas se muestran en la Figura 41 [170]. La longitud de onda de excitación fue 450 nm. La dispersión acuosa de sulfuro de cadmio modificada con la disolución 0.010% NaOH p/v presentó un incremento en su intensidad de luminiscencia del 70% y la modificada con la disolución 0.10% NaOH p/v un 85%.

La banda en el espectro de luminiscencia es atribuida a una emisión mediante niveles profundos y no por recombinación del borde de banda. La absorción de un fotón conduce a la formación de un excitón, pero el proceso de recombinación puede ocurrir mediante dos mecanismos diferentes. Por un lado, la recombinación del borde de banda ocurre cuando el electrón en la banda de conducción ocupa el hueco en la banda de valencia. Por otro lado, los niveles profundos asociados a defectos en el semiconductor pueden capturar o emitir electrones, lo cual conduce a radiación de menor energía con respecto al primer mecanismo. En este caso, la adición de NaOH incrementa el número de defectos, lo cual incrementa la emisión mediante niveles profundos [170]:

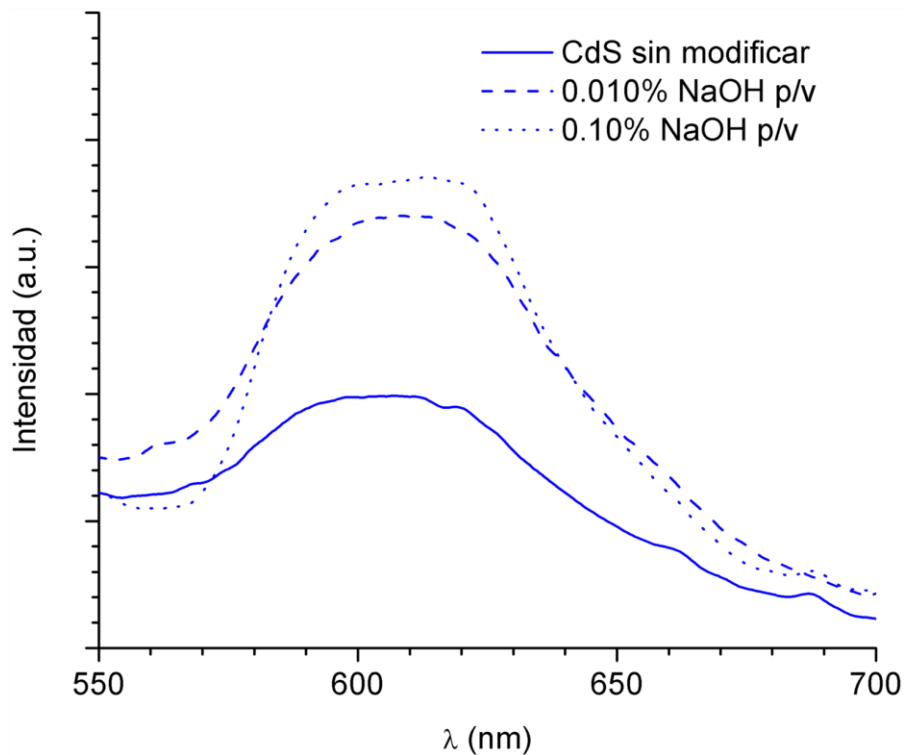


Figura 41. Espectros de luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio modificados por medio de la adición de disoluciones de NaOH a diferentes concentraciones. Reproducido con permiso de *Physica B*, **2014**, 453, 81 [170].

4.2.2 Películas Delgadas de Sulfuro de Cadmio

En la Figura 42 se muestra el espectro de transmitancia (% T) de la película delgada de sulfuro de cadmio. El espectro muestra una caída en la transmitancia en longitudes menores a los 500 nm, lo cual concuerda con los espectros de absorción en dispersión acuosa (Figura 36, página 65). A partir de estos datos se evaluó el coeficiente de absorción, α , de la película delgada y se realizó un gráfico de Tauc [172]. Considerando una transición directa permitida se graficó $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$, el gráfico obtenido se muestra en la Figura 43.

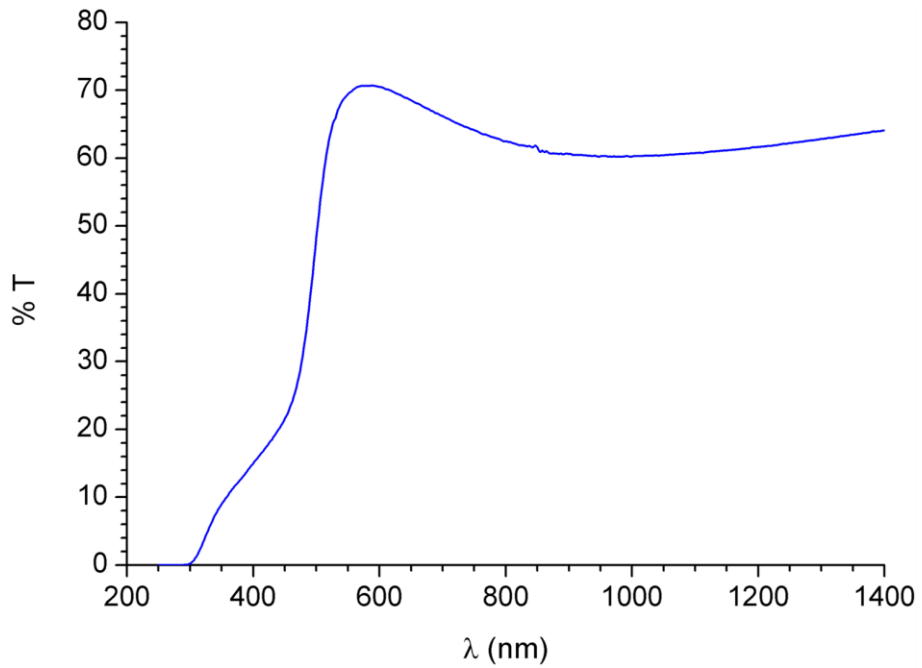


Figura 42. Espectro de transmitancia de la película delgada de sulfuro de cadmio.

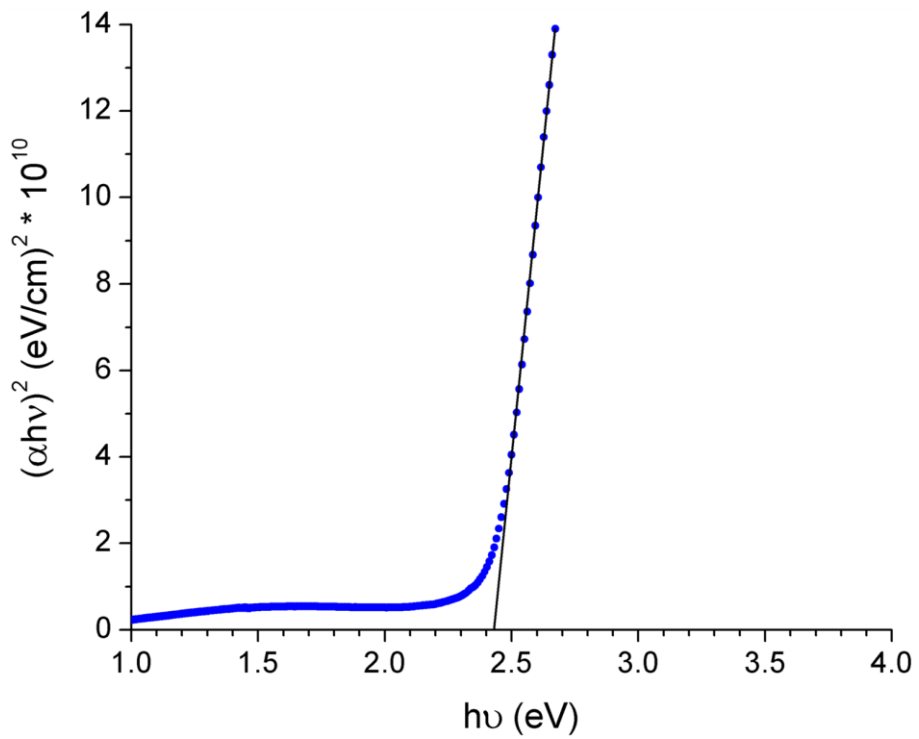


Figura 43. Gráfico de Tauc correspondiente a la película delgada de sulfuro de cadmio.

Utilizando el gráfico de Tauc se determinó que el valor de la energía de banda prohibida, E_g , para la película delgada de sulfuro de cadmio es 2.43 eV. Este valor coincide con el valor reportado para películas delgadas de este semiconductor [173].

La Figura 44 muestra el espectro de luminiscencia de la película delgada de sulfuro de cadmio. La longitud de onda utilizada como haz de excitación fue 390 nm y el máximo de la banda de emisión se observó entre 550 y 560 nm. Esta emisión es similar a la observada para los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio en dispersión acuosa (Figura 38, página 69).

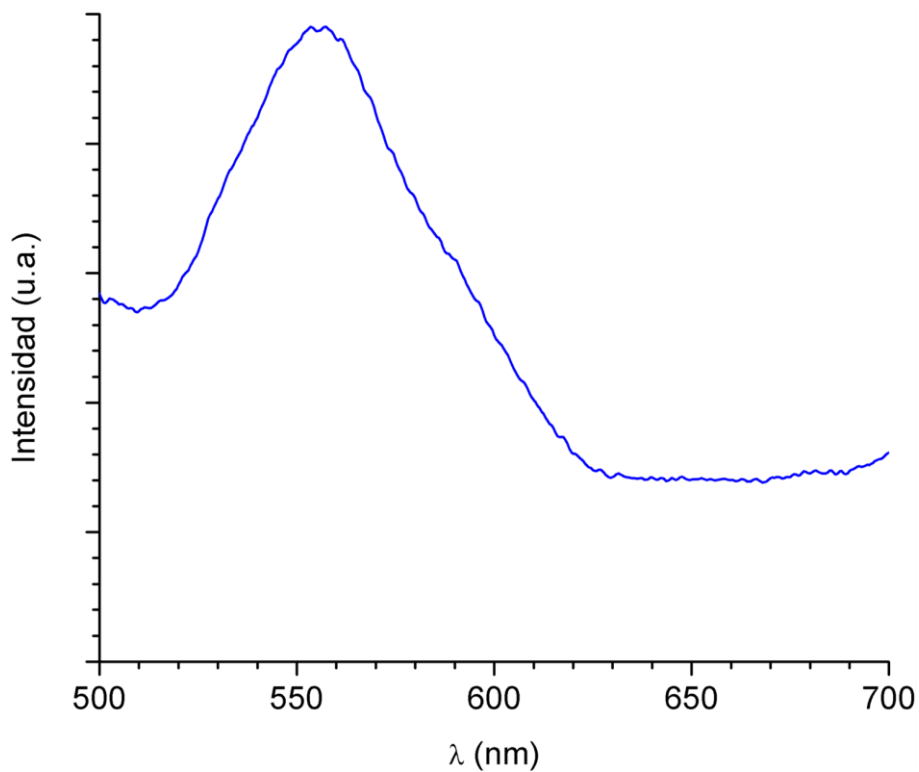


Figura 44. Espectro de luminiscencia de la película delgada de sulfuro de cadmio.

El espesor medido de las películas de sulfuro de cadmio, por medio de perfilometría, fue de 400 nm; el cual es adecuado para evaluar propiedades ópticas, si hubiese sido

menor, el espectrofotómetro de fluorescencia no sería capaz de detectar la emisión. En la imagen de SEM de la Figura 45 se puede observar la morfología de una película delgada de sulfuro de cadmio. La morfología obtenida es típica para una película delgada de un calcogenuro formada mediante la técnica de CBD, después de un tratamiento térmico [172].

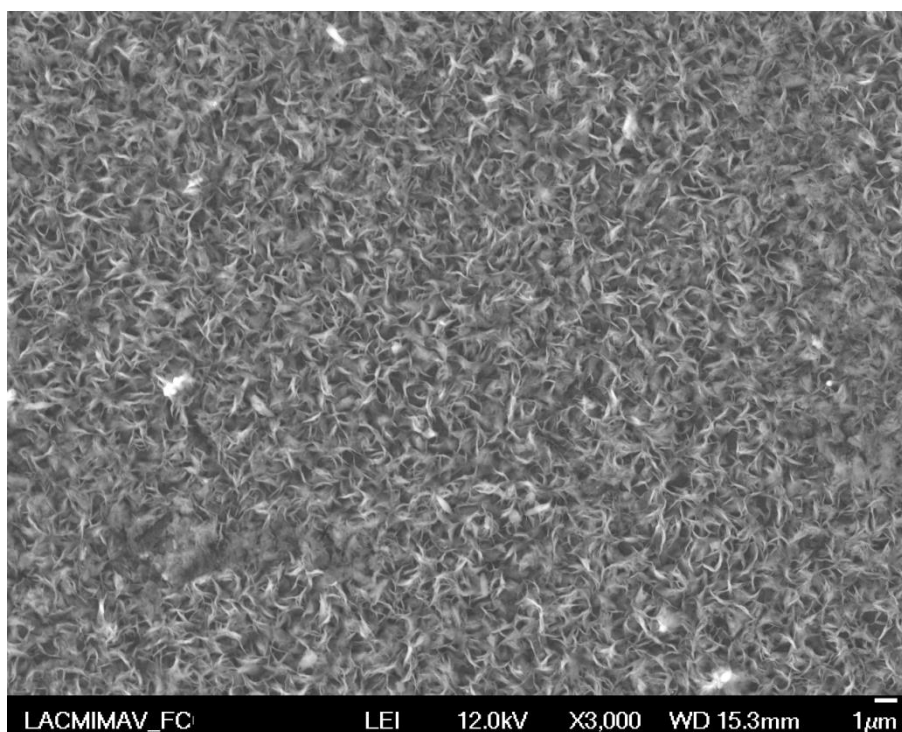


Figura 45. Imagen de SEM de la película delgada de sulfuro de cadmio.

El difractograma correspondiente a la película delgada de sulfuro de cadmio se muestra en la Figura 46. El patrón de difracción fue obtenido utilizando la radiación K_{α} del Cu correspondiente a una longitud de onda $\lambda = 0.1541$ nm. Utilizando los archivos CIF (*Crystallographic Information File*), correspondientes al trabajo publicado por Wyckoff en 1963 [174], y el programa computacional *Mercury 3.5.1* se simularon los patrones de

XRD en polvo para los dos polimorfos del sulfuro de cadmio (Apéndice C). Los dos difractogramas simulados se incluyen en la Figura 46.

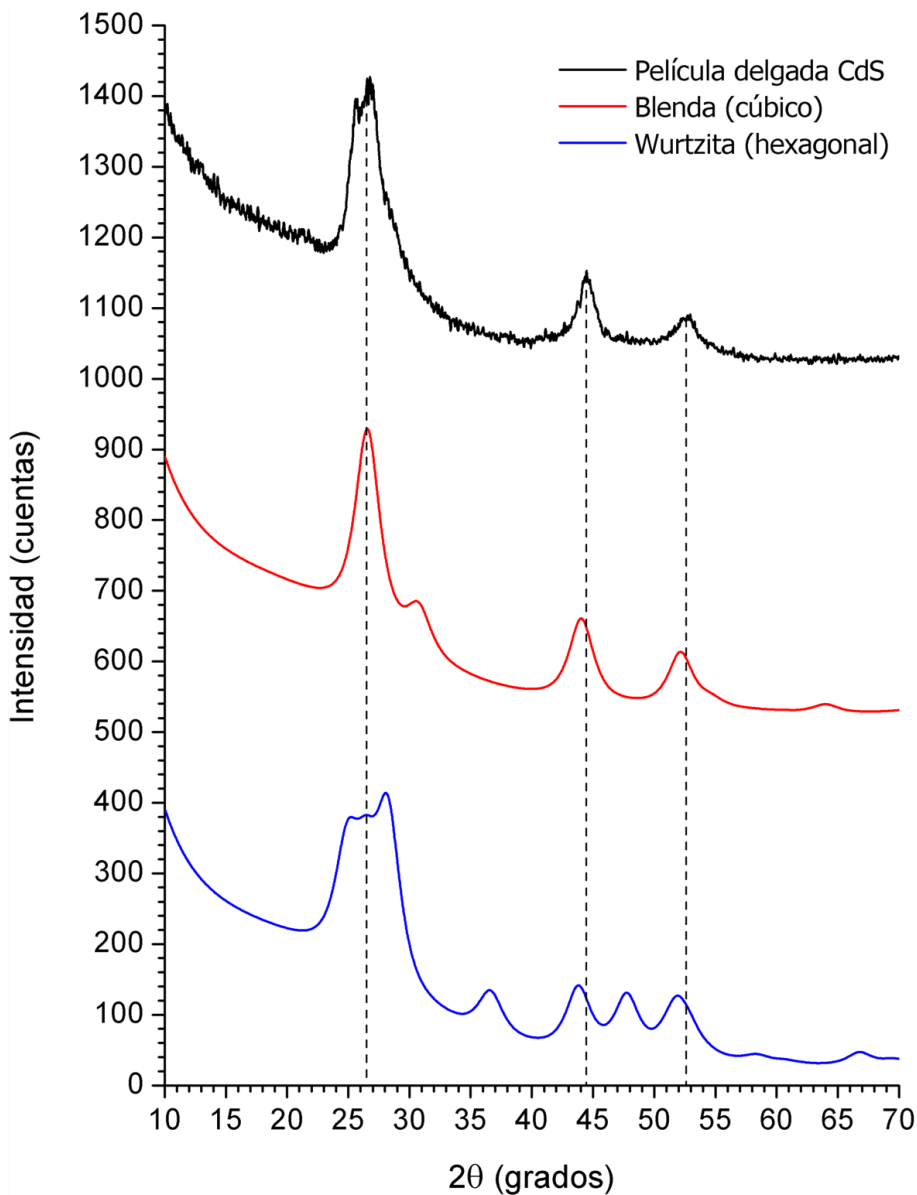


Figura 46. Difractograma de rayos X ($\lambda = 0.1541$ nm) de la película delgada de sulfuro de cadmio y patrones de difracción simulados de los polimorfos blenda y wurtzita.

El patrón de XRD de la película delgada concuerda con el difractograma simulado de la blenda de cadmio. Los tres picos de difracción que se pueden distinguir corresponden

a los planos (111), (220) y (311); los cuales están localizados en el patrón simulado a 26.5° , 44.0° y 52.1° , respectivamente. No se logró confirmar la presencia de la wurtzita de cadmio en la película delgada. Además, el valor de energía de banda prohibida medido para las películas delgadas de sulfuro de cadmio concuerda con un sistema cúbico (2.43 eV) y no con un sistema hexagonal (2.57 eV) [175].

La Figura 47 muestra la señal de fotorrespuesta de la película delgada de sulfuro de cadmio aplicando una diferencia de potencial de 5 V. La intensidad de la corriente, I , medida con la lámpara de tungsteno-halógeno encendida fue de 2.8×10^{-7} A. La intensidad de la corriente depende del espesor de la película delgada por debajo de los 100 nm [176], el valor medido concuerda con los valores reportados para el sulfuro de cadmio, en película delgada, obtenido mediante la técnica de CBD [177].

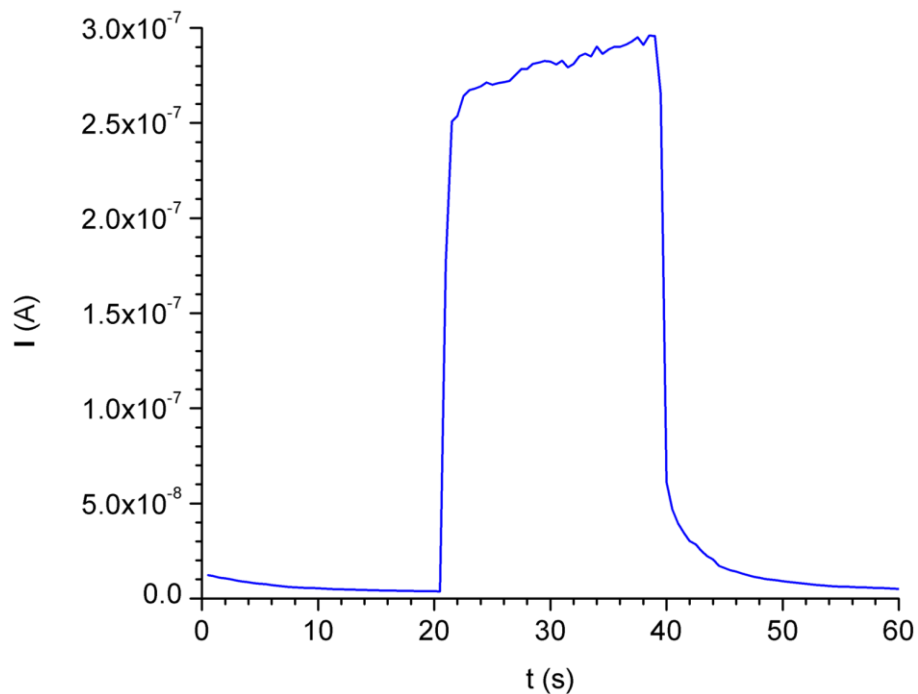


Figura 47. Señal de fotorrespuesta de la película delgada de sulfuro de cadmio.

4.3 *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol)

La Figura 48 muestra el espectro de IR del 4-aminotiofenol. El espectro muestra dos bandas estrechas de intensidad media características de una amina primaria. Estas bandas vibracionales se encuentran localizadas a 3353 y 3436 cm^{-1} , las cuales corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces del grupo H–N–H, respectivamente.

Asimismo, en la Figura 49 se muestra el espectro de IR del tereftaldehído. Este espectro presenta una banda estrecha de intensidad alta característica del grupo carbonilo. Dicha banda vibracional se encuentra localizada a 1685 cm^{-1} y corresponde al estiramiento del enlace C=O.

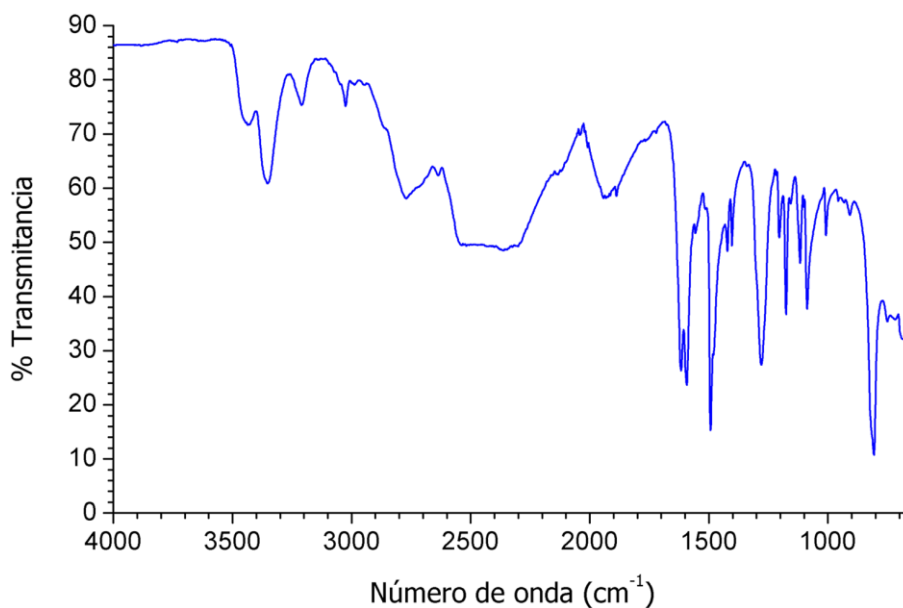


Figura 48. Espectro de IR del 4-aminotiofenol.

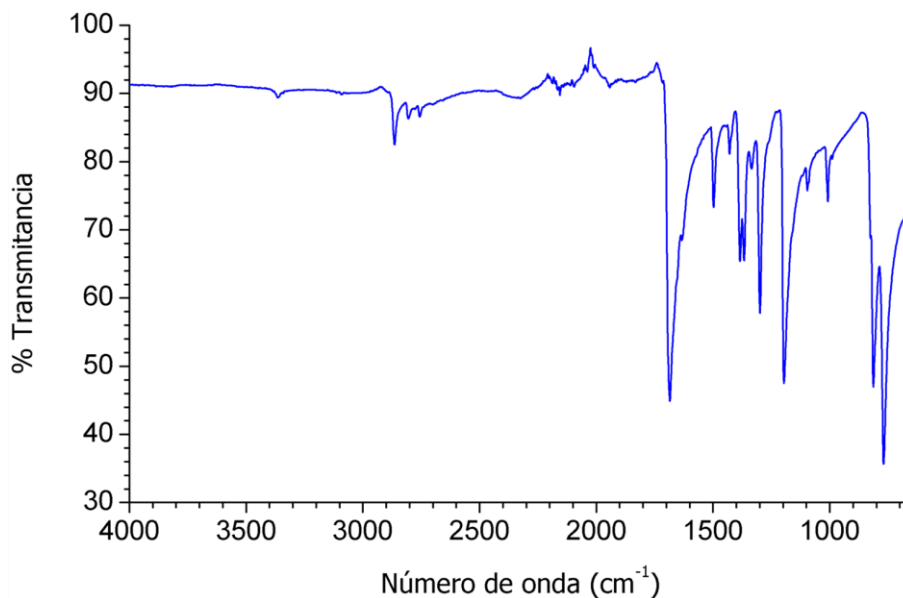


Figura 49. Espectro de IR del tereftaldehído.

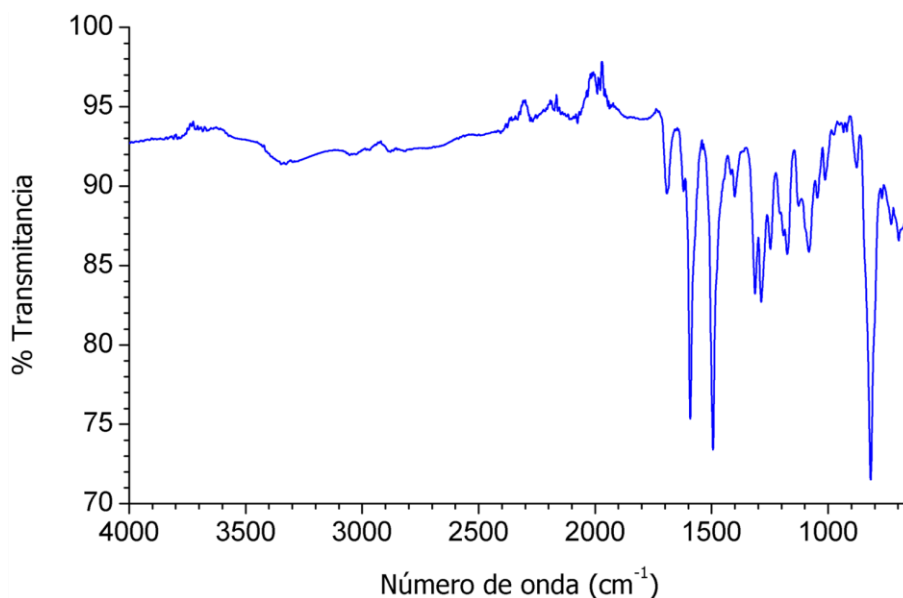


Figura 50. Espectro de IR del compuesto sulfurado *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol).

El espectro de IR del ligante *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) se muestra en la Figura 50. El espectro no presenta las señales de los estiramientos simétrico y asimétrico de los enlaces del grupo H–N–H del 4-aminotiofenol, ni la

correspondiente al estiramiento del enlace C=O del tereftaldehído se puede confirmar; estos grupos funcionales desaparecen en el producto. Además, el espectro presenta una banda estrecha de intensidad media característica de un grupo imino, el cual fue formado en la reacción de condensación. Esta banda vibracional se encuentra localizada a 1691 cm^{-1} y se puede atribuir al estiramiento del enlace C=N.

La estructura de la molécula *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) se elucidó mediante $^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$. En la Figura 51 se muestra el espectro de $^1\text{H-NMR}$ del ligante, obtenido a 400 MHz en DMSO, en su forma deuterada. El espectro presenta la señal del tetrametilsilano (TMS) a un desplazamiento químico, δ , de 0.00 ppm, el cual es utilizado como estándar interno para determinar los desplazamientos químicos de los hidrógenos del ligante. La señal localizada a 2.54 ppm corresponde a los hidrógenos de los dos grupos metilo equivalentes del DMSO [178], estas señales son generadas por el DMSO residual presente en el DMSO deuterado.

Los hidrógenos de los grupos mercapto (-SH) aparecen como un singulete en 3.81 ppm, los de los grupos imino (-CH=N-) se localizan a 10.13 ppm en forma de singulete, los cuatro del anillo central aparecen como un singulete en 8.10 ppm, ya que forman un sistema X-Ar-X en posición *para*; finalmente los hidrógenos de los anillos laterales aparecen como dos dobletes con una constante de acoplamiento, $^3J_{\text{orto}}$, de 8.5 Hz, el doblete centrado en 7.09 ppm corresponde a los hidrógenos en posición *orto* respecto al grupo -SH, mientras que el centrado en 6.55 ppm corresponde a los hidrógenos en posición *meta* respecto al mismo grupo. La asignación de los dobletes de este sistema X-Ar-Y en posición *para* se realizó por medio del programa computacional *MestReNova* 6.0.2-5475 de la compañía *Mestrelab Research* (Apéndice D).

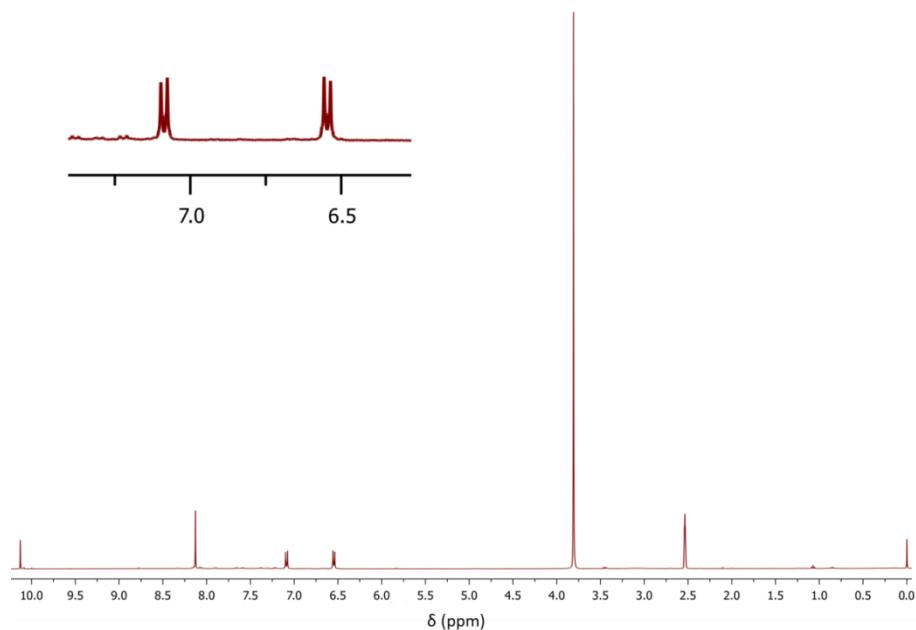


Figura 51. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ del compuesto sulfurado N,N' -[1,4-fenilenbis(metaniliden)]bis(4-aminotiofenol).

La Figura 52 muestra el espectro de $^{13}\text{C-NMR}$ del ligante, obtenido a 100 MHz en DMSO, en su forma deuterada. Los carbonos de los grupos imino se localizan en 193.67 ppm, los dos carbonos del anillo central en posición *ipso* respecto a los grupos imino aparecen en 134.00 ppm, los dos carbonos de los anillos laterales unidos al mismo grupo aparecen en 139.67 ppm, los cuatro carbonos de los anillos laterales en posición *para* respecto al grupo imino aparecen en 114.54 ppm; los carbonos en posición *ipso* respecto a los grupos mercapto, los carbonos en posición *orto* respecto al mismo grupo y los cuatro carbonos no sustituidos del anillo central aparecen como una única señal en 130.02 ppm. La asignación de los tres tipos de carbono a dicha señal se confirmó por medio del programa computacional *MestReNova* 6.0.2-5475 (Apéndice D).

Los análisis TG-DTA del compuesto muestran que es estable hasta una temperatura de 500 °C tal y como lo muestra la Figura 53.

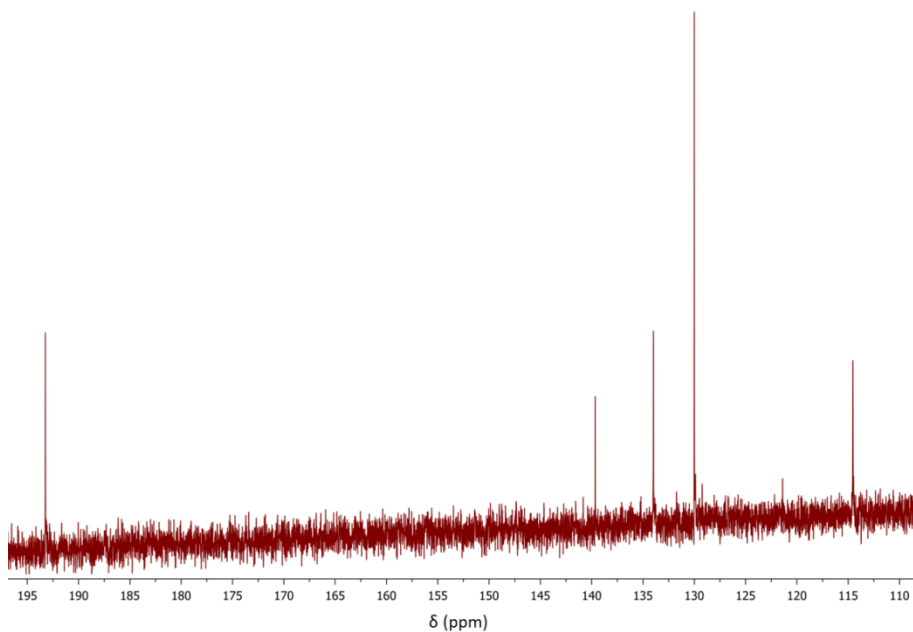


Figura 52. Espectro de ^{13}C -NMR del compuesto sulfurado N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol).

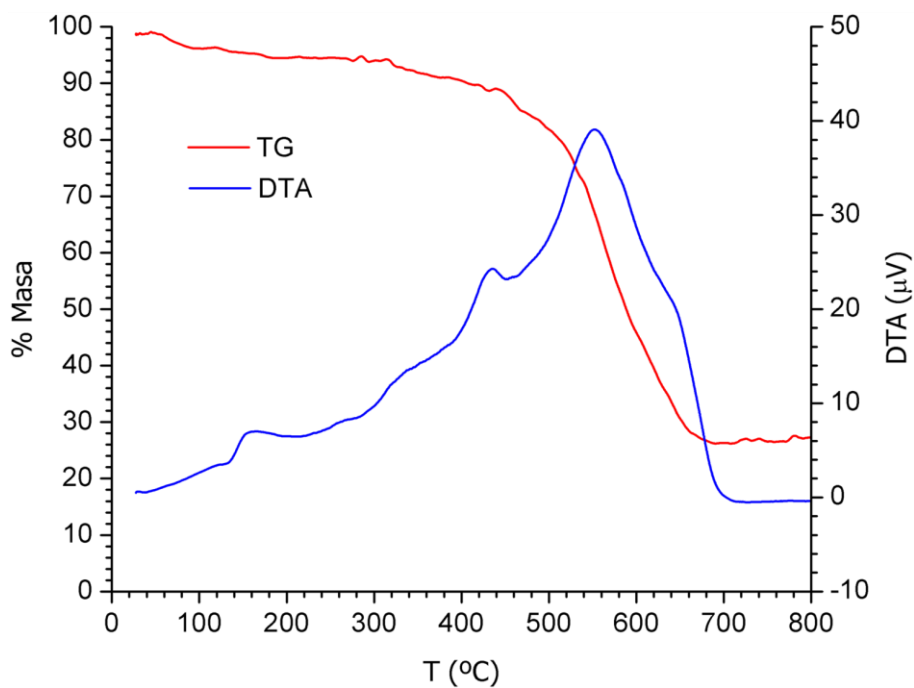


Figura 53. Análisis TG-DTA del compuesto sulfurado N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol).

4.4 Interacciones Excitón-Plasmón en Sistemas CdS-Ag y CdS-Au

4.4.1 Interacciones Excitón-Plasmón en Dispersión Acuosa

Los espectros de UV-Vis de las dispersiones de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio con nanoesferas de plata, nanoplatos triangulares de plata y nanoesferas de oro, a tres niveles de concentración, se muestran en la Figura 54, la Figura 55 y la Figura 56, respectivamente. Si restamos el efecto de la LSPR de cada metal según sea el caso, el borde de absorción de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio no presenta cambio alguno, lo que indica que la interacción excitón-plasmón entre los materiales es de un régimen débil [128].

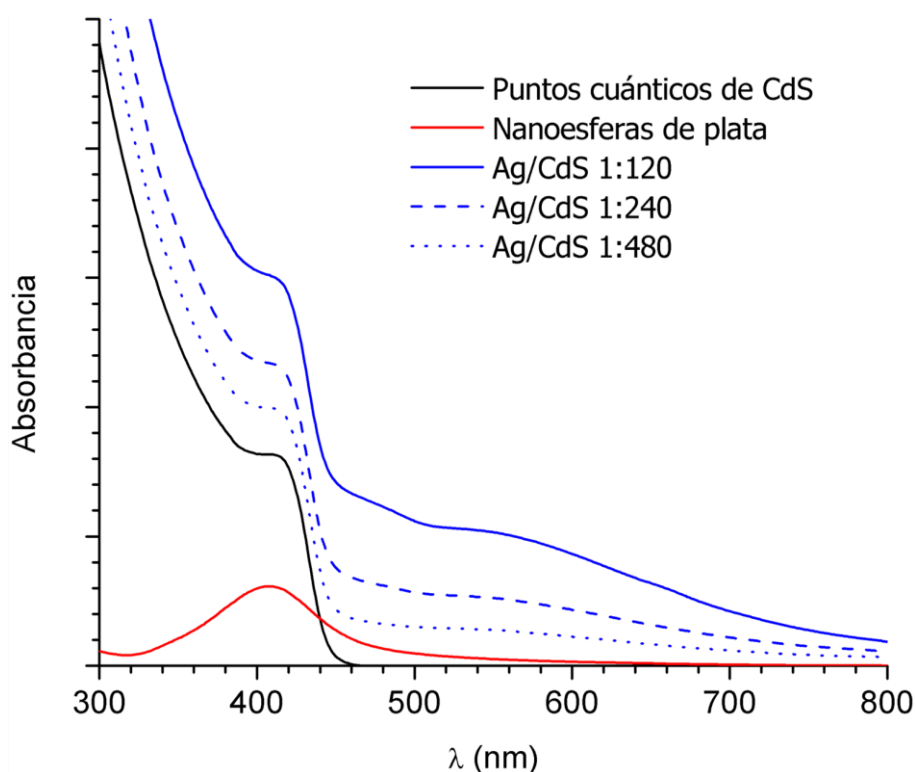


Figura 54. Espectros de absorción de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio modificados por medio de la adición de nanoesferas de plata a diferentes relaciones Ag/CdS.

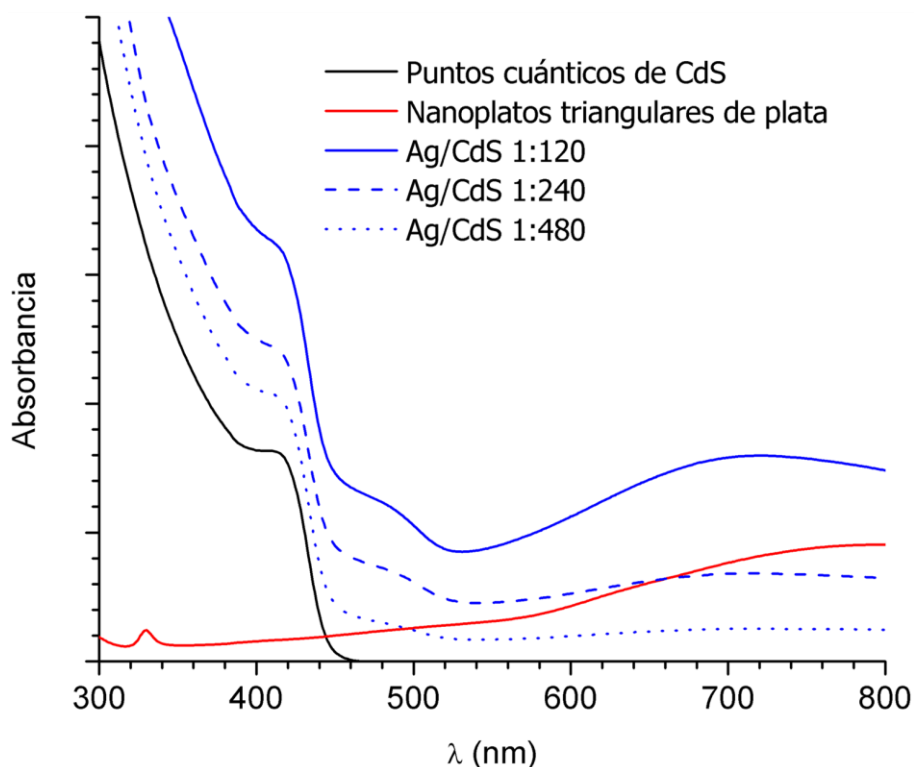


Figura 55. Espectros de absorción de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio modificados por medio de la adición de nanoplatos triangulares de plata a diferentes relaciones Ag/CdS.

La Figura 57 muestra los espectros de luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio en presencia de diferentes concentraciones de nanoesferas de plata. La concentración más baja de nanoesferas de plata, correspondiente a una relación Ag/CdS 1:480, provocó un incremento en la intensidad de la luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio de 53%. La relación Ag/CdS 1:240 ocasionó un incremento en la intensidad de la luminiscencia de los puntos cuánticos de 34%, mientras que la intensidad de la luminiscencia no presentó ningún cambio bajo una relación Ag/CdS 1:120.

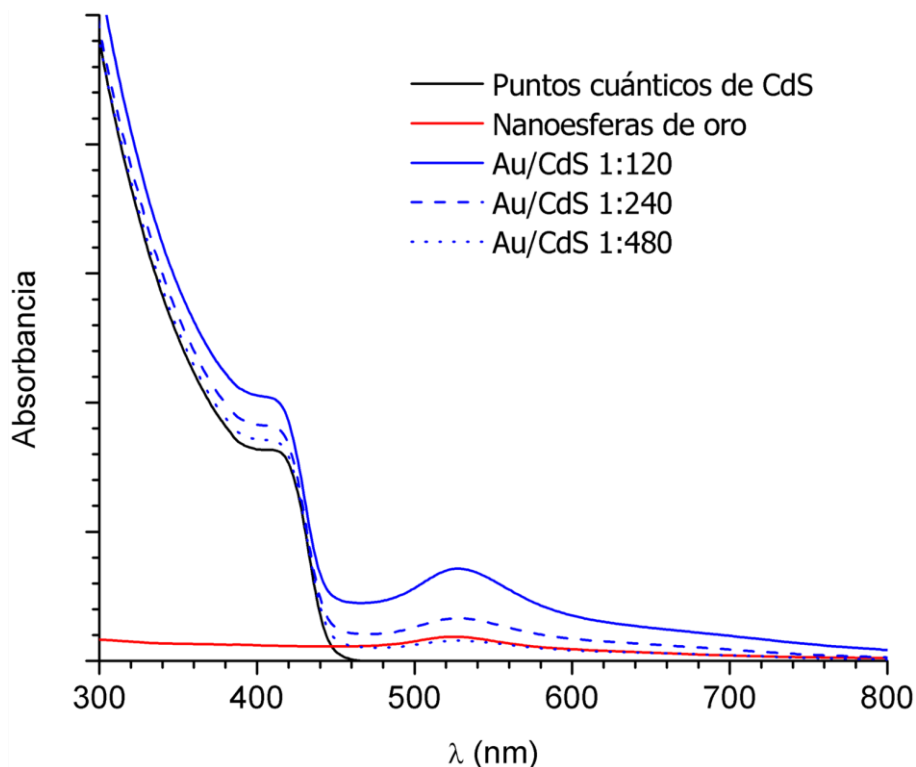


Figura 56. Espectros de absorción de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio modificados por medio de la adición de nanoesferas de oro a diferentes relaciones Au/CdS.

El incremento de la intensidad de la luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio a la menor de las concentraciones de nanoesferas de plata indica que, a dicha proporción, el fenómeno predominante entre las nanopartículas en dispersión es la amplificación del campo eléctrico local, \mathbf{E} , al semiconductor por parte del metal [127]. La disminución de la intensidad de la luminiscencia al incrementar la concentración de plata se debe al incremento en la transferencia de energía desde el semiconductor hacia el metal. En el caso de la mayor concentración de plata, la intensidad de la luminiscencia no presentó un cambio significativo, lo que nos indica que la amplificación del campo eléctrico local y la transferencia de energía desde el semiconductor hacia el metal, presentan prácticamente el mismo efecto sobre esta propiedad óptica.

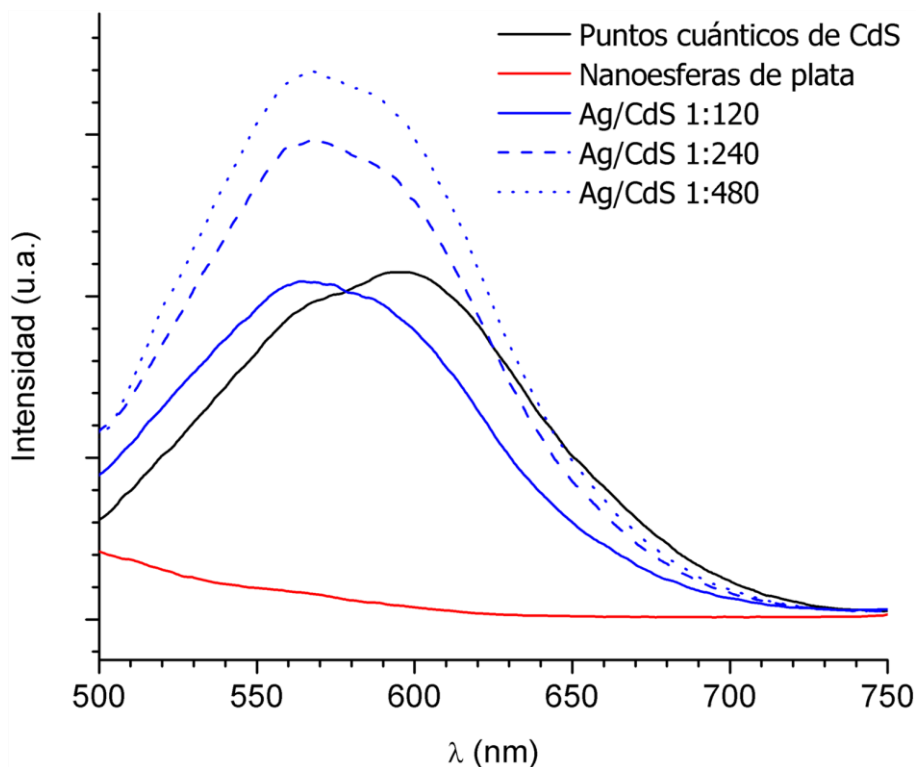


Figura 57. Espectros de luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio modificados por medio de la adición de nanoesferas de plata a diferentes relaciones Ag/CdS.

Los espectros de luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio en presencia de diferentes concentraciones de nanoplatos triangulares de plata se presentan en la Figura 58. Los tres niveles de concentración de los nanoplatos triangulares de plata causaron un incremento en la intensidad de la luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio. Sin embargo, no se encontró una tendencia de dicho incremento en función de la concentración de las nanopartículas del metal. El mayor incremento de la intensidad de la luminiscencia se presentó a una relación Ag/CdS 1:240, la cual fue de un 75%. Analizando los tipos de LSPR que pueden presentar los nanoplatos triangulares, la intensidad de campo eléctrico local es mayor en los vértices [179], lo que causaría un mayor incremento en la intensidad de la luminiscencia respecto al logrado al utilizar las

nanoesferas de plata, pero no fue así. La similitud en los incrementos de la luminiscencia de los nanoplatos triangulares y de las nanoesferas de plata puede explicarse de dos maneras. Por un lado, los iones sulfuro presentes en el medio pueden reaccionar con los vértices de los nanoplatos, los cuales son su zona más reactiva de acuerdo con el efecto Gibbs-Thomson (las superficies convexas presentan mayor energía superficial que las superficies planas) [180], disminuyendo la intensidad del campo eléctrico local en dicha zona. Por otro lado, la interacción excitón-plasmón entre los materiales nanométricos en dispersión acuosa puede manifestarse a una distancia lo suficientemente grande a la cual la morfología de la nanopartícula no influye en la intensidad del campo eléctrico.

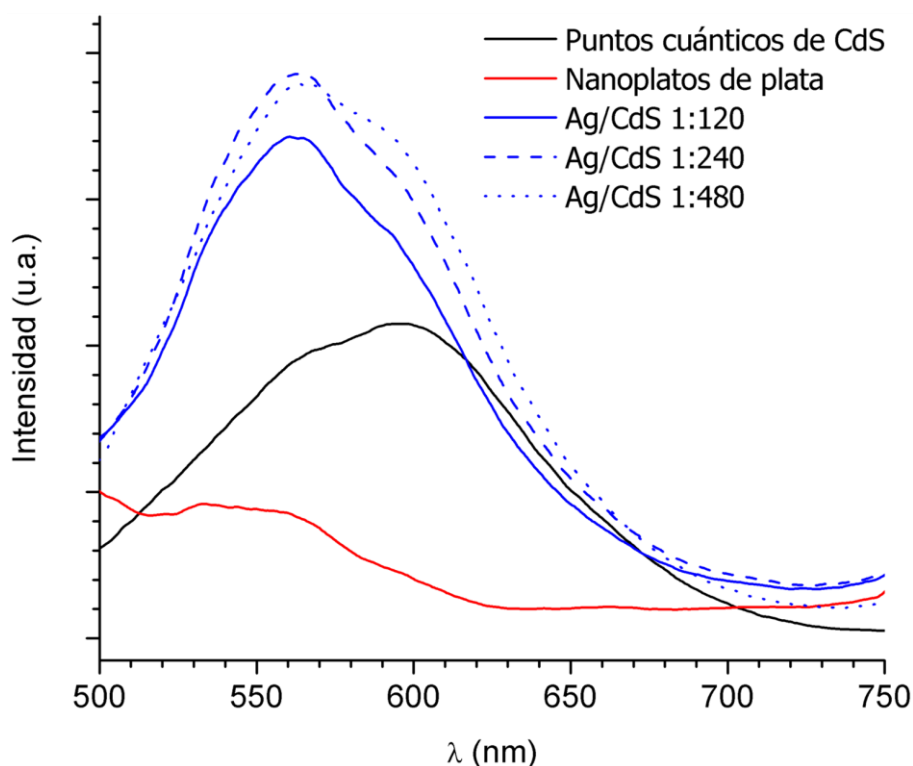


Figura 58. Espectros de luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio modificados por medio de la adición de nanoplatos triangulares de plata a diferentes relaciones Ag/CdS.

La Figura 59 presenta los espectros de luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio en presencia de diferentes concentraciones de nanoesferas de oro. Los tres niveles de relación Au/CdS de las nanoesferas de oro causaron un decremento en la intensidad de la luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio. A mayor concentración de nanoesferas de oro dicho decremento fue mayor. El decremento de la intensidad de la luminiscencia al incrementar la concentración de oro se debe al incremento en la transferencia de energía desde el semiconductor hacia el metal [127]. La concentración más alta de nanoesferas de oro, correspondiente a una relación Au/CdS 1:120, provocó un decremento en la intensidad de la luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio de 29%.

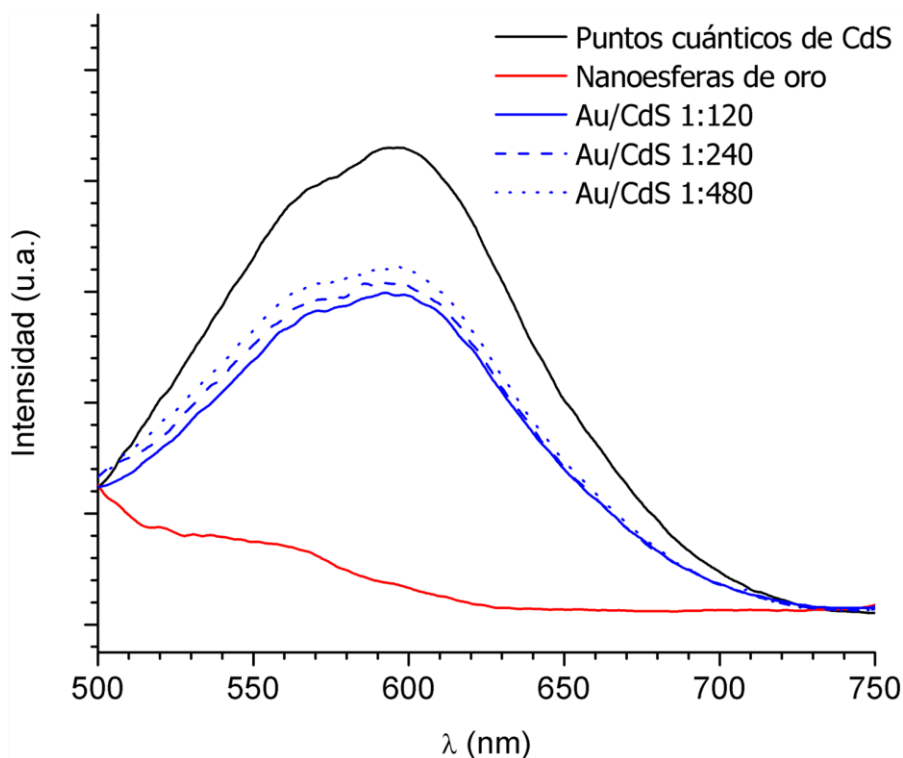


Figura 59. Espectros de luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio modificados por medio de la adición de nanoesferas de oro a diferentes relaciones Au/CdS.

De manera general, a bajas concentraciones de nanopartículas de metal noble, la plata favorece el incremento del campo eléctrico local y el oro favorece la transferencia de energía desde el semiconductor hacia el metal, lo que incrementa y suprime la intensidad de la luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio, respectivamente.

4.4.2 Formación de Superestructuras Núcleo-Satélites

La Figura 60 muestra el espectro de absorción de UV-Vis de las nanopartículas de oro obtenidas sobre una película de ITO mediante la técnica de rocío pirolítico. Dicho espectro presenta una banda de LSPR con un máximo a 550 nm, la cual concuerda con los valores reportados para las nanopartículas de oro [156].

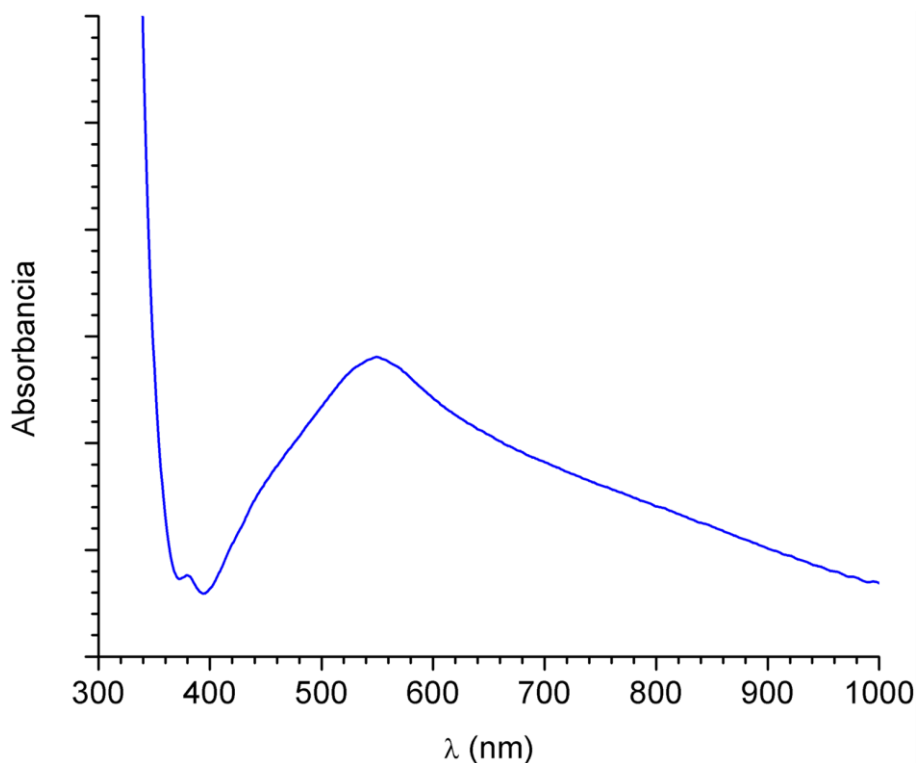


Figura 60. Espectro de absorción UV-Vis de las nanopartículas de oro obtenidas sobre ITO mediante la técnica de rocío pirolítico.

La Figura 61 muestra una imagen de SEM de las nanopartículas de oro obtenidas sobre ITO, las cuales tienen formas como triángulos, barras, rombos, entre otras. El tamaño de las nanopartículas se encuentra entre 30 y 50 nm. Además, las nanopartículas se encuentran bien distribuidas sobre la película de ITO. La variedad de formas de las nanopartículas es la causa de la gran anchura de la banda de LSPR observada por espectrofotometría UV-Vis, debido a que es el resultado de la suma de todas las LSPR correspondientes a las distintas formas de los nanocristales de oro.

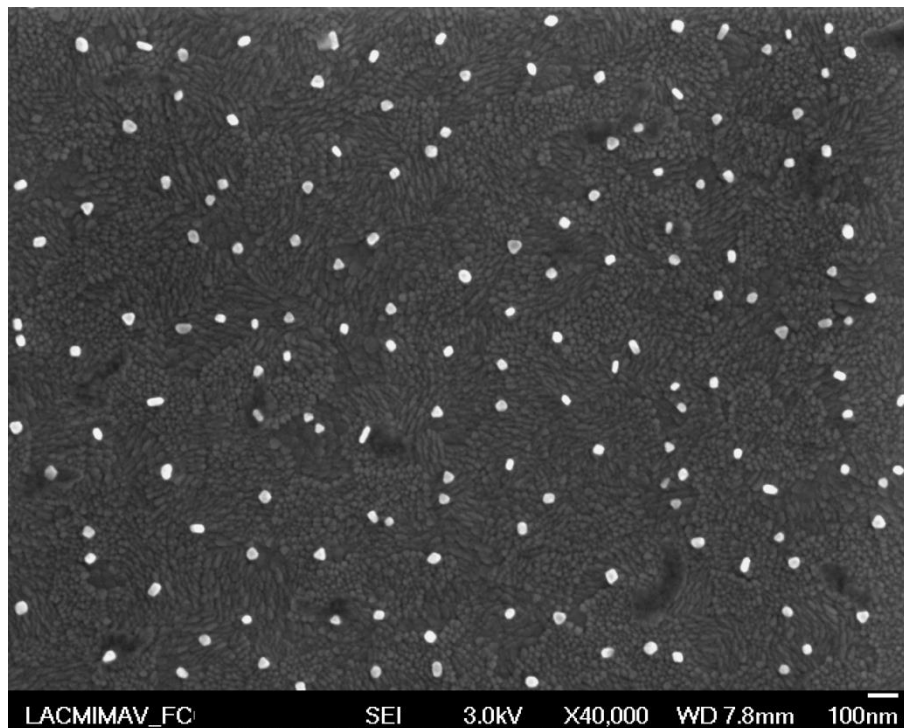


Figura 61. Imagen de SEM de las nanopartículas de oro obtenidas sobre ITO mediante la técnica de rocío pirolítico.

En la Figura 62 se muestra una imagen de las superestructuras núcleo-satélites Au-ligante-CdS obtenidas por medio de inmersiones controladas. Los cristales de oro se encuentran cubiertos por puntos cuánticos de sulfuro de cadmio. Además, podemos

observar que los puntos cuánticos se adhieren preferentemente a algunas facetas, las cuales corresponden a cierto plano cristalográfico.

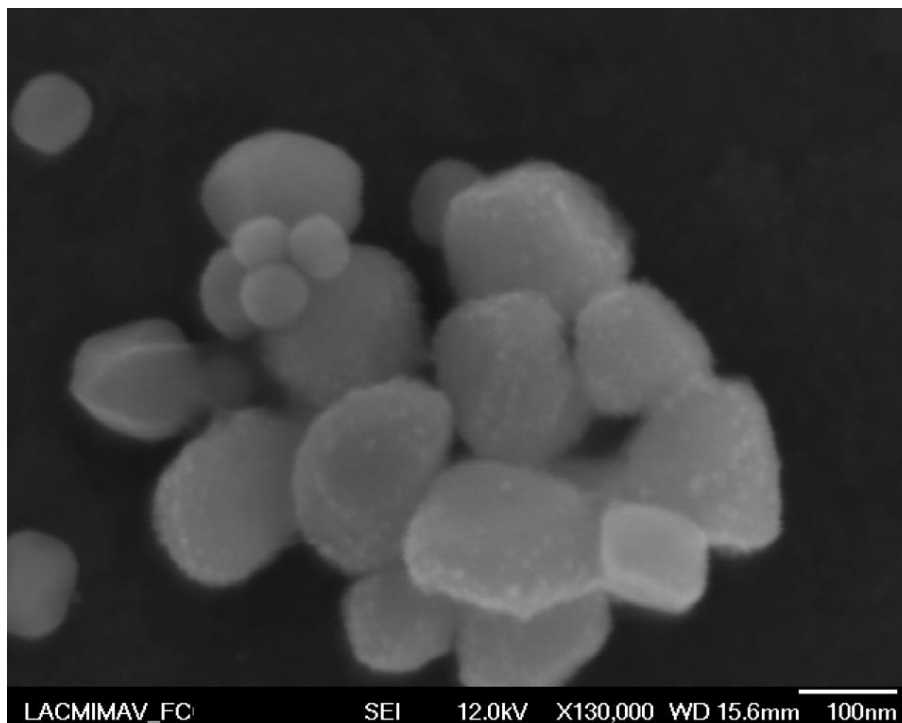


Figura 62. Imagen de SEM de las superestructuras núcleo-satélites Au-ligante-CdS.

La imagen de SEM de un nanocrystal triangular de oro se presenta en la Figura 63, en la cual podemos ver claramente que el sulfuro de cadmio se adhiere a las facetas laterales y no al superior. En un nanocrystal con estructura cristalina FCC, las facetas laterales corresponden a familias de planos $\{100\}$ y la faceta superior a planos $\{111\}$ [181]; por lo tanto, el compuesto sulfurado *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) se adsorbe preferentemente sobre el plano cristalográfico (100).

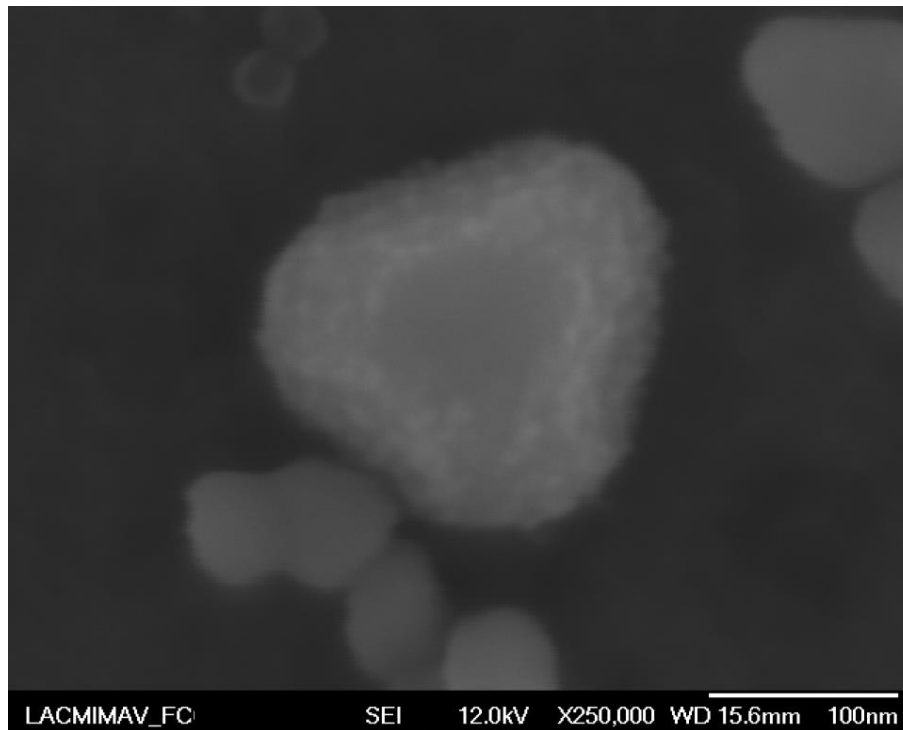


Figura 63. Imagen de SEM de un nanocrystal de oro con puntos cuánticos de sulfuro de cadmio en sus facetas laterales.

4.4.3 Interacciones Excitón-Plasmón en Película Delgada

Por una parte se evaluó el efecto de las nanopartículas de metales nobles sobre la fotorrespuesta de las películas delgadas de sulfuro de cadmio. La Figura 64 muestra las fotorrespuestas de las películas del semiconductor modificadas con los tres diferentes tipos de nanopartículas metálicas. Los nanoplatos triangulares de plata, las nanoesferas de oro y las nanoesferas de plata causaron una disminución de la fotorrespuesta en uno, dos y tres órdenes de magnitud, respectivamente. La prueba no es concluyente, debido a la configuración del equipo de medición la medida se realiza del lado modificado por las nanopartículas metálicas, lo cual puede disminuir la cantidad neta de radiación que llega

al semiconductor; además, el tamaño de las nanopartículas metálicas puede incrementar la resistividad de la superficie de la película. Se recomienda rediseñar un experimento para determinar el efecto de las interacciones excitón-plasmón sobre la fotocorriente, principalmente dentro de celdas solares.

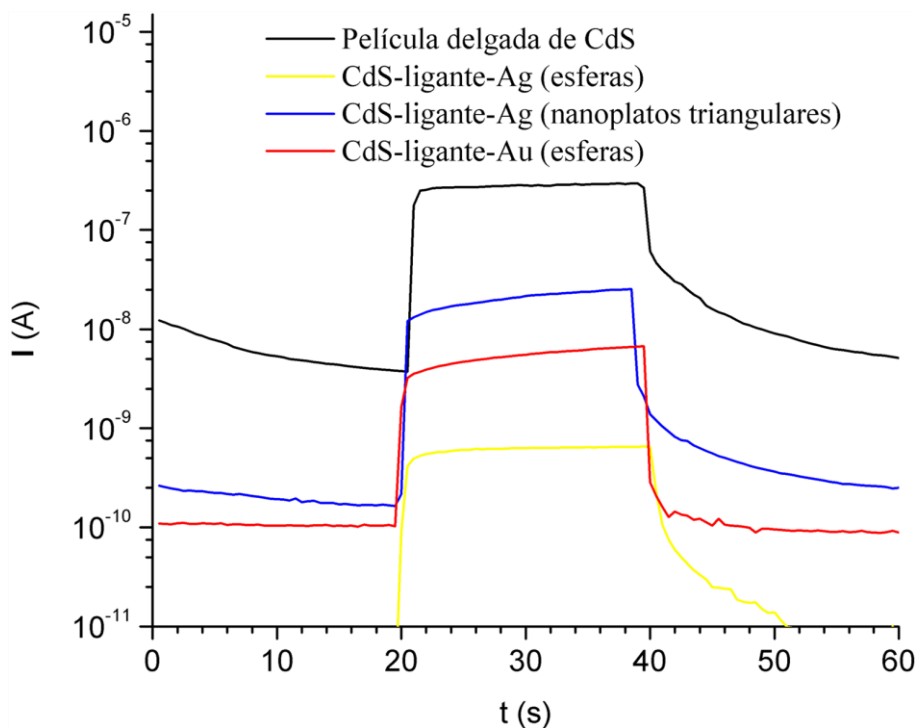


Figura 64. Señales de fotorrespuesta de las películas delgadas de sulfuro de cadmio modificadas con las nanopartículas metálicas.

Sin embargo, la evaluación de las propiedades excitón-plasmón sobre la intensidad de la luminiscencia fue exitosa. La Figura 65 presenta los espectros de luminiscencia de las películas delgadas del semiconductor con cada una de las tres nanopartículas metálicas. La formación de las superestructuras CdS-ligante-metal causó una disminución en la intensidad de la luminiscencia en los tres casos.

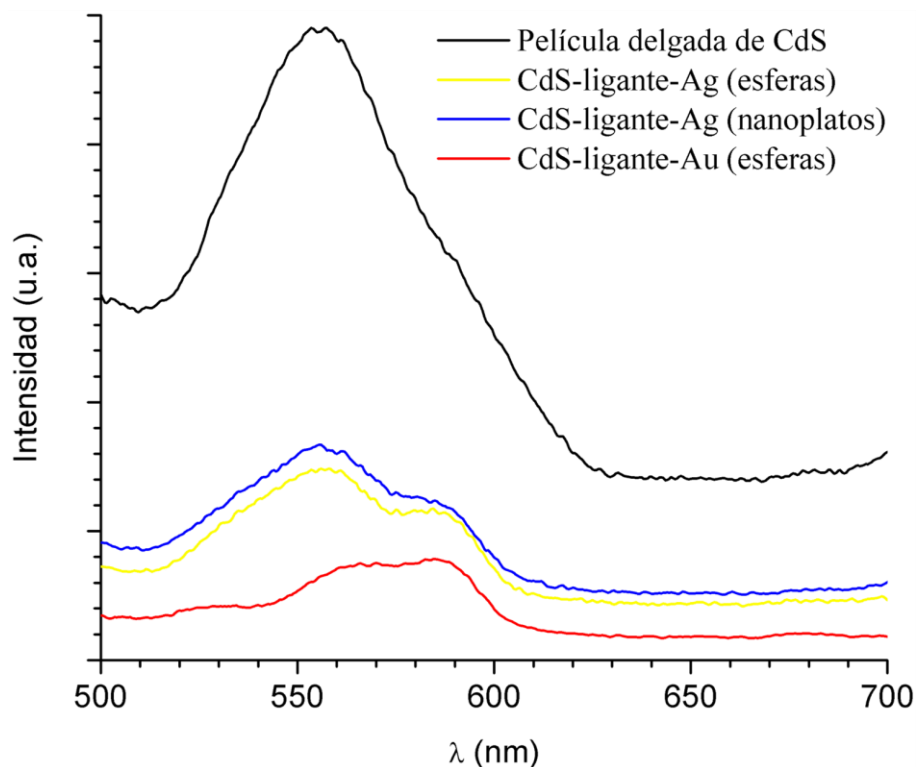


Figura 65. Espectros de luminiscencia de las superestructuras CdS-ligante-metal.

La disminución en la intensidad de la luminiscencia de la película delgada de sulfuro de cadmio fue de 70%, 66% y 87%, para las nanoesferas de plata, los nanoplatos triangulares de plata y las nanoesferas de oro, respectivamente. El efecto de los dos tipos de nanopartículas de plata es muy similar, es decir, no se observa efecto alguno atribuido a la morfología. Otra explicación es que los nanoplatos triangulares presenten un cambio en la morfología al reaccionar con el ligante sulfurado.

La Tabla IV presenta los cambios en la intensidad de luminiscencia de sulfuro de cadmio en dispersión acuosa en forma de puntos cuánticos y en película delgada sobre vidrio; en presencia de cada uno de los tres tipos de nanopartículas de metales nobles. En dispersión acuosa no se utilizó el ligante sulfurado y encontramos que, de manera

general, las nanopartículas de plata presentan un incremento en la intensidad de la luminiscencia, mientras que las nanopartículas de oro disminuyen la intensidad de la misma. Contrariamente, en película delgada se utilizó el compuesto sulfurado *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) como conector molecular entre el sulfuro de cadmio y el metal noble; encontrando que ambos metales causaron una disminución en la intensidad de la luminiscencia. Por lo tanto, podemos inferir que el *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) favorece la transferencia de energía desde el semiconductor hacia el metal, lo cual se debe a la conductividad de la molécula atribuida a su completa conjugación (Apéndice B).

Tabla IV

Cambios en la intensidad de la luminiscencia del sulfuro de cadmio modificado con nanopartículas metálicas

Nanopartícula metálica	Puntos cuánticos	Película delgada
Nanoesferas de plata	+ 53%	- 70%
Nanoplatos triangulares de plata	+ 75%	- 66%
Nanoesferas de oro	- 29%	- 87%

La Figura 66 muestra una imagen de SEM de las nanoesferas de plata sobre la superficie de la película delgada de sulfuro de cadmio. En la imagen se pueden ver la distribución de las nanoesferas de plata y la formación de algunos aglomerados de 100 a 200 nm. La Figura 67 muestra el resultado del microanálisis por dispersión de energías de rayos X, el cual confirmó la presencia de plata (Ag 2.984 keV) sobre la película de sulfuro de cadmio (Cd 3.133 keV y S 2.307 keV).

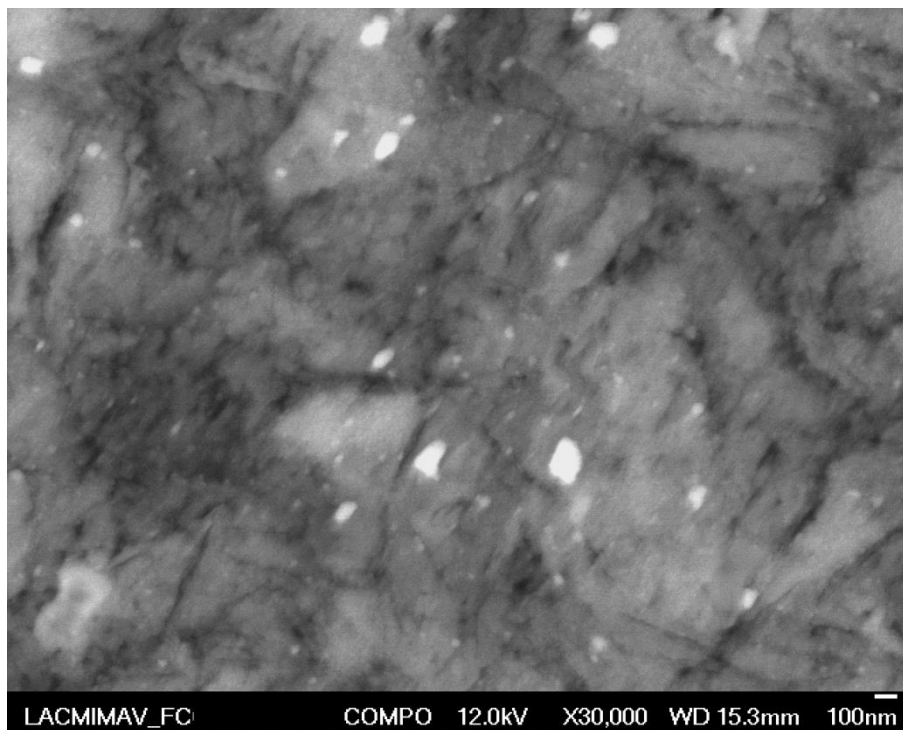


Figura 66. Imagen de SEM de las nanoesferas de plata sobre la película delgada de sulfuro de cadmio.

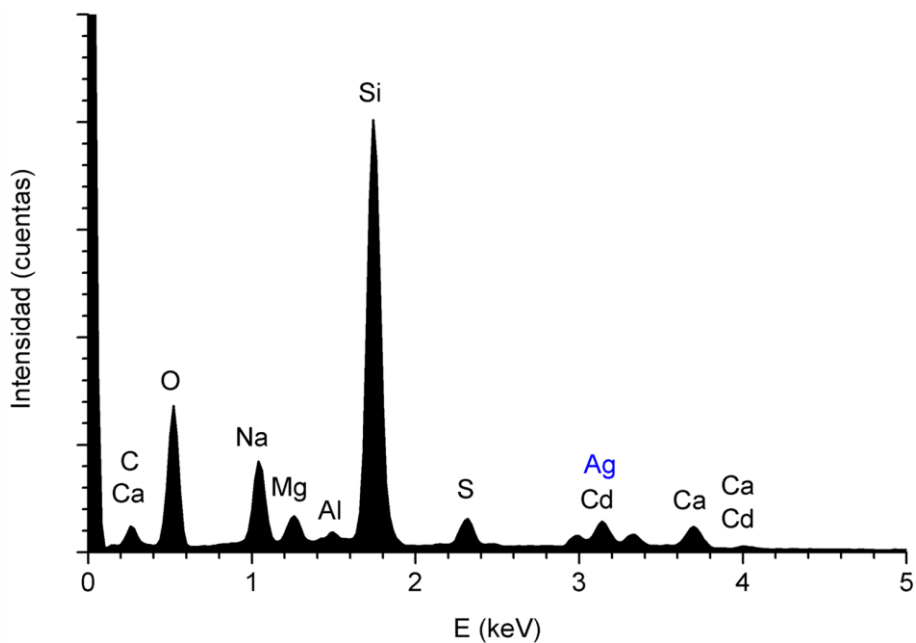


Figura 67. Microanálisis por dispersión de energías de rayos X de las nanoesferas de plata sobre la película delgada de sulfuro de cadmio.

En la Figura 68 se muestra una imagen de SEM de los nanoplatos triangulares de plata sobre la superficie de la película delgada de sulfuro de cadmio. En la imagen se puede observar la aglomeración de las partículas de plata sobre el semiconductor. Únicamente es posible identificar algunas estructuras triangulares, lo que concuerda con el supuesto de la transformación morfológica de los nanoplatos triangulares. Además, el decremento de la intensidad de la luminiscencia del sulfuro de cadmio causado por los nanoplatos triangulares de plata es muy similar al causado por las nanoesferas del mismo metal; por lo tanto, no se observa un efecto relacionado con la morfología de la nanopartícula al utilizar el compuesto sulfurado como conector. En la Figura 69 se presenta el resultado del microanálisis por dispersión de energías de rayos X, el cual confirmó la presencia de plata sobre la película de sulfuro de cadmio.

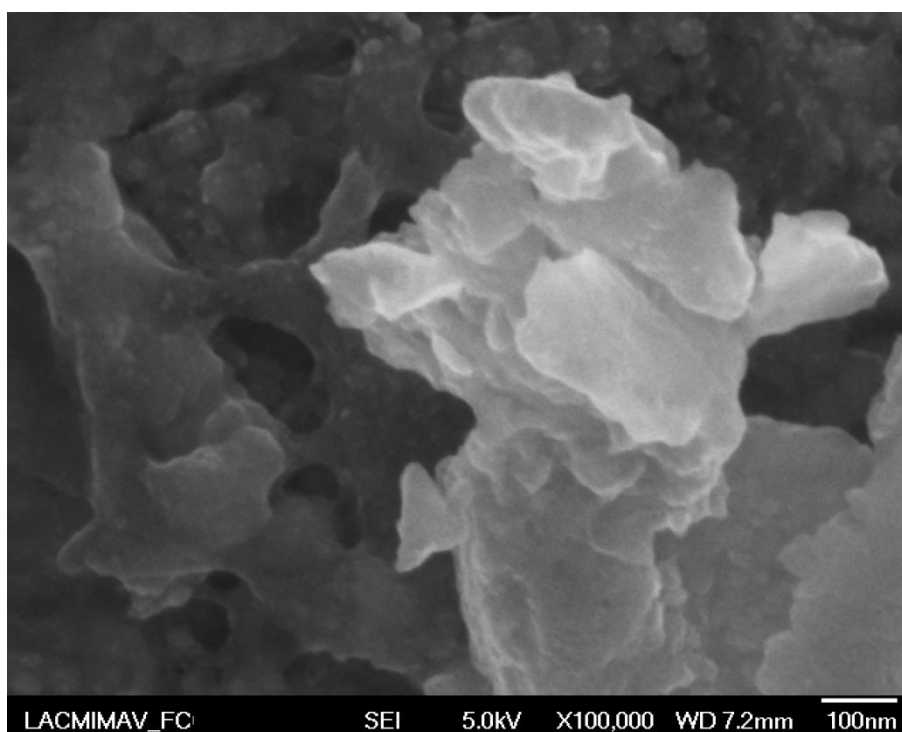


Figura 68. Imagen de SEM de los nanoplatos triangulares de plata sobre la película delgada de sulfuro de cadmio.

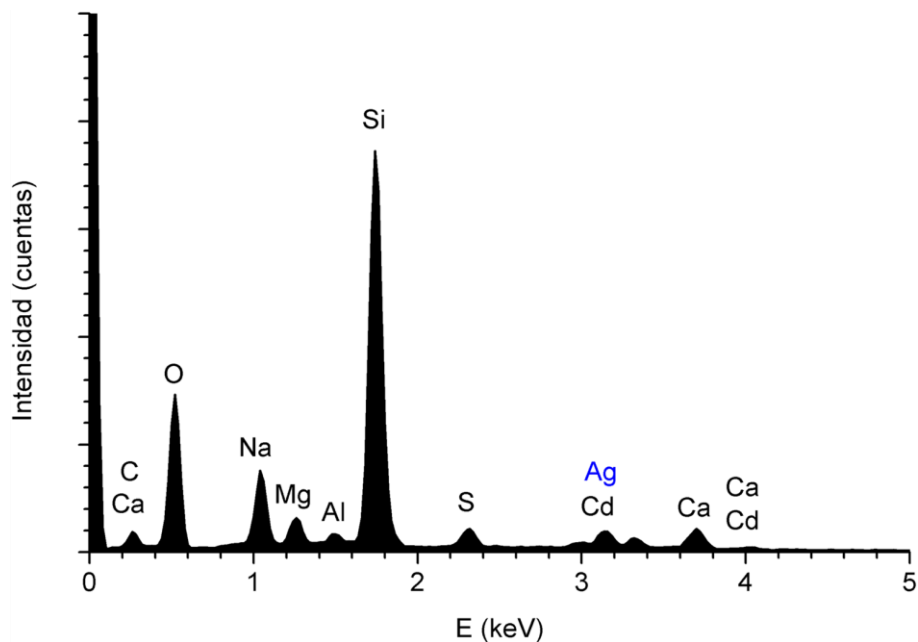


Figura 69. Microanálisis por dispersión de energías de rayos X de los nanoplatos triangulares de plata sobre la película delgada de sulfuro de cadmio.

Una imagen de SEM de las nanoesferas de oro sobre la superficie de la película delgada de sulfuro de cadmio se muestra en la Figura 70. En la imagen se pueden ver la distribución de las nanoesferas de oro y la formación de algunos sistemas concatenados. El resultado del microanálisis por dispersión de energías de rayos X, el cual confirmó la presencia de oro (Au 2.120 keV) sobre la película de sulfuro de cadmio, se muestra en la Figura 71. Las nanopartículas de oro presentaron una mejor compatibilidad con el ligante sulfurado, lo cual se refleja como una menor aglomeración respecto a las nanopartículas de plata. Además, la formación de las estructuras concatenadas de oro se puede atribuir al compuesto *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol), el cual funciona como conector entre las nanoesferas de oro. Con base en lo anterior, el ligante sulfurado podría ser utilizado en la fabricación de arreglos de nanopartículas para formar estructuras plasmónicas más complejas.

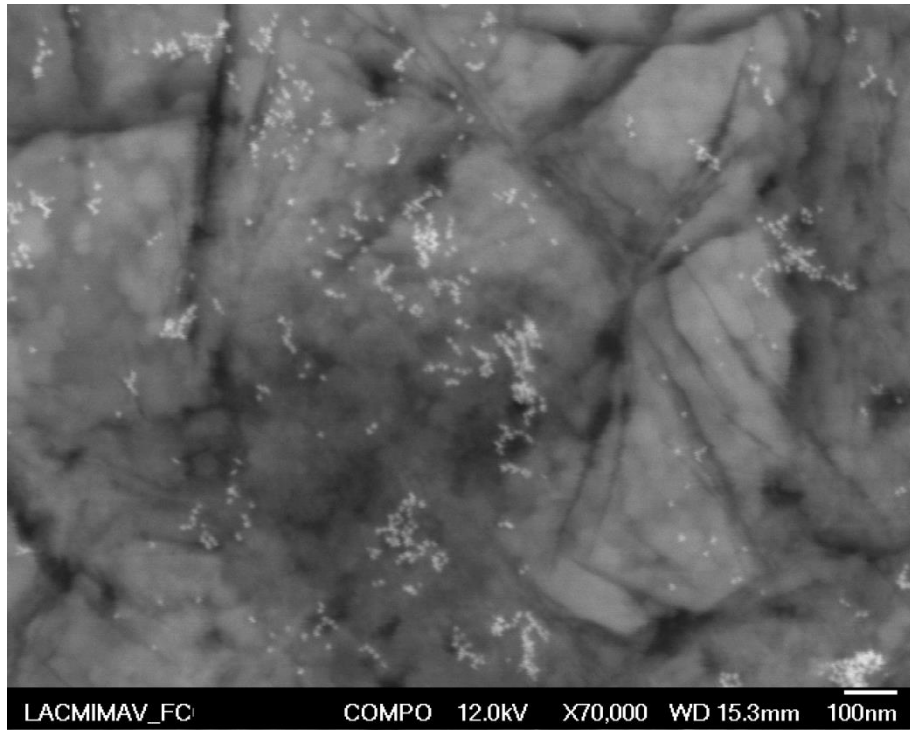


Figura 70. Imagen de SEM de las nanoesferas de oro sobre la película delgada de sulfuro de cadmio.

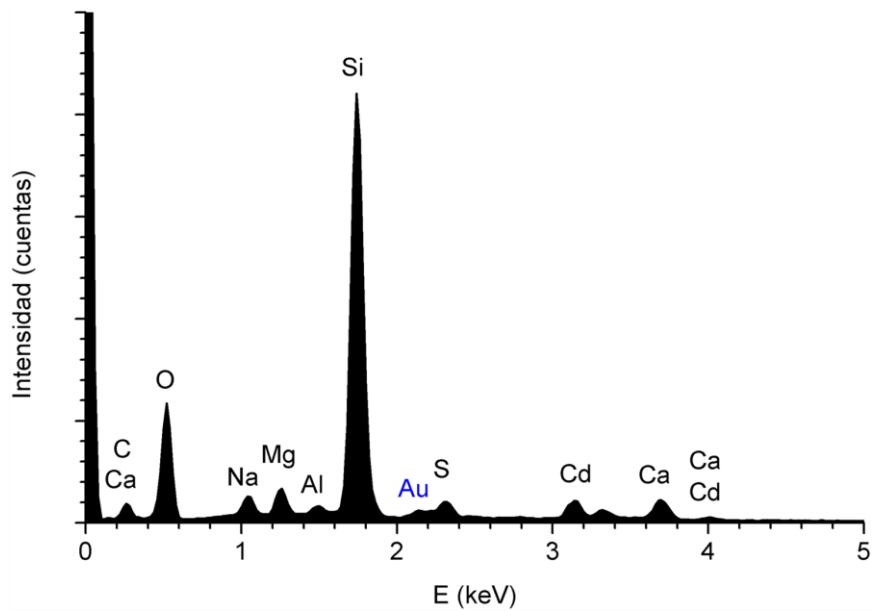


Figura 71. Microanálisis por dispersión de energías de rayos X de las nanoesferas de oro sobre la película delgada de sulfuro de cadmio.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en la presente investigación es posible concluir lo siguiente:

- 1.- Los distintos modos de resonancia de plasmón de las nanopartículas metálicas dependen de su naturaleza, tamaño y morfología, por lo que permiten distintos tipos de interacciones excitón-plasmón dentro de las superestructuras.
- 2.- La reducción de los iones plata y HAuCl_4 es posible mediante el uso de un extracto acuoso de *Ficus benjamina*. La formación de las nanopartículas se logró en ambos casos, mediante calentamiento convencional y utilizando un horno de microondas.
- 3.- La intensidad de la luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio presenta un decremento en función del tiempo, por lo cual es un factor a tomar en cuenta en la formación de superestructuras y evaluación de sus interacciones excitón-plasmón.
- 4.- La intensidad de la luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio se incrementa debido a los iones hidróxido, por lo cual el pH es un factor a tomar

en cuenta en la formación de superestructuras y evaluación de sus interacciones excitón-plasmón.

- 5.- Los espectros de IR, $^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$ indican la obtención del ligante sulfurado N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol).
- 6.- Las nanoesferas de plata causan un incremento en la intensidad de la luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio de 53%, dicho incremento es menguado al incrementar la concentración del metal noble.
- 7.- Los nanoplatos triangulares de plata causan un incremento en la intensidad de la luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio de 75%, el cual no presenta una tendencia significativa respecto a la concentración de plata.
- 8.- Las nanoesferas de oro causan un decremento en la intensidad de luminiscencia de los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio de 29%, dicho decremento es mayor mientras mayor es la concentración del metal noble.
- 9.- De manera general, en dispersión acuosa las nanopartículas de plata causan un incremento en la intensidad de la luminiscencia, mientras que las nanopartículas de oro causan una disminución en la misma.
- 10.- El uso del compuesto N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) permite la formación de superestructuras núcleo-satélites Au-ligante-CdS.
- 11.- El ligante sulfurado N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) se adhiere de manera preferencial al plano cristalográfico (100) del oro.

- 12.- La intensidad de la luminiscencia de sulfuro de cadmio en película delgada es disminuida por las nanoesferas de plata en 70%, por los nanoplatos triangulares de plata en 66% y por las nanoesferas de oro en 87%; utilizando la molécula de *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) como conector.
- 13.- El ligante *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) favorece la transferencia de energía desde el semiconductor hacia el metal, lo cual se debe a la completa conjugación que presenta la molécula.

REFERENCIAS

1. Maier S A, Brongersma M L, Kik P G, Meltzer S, Requicha A A G, Atwater H A. Plasmonics - A route to nanoscale optical devices. *Adv. Mater.* **2001**; *13* (19): 1501-1505.
2. Brongersma M L, Shalaev V M. The case for plasmonics. *Science* **2010**; *328* (5977): 440-441.
3. Stiles P L, Dieringer J A, Shah N C, Van Duyne R P. Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2008**; *1*, 601-626.
4. Challener W A, Peng C, Itagi A V, Karns D, Peng W, Peng Y, *et al.* Heat-assisted magnetic recording by a near-field transducer with efficient optical energy transfer. *Nat. Photonics* **2009**; *3* (4): 220-224.
5. Hirsch L R, Stafford R J, Bankson J A, Sershen S R, Rivera B, Price R E, *et al.* Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**; *100* (23): 13549-13554.
6. Cao L, Barsic D N, Guichard A R, Brongersma M L. Plasmon-assisted local temperature control to pattern individual semiconductor nanowires and carbon nanotubes. *Nano Lett.* **2007**; *7* (11): 3523-3527.
7. Cai W, White J S, Brongersma M L. Compact, high-speed and power-efficient electrooptic plasmonic modulators. *Nano Lett.* **2009**; *9* (12): 4403-4411.
8. Oulton R F, Sorger V J, Zentgraf T, Ma R M, Gladden C, Dai L, *et al.* Plasmon lasers at deep subwavelength scale. *Nature* **2009**; *461* (7264): 629-632.
9. Weiss P S. A conversation with Prof. Chad Mirkin: Nanomaterials architect. *ACS Nano* **2009**; *3* (6): 1310-1317.
10. Wasiak M. Quantum-enhanced uniformity of carrier injection into successive quantum wells of multi-quantum-well structures. *Physica E* **2009**; *41* (7): 1253-1257.
11. Nasr A. Spectral responsivity of the quantum wire infrared photodetectors. *Opt. Laser Technol.* **2009**; *41* (3): 345-350.

12. Tomczak N, Jańczewski D, Han M, Vancso G J. Designer polymer-quantum dot architectures. *Prog. Polym. Sci.* **2009**; 34 (5): 393-430.
13. Chiari G, Giustetto R, Druzik J, Doehne E, Ricchiardi G. Pre-columbian nanotechnology: Reconciling the mysteries of the maya blue pigment. *Appl. Phys. A* **2008**; 90 (1): 3-7.
14. Farges F, Etcheverry M P, Scheidegger A, Grolimund D. Speciation and weathering of copper in “copper red ruby” medieval flashed glasses from the Tours cathedral (XIII century). *Appl. Geochem.* **2006**; 21 (10): 1715-1731.
15. Reibold M, Paufler P, Levin A A, Kochmann W, Pätzke, Meyer D C. Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre. *Nature* **2006**; 444 (7117): 286.
16. Ansell S M, Johnstone S A, Tardi P G, Lo L, Xie S, Shu Y, *et al.* Modulating the therapeutic activity of nanoparticle delivered paclitaxel by manipulating the hydrophobicity of prodrug conjugates. *J. Med. Chem.* **2008**; 51 (11): 3288-3296.
17. Lineberry Q J, Cao Y, Lin Y, Ghose S, Connell J W, Pan W P. Mercury capture from flue gas using palladium nanoparticle-decorated substrates as injected sorbent. *Energy Fuels* **2009**; 23 (3): 1512-1517.
18. Kamat P V. Meeting the clean energy demand: Nanostructure architectures for solar energy conversion. *J. Phys. Chem. C* **2007**; 111 (7): 2834-2860.
19. Li Q, Easter N K, Shang J K. As(III) removal by palladium-modified nitrogen doped titanium oxide nanoparticle photocatalyst. *Environ. Sci. Technol.* **2009**; 43 (5): 1534-1539.
20. Travan A, Pelillo C, Donati I, Marsich E, Benincasa M, Scarpa T, *et al.* Non-cytotoxic silver nanoparticle-polysaccharide nanocomposites with antimicrobial activity. *Biomacromolecules* **2009**; 10 (6): 1429-1435.
21. Zhang X, Xiong G. Metal nanoparticle-induced variation of nonlinear optical susceptibility of a CdTe semiconductor quantum dot. *Physica E* **2009**; 41 (7): 1258-1262.
22. Palacios R E, Lee K J, Rival A, Adachi T, Bolinger J C, Fradkin L, *et al.* Single conjugated polymer nanoparticle capacitors. *Chem. Phys.* **2009**; 357 (1-3): 21-27.
23. Woodrow Wilson International Center for Scholars. *The Project on Emerging Nanotechnologies*. **2015**. (Disponible en: <http://www.nanotechproject.org/>. Consultado el: 13 de febrero de 2015).

24. Callister W D. Materials science and engineering: An introduction. 8va edición, **2010**. New York, Wiley, 832 pp.
25. Cardarelli F. Materials Handbook; A concise desktop reference. 2da edición, **2008**. London, Springer, 1340 pp.
26. Rockett A. The materials science of semiconductors. **2008**. New York, Springer, 622 pp.
27. Puschnig P, Ambrosch C. Excitons in organic semiconductors. *C. R. Phys.* **2009**; *10* (6): 504-513.
28. Wang Y, Ouyang G, Wang L L, Tang L M, Tang D S, Sun C Q. Size- and composition-induced band-gap change of nanostructured compound of II-VI semiconductors. *Chem. Phys. Lett.* **2008**; *463* (4-6): 383-386.
29. van Embden J, Jasieniak J, Mulvaney P. Mapping the optical properties of CdSe/CdS heterostructure nanocrystals: The effects of core size and shell thickness. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**; *131* (40): 14299-14309.
30. Afanasiev P. Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials. *C. R. Chim.* **2008**; *11* (1-2): 159-182.
31. Kharisov B I, Kharissova O V, Ortiz-Mendez U. Handbook of less-common nanostructures. **2012**. Boca Raton, Taylor & Francis, 862 pp.
32. He Y, Wang H F, Yan X P. Exploring Mn-doped ZnS quantum dots for the room-temperature phosphorescence detection of enoxacin in biological fluids. *Anal. Chem.* **2008**; *80* (10): 3832-3837.
33. McLaren A, Valdes T, Li G, Tsang C. Shape and size of ZnO nanocrystals on photocatalytic activity. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**; *131* (35): 12540-12541.
34. Pattantyus A G, Qiao H, Shan J, Abel K A, Wang T S, van Veggel F C J M, *et al.* Site-selective optical coupling of PbSe nanocrystals to Si- based photonic crystal microcavities. *Nano Lett.* **2009**; *9* (8): 2849-2854.
35. Shim H S, Shinde V R, Kim J W, Gujar T P, Joo O S, Kim H J, *et al.* Diameter-tunable CdSe nanotubes from facile solution-based selenization of Cd(OH)₂ nanowire bundles for photoelectrochemical cells. *Chem. Mater.* **2009**; *21* (9): 1875-1883.
36. Akimov I, Puls J, Rabe M, Henneberger F. Visible-bandgap II-VI quantum dot heterostructures. En: Bimberg D, ed. Semiconductor nanostructures. **2008**. Heidelberg, Springer, pp. 237-254. (Nanoscience and technology).

37. Adachi S. Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors. **2005**. Chichester, Wiley, 406 pp. (Materials for electronic and optoelectronic applications).
38. Kudera S, Carbone L, Manna L, Parak WJ. Growth mechanism, shape and composition control of semiconductor nanocrystals. En: Rogach A L, ed. Semiconductor nanocrystal quantum dots; Synthesis, assembly, spectroscopy and applications. **2008**. Wien, Springer, pp. 1-34.
39. Charra F, Gota S. Mesoscopic and nanostructured materials. En: Martienssen W, Warlimont H, eds. Springer handbook of condensed matter and materials data. **2005**. Berlin, Springer, pp. 1031-1071.
40. Haug H, Koch S W. Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors. 5ta edición, **2009**. Singapore, World Scientific, 484 pp.
41. Harrison P. Quantum wells, wires and dots; Theoretical and computational physics of semiconductors nanostructures. 3ra edición, **2010**. Chichester, Wiley, 576 pp.
42. Bera D, Qian L, Holloway P H. Phosphor quantum dots. En: Kitai A, ed. Luminescent materials and applications. **2008**. Chichester, Wiley, pp. 19-73. (Materials for electronic and optoelectronic applications).
43. Borisenko V E, Ossicini S. What is what in the nanoworld; A handbook on nanoscience and nanotechnology. 2da edición, **2008**. Weinheim, Wiley, 538 pp.
44. Washington A L, Strouse G F. Microwave synthetic route for highly emissive TOP/TOP-S passivated CdS quantum dots. *Chem. Mater.* **2009**; 21 (15): 3586-3592.
45. Adachi S. Handbook on physical properties of semiconductors; II-VI Compound semiconductors. **2004**. New York, Kluwer Academic Publishers. Vol. 3, 472 pp.
46. Thomas P J, O'Brien P. Recent developments in synthesis, properties and assemblies of nanocrystals. En: Rao C N R, Müller A, Cheetham A K, eds. Nanomaterials chemistry; Recent development and new directions. **2007**. Weinheim, Wiley, pp. 1-43.
47. Hullavarad N V, Hullavarad S S. Synthesis and characterization of monodispersed CdS nanoparticles in SiO₂ fibers by sol-gel method. *Photonics Nanostruct.* **2007**; 5 (4): 156-163.
48. Reda S M. Synthesis and optical properties of CdS quantum dots embedded in silica matrix thin films and their applications as luminescent solar concentrators. *Acta Materialia* **2008**; 56 (2): 259-264.

49. Zhang C, Huo H, Li Y, Li B, Yang Y. Preparation of helical CdS nanotubes using a sol-gel transcription approach. *Mater. Lett.* **2013**; *102-103*: 50-52.
50. Phuruangrat A, Thongtem T, Thongtem S. Effects of ethylenediamine to water ratios on cadmium sulfide nanorods and nanoparticles produced by a solvothermal method. *Mater. Lett.* **2009**; *63* (17): 1538-1541.
51. Tang A, Teng F, Hou Y, Wang Y, Tan F, Qu S, *et al.* Optical properties and electrical bistability of CdS nanoparticles synthesized in dodecanethiol. *Appl. Phys. Lett.* **2010**; *96* (16): 163112.
52. Dalvand P, Mohammadi M R, Fray D J. One-dimensional cadmium sulfide (CdS) nanostructures by the solvothermal process: Controlling crystal structure and morphology aided by different solvents. *Mater. Lett.* **2011**; *65* (9): 1291-1294.
53. Karan S, Mallik B. Tunable visible-light emission from CdS nanocrystallites prepared under microwave irradiation. *J. Phys. Chem. C* **2007**; *111* (45): 16734-16741.
54. Tai G, Guo W. Sonochemistry-assisted microwave synthesis and optical study of single-crystalline nanoflowers. *Ultrasonics* **2008**; *15* (4): 350-356.
55. Kundu S, Lee H, Liang H. Synthesis and application of DNA-CdS nanowires within a minute using microwave irradiation. *Inorg. Chem.* **2009**; *48* (1): 121-127.
56. Prasad K, Jha A K. Biosynthesis of CdS nanoparticles: An improved green and rapid procedure. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**; *342* (1): 68-72.
57. Mi C, Wang Y, Zhang J, Huang H, Xu L, Wang S, *et al.* Biosynthesis and characterization of CdS quantum dots in genetically engineered *Escherichia coli*. *J. Biotechnol.* **2011**; *153* (3-4): 125-132.
58. MubarakAli D, Gopinath V, Rameshbabu N, Thajuddin N. Synthesis and characterization of CdS nanoparticles using C-phycoerythrin from the marine cyanobacteria. *Mater. Lett.* **2012**; *74*: 8-11.
59. Zhang J, Sun L, Liao C, Yan C. Size control and photoluminescence enhancement of CdS nanoparticles prepared via reverse micelle method. *Solid State Commun.* **2002**; *124* (1-2): 45-48.
60. Yamamoto A, Endo H, Matsuura N, Ishizumi A, Kanemitsu Y. Raman scattering spectra of CdS nanocrystals fabricated by a reverse micelle method. *Phys. Status Solidi C* **2009**; *6* (1): 197-200.

61. Zhao P Q, Liu L Z, Xue H T, Wu X L, Shen J C, Chu P K. Resonant Raman scattering from CdS nanocrystals enhanced by interstitial Mn. *Appl. Phys. Lett.* **2013**; *102* (6): 061910.
62. Das S, Mukhopadhyay A K, Datta S, Basu D. Prospects of microwave processing: An overview. *Bull. Mater. Sci.* **2009**; *32* (1): 1-13.
63. Itkis M E, Yu A, Haddon R C. Single-walled carbon nanotube thin film emitter-detector integrated optoelectronic device. *Nano Lett.* **2008**; *8* (8): 2224-2228.
64. Jang J S, Yoon K Y, Xiao X, Fan F R F, Bard A J. Development of a potential Fe₂O₃-based photocatalyst thin film for water oxidation by scanning electrochemical microscopy: Effects of Ag-Fe₂O₃ nanocomposite and Sn doping. *Chem. Mater.* **2009**; *21* (20): 4803-4810.
65. Zhai T, Gu Z, Zhong H, Dong Y, Ma Y, Fu H, *et al.* Design and fabrication of rocketlike tetrapodal CdS nanorods by seed-epitaxial metal-organic chemical vapor deposition. *Cryst. Growth Des.* **2007**; *7* (3): 488-491.
66. Barreca D, Gasparotto A, Maragno C, Seraglia R, Tondello E, Venzo A, *et al.* Cadmium *O*-alkylxanthates as CVD precursors of CdS: A chemical characterization. *Appl. Organometal. Chem.* **2005**; *19* (1): 59-67.
67. Mo J, Feng Z, Hou J, Jia Z, Lv X. Synthesis and photoluminescence properties of CdS hollow nanospheres by chemical vapor deposition. *Optoelectron. Lett.* **2011**; *7* (3): 161-163.
68. Iacomi F, Purica M, Budianu E, Prepelita P, Macovei D. Structural studies on some doped CdS thin films deposited by thermal evaporation. *Thin Solid Films* **2007**; *515* (15): 6080-6084.
69. Yang Z X, Zhong W, Zhang P, Xu M H, Deng Y, Au C T, *et al.* Controllable synthesis, characterization and photoluminescence properties of morphology-tunable CdS nanomaterials generated in thermal evaporation processes. *Appl. Surf. Sci.* **2012**; *258* (19): 7343-7347.
70. Mahdi M A, Hassan J J, Kasim S J, Ng S S, Hassan Z. Optical properties of CdS micro/nanocrystalline structures prepared via a thermal evaporation method. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **2014**; *26*: 87-92.
71. Hwang D H, Hui K S, Hui K N, Son Y G. Effect of sputtering power on the structural and optical properties of CdS films. *J. Nanoelectron. Optoe.* **2012**; *7* (5): 513-516.

72. Cai L, Huang J, Jiang J, Le J, Shi W, Wang L. Effects of vapor CdCl₂ treatment on the properties of CdS thin films prepared by R.F. magnetron sputtering. *Adv. Mat. Res.* **2012**; 347-353: 3477-3480.
73. Sun Y H, Ge Y J, Li W W, Huang D J, Chen F, Shang L Y, *et al.* Structural and optical analysis of CdS thin films grown by magnetron sputtering technique. *J. Phys. Conf. Ser.* **2011**; 276 (1): 012187.
74. Şişman İ, Alanyalıoğlu M, Demir Ü. Atom-by-atom growth of CdS thin films by an electrochemical co-deposition method: Effects of pH on the growth mechanism and structure. *J. Phys. Chem. C* **2007**; 111 (6): 2670-2674.
75. Mahdi M A, Hassan Z, Ng S S, Hassan J J, Bakhori S K. Structural and optical properties of nanocrystalline CdS thin films prepared using microwave-assisted chemical bath deposition. *Thin Solid Films* **2012**; 520 (9): 3477-3484.
76. Ghosh B, Kumar K, Singh B K, Banerjee P, Das S. Growth of CdS thin films on indium coated glass substrates via chemical bath deposition and subsequent air annealing. *Appl. Surf. Sci.* **2014**; 320: 309-314.
77. Wilson K C, Manikandan E, Ahamed M B, Mwakikunga B W. Nanocauliflower like structure of CdS thin film for solar cell photovoltaic applications: *In situ* tin doping by chemical bath deposition technique. *J. Alloy Compd.* **2014**; 585: 555-560.
78. Seon J B, Lee S, Kim J M, Jeong H D. Spin-coated CdS thin films for n-channel thin film transistors. *Chem. Mater.* **2009**; 21 (4): 604-611.
79. Tao H, Jin Z, Wang W, Yang J, Hong Z. Preparation and characteristics of CdS thin films by dip-coating method using its nanocrystal ink. *Mater. Lett.* **2011**; 65 (9): 1340-1343.
80. Filippov N S, Vandysheva N V, Parashchenko M A, Kosolobov S S, Semenova O I, Anarbaev R O, *et al.* Electrophoretic deposition of CdS colloidal nanoparticles onto an amorphous silicon membrane. *Semiconductors* **2014**; 48 (7): 967-973.
81. Dhyani H, Ali M A, Pandey M K, Malhotra B D, Sen P. Electrophoretically deposited CdS quantum dots based electrode for biosensor application. *J. Mater. Chem.* **2012**; 22 (11): 4970-4976.
82. Kittel C. Introduction to solid state physics. 8va edición **2005**. Hoboken, Wiley, 704 pp.
83. Levine I N. Quantum chemistry. 6ta edición, **2009**. Upper Saddle River, Prentice Hall, 768 pp.

84. Panda S, Panda B K. Chemical potential and internal energy of the noninteracting Fermi gas in fractional-dimensional space. *Pramana* **2010**; 75 (3): 393-402.
85. Walker C T, Slack G A. Who named the -ON's?. *Am. J. Phys.* **1970**; 38 (38): 1380-1389.
86. Piel A. Plasma physics: An introduction to laboratory, space, and fusion plasmas. **2010**. Heidelberg, Springer, 420 pp.
87. Maier S A. Plasmonics; Fundamentals and applications. **2007**. New York, Springer, 223 pp.
88. Barnes WL, Dereux A, Ebbesen T W. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature* **2003**; 444 (6950): 824-830.
89. Thomas K G. Surface plasmon resonances in nanostructured materials. En: Rao C N R, Müller A, Cheetham A K, eds. Nanomaterials chemistry; Recent development and new directions. **2007**. Weinheim, Wiley, pp. 185-218.
90. Goodwin F, Guruswamy S, Kainer K U, Kammer C, Knabl W, Koethe A, *et al.* Metals. En: Martienssen W, Warlimont H, eds. Springer handbook of condensed matter and materials data. **2005**. Berlin, Springer, pp. 161-430.
91. Yin B, Ma H, Wang S, Chen S. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles under protection of poly(*N*-vinylpyrrolidone). *J. Phys. Chem. B* **2003**; 107 (34): 8898-8904.
92. Wang H, Qiao X, Chen J, Ding S. Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method. *Colloid. Surface A* **2005**; 256 (2-3): 111-115.
93. Alegret J, Rindzevicius T, Pakizeh T, Alaverdyan Y, Gunnarsson L, Käll M. Plasmonic properties of silver trimers with trigonal symmetry fabricated by electron-beam lithography. *J. Phys. Chem. C* **2008**; 112 (37): 14313-14317.
94. Zhang X, Hicks E M, Zhao J, Schatz G C, Van Duyne R P. Electrochemical tuning of silver nanoparticles fabricated by nanosphere lithography. *Nano Lett.* **2005**; 5 (7): 1503-1507.
95. Lohse S E, Burrows N D, Scarabelli L, Liz-Marzán L M, Murphy C J. Anisotropic noble metal nanocrystal growth: The role of halides. *Chem. Mater.* **2014**; 26 (1): 34-43.
96. Zhang Q, Li N, Goebel J, Lu Z, Yin Y. A systematic study of the synthesis of silver nanoplates: Is citrate a "magic" reagent?. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**; 133 (46): 18931-18939.

97. Li R Z, Hu A, Zhang T, Oakes K D. Direct writing on paper of foldable capacitive touch pads with silver nanowire inks. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**; *6* (23): 21721-21729.
98. Zhu S, Gao Y, Hu B, Li J, Su J, Fan Z, *et al.* Transferable self-welding silver nanowire network as high performance transparent flexible electrode. *Nanotechnology* **2013**; *24* (33): 335202.
99. Coskun S, Aksoy B, Unalan H E. Polyol synthesis of silver nanowires: An extensive parametric study. *Cryst. Growth Des.* **2011**; *11* (11): 4963-4969.
100. Jing X, Huang J, Wu L, Sun D, Li Q. Biosynthesis of flat silver nanoflowers: From *Flos Magnoliae Officinalis* extract to simulation solution. *J. Nanopart. Res.* **2014**; *16* (3): 2327.
101. Yang L C, Lai Y S, Tsai C M, Kong Y T, Lee C I, Huang C L. One-pot synthesis of monodispersed silver nanodecahedra with optimal SERS activities using seedless photo-assisted citrate reduction method. *J. Phys. Chem. C* **2012**; *116* (45): 24292-24300
102. Yu D, Yam V W W. Controlled synthesis of monodisperse silver nanocubes in water. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**; *126* (41): 13200-13201.
103. Zhang Q, Li W, Moran C, Zeng J, Chen J, Wen L P, *et al.* Seed-mediated synthesis of ag nanocubes with controllable edge lengths in the range of 30–200 nm and comparison of their optical properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**; *132* (32): 11372-11378.
104. Maillard M, Huang P, Brus L. Silver nanodisk growth by surface plasmon enhanced photoreduction of adsorbed [Ag⁺]. *Nano Lett.* **2003**; *3* (11): 1611-1615.
105. Wu X, Redmond P L, Liu H, Chen Y, Steigerwald M, Brus L. Photovoltage mechanism for room light conversion of citrate stabilized silver nanocrystal seeds to large nanoprisms. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**; *130* (29): 9500-9506.
106. Dong X, Ji X, Jing J, Li M, Li J, Yang W. Synthesis of triangular silver nanoprisms by stepwise reduction of sodium borohydride and trisodium citrate. *J. Phys. Chem. C* **2010**; *114* (5): 2070-2074.
107. Tang B, Xu S, An J, Zhao B, Xu W. Photoinduced shape conversion and reconstruction of silver nanoprisms. *J. Phys. Chem. C* **2009**; *113* (17): 7025-7030.
108. An J, Tang B, Ning X, Zhou J, Xu S, Zhao B, *et al.* Photoinduced shape evolution: From triangular to hexagonal silver nanoplates. *J. Phys. Chem. C* **2007**; *111* (49): 18055-18059.

109. Garcia-Leis A, Garcia Ramos J V, Sanchez-Cortes S. Silver nanostars with high SERS performance. *J. Phys. Chem. C* **2013**; *117* (15): 7791-7795.
110. Moshe A B, Markovich G. Synthesis of single crystal hollow silver nanoparticles in a fast reaction-diffusion process. *Chem. Mater.* **2011**; *23* (5): 1239-1245.
111. Huang C J, Wang Y H, Chiu P H, Shih M C, Meen T H. Electrochemical synthesis of gold nanocubes. *Mater. Lett.* **2006**; *60* (15): 1896-1900.
112. Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. Evidence for seed-mediated nucleation in the chemical reduction of gold salts to gold nanoparticles. *Chem. Mater.* **2001**; *13* (7): 2313-2322.
113. Rechberger W, Hohenau A, Leitner A, Krenn J R, Lamprecht B, Aussenegg F R. Optical properties of two interacting gold nanoparticles. *Opt. Commun.* **2003**; *220* (1-3): 137-141.
114. Wang W, Wang Y, Dai Z, Sun Y, Sun Y. Nonlinear optical properties of periodic gold nanoparticle arrays. *Appl. Surf. Sci.* **2007**; *253* (10): 4673-4676.
115. Wang J, Duan G, Li Y, Liu G, Dai Z, Zhang H, *et al.* An invisible template method toward gold regular arrays of nanoflowers by electrodeposition. *Langmuir* **2013**; *29* (11): 3512-3517.
116. Kalishwaralal K, Deepak V, Pandian S R K, Gurunathan S. Biological synthesis of gold nanocubes from *Bacillus licheniformis*. *Bioresource Technol* **2009**; *100* (21): 5356-5358.
117. Pérez-Juste J, Pastoriza-Santos I, Liz-Marzán L M, Mulvaney P. Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications. *Coordin. Chem. Rev.* **2005**; *249* (17-18): 1870-1901.
118. Vigderman L, Khanal B P, Zubarev E R. Functional gold nanorods: Synthesis, self-assembly, and sensing applications. *Adv. Mater.* **2012**; *24* (36): 4811-4841.
119. Huang X, Neretina S, El-Sayed M A. Gold nanorods: From synthesis and properties to biological and biomedical applications. *Adv. Mater.* **2009**; *21* (48): 4880-4910.
120. Yuan H, Khoury C G, Hwang H, Wilson C M, Grant G A, Vo-Dinh T. Gold nanostars: Surfactant-free synthesis, 3D modelling, and two-photon photoluminescence imaging. *Nanotechnology* **2012**; *23* (7): 075102.
121. Wang H, Xue C, Chen R, Zhang W. Fabrication and growth mechanism star-shaped gold nanoparticles via seed-mediated growth method. *Adv. Mater. Res.* **2011**; *152-153*: 600-604.

122. Zhao N, Wei Y, Sun N, Chen Q, Bai J, Zhou L, *et al.* Controlled synthesis of gold nanobelts and nanocombs in aqueous mixed surfactant solutions. *Langmuir* **2008**; 24 (3): 991-998.
123. Personick M L, Langille M R, Wu J, Mirkin C A. Synthesis of gold hexagonal bipyramids directed by planar-twinned silver triangular nanoprisms. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**; 135 (10): 3800-3803.
124. Mahmoud M A, El-Sayed M A. Gold nanoframes: Very high surface plasmon fields and excellent near-infrared sensors. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**; 132 (36): 12704-12710.
125. DuChene J S, Niu W, Abendroth J M, Sun Q, Zhao W, Huo F, *et al.* Halide anions as shape-directing agents for obtaining high-quality anisotropic gold nanostructures. *Chem. Mater.* **2013**; 25 (8): 1392-1399.
126. Sánchez-Iglesias A, Pastoriza-Santos I, Pérez-Juste J, Rodríguez-González B, García de Abajo F J, Liz-Marzán. Synthesis and optical properties of gold nanodecahedra with size control. *Adv. Mater.* **2006**; 18 (19): 2529-2534.
127. Govorov A O, Bryant G W, Zhang W, Skeini T, Lee J, Kotov N A, *et al.* Exciton-plasmon interaction and hybrid excitons in semiconductor-metal nanoparticle assemblies. *Nano Lett.* **2006**; 6 (5): 984-994.
128. Achermann M. Exciton-plasmon interactions in metal-semiconductor nanostructures. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**; 1 (19): 2837-2843.
129. Zhao W W, Yu P P, Shan Y, Wang J, Xu J J, Chen H Y. Exciton-plasmon interactions between CdS quantum dots and Ag nanoparticles in photoelectrochemical system and its biosensing application. *Anal. Chem.* **2012**; 84 (14): 5892-5897.
130. Wu J, Lee S, Reddy V R, Manasreh M O, Weaver B D, Yakes M K, *et al.* Photoluminescence plasmonic enhancement in InAs quantum dots coupled to gold nanoparticles. *Mater. Lett.* **2011**; 65 (23-24): 3605-3608.
131. Torimoto T, Horibe H, Kameyama T, Okazaki K, Ikeda S, Matsumura M, *et al.* Plasmon-enhanced photocatalytic activity of cadmium sulfide nanoparticle immobilized on silica-coated gold particles. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**; 84 (16): 2057-2062.
132. Lee J, Govorov A O, Dulka J, Kotov N A. Bioconjugates of CdTe nanowires and Au nanoparticles: Plasmon-exciton interactions, luminescence enhancement, and collective effects. *Nano Lett.* **2004**; 4 (12): 2323-2330.

133. Jin R, Cao Y, Mirkin C A, Kelly K L, Schatz G C, Zheng J G. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science* **2001**; 294 (5548): 1901-1903.
134. Xue C, Métraux G S, Millstone J E, Mirkin C A. Mechanistic study of photomediated triangular silver nanoprism growth. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**; 130 (26): 8337-8344.
135. Stamplecoskie K G, Scaiano J C. Light emitting diode irradiation can control the morphology and optical properties of silver nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**; 132 (6): 1825-1827.
136. Zeng J, Zheng Y, Rycenga M, Tao J, Li Z Y, Zhang Q, *et al.* Controlling the shapes of silver nanocrystals with different capping agents. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**; 132 (25): 8552-8553.
137. Xia X, Zeng J, Zhang Q, Moran C H, Xia Y. Recent developments in shape-controlled synthesis of silver nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2012**; 116 (41): 21647-21656.
138. Lee J H, Choi S U S, Jang S P, Lee S Y. Production of aqueous spherical gold nanoparticles using conventional ultrasonic bath. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**; 7 (1): 420.
139. Mittal A K, Chisti Y, Banerjee U C. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnol. Adv.* **2013**; 31 (2): 346-356.
140. Serrano T, Gómez I, Colás R, Cavazos J. Synthesis of CdS nanocrystals stabilized with sodium citrate. *Colloid. Surface A* **2009**; 338 (1-3): 20-24.
141. Thambidurai M, Muthukumarasamy N, Agilan S, Murugan N, Vasantha S, Balasundaraprabhu R, *et al.* Strong quantum confinement effect in nanocrystalline CdS. *J. Mater. Sci.* **2010**; 45 (12): 3254-3258.
142. Gonzalez G, Krishnan B, Avellaneda D, Castillo G A, Das Roy T K, Shaji S. Modification of optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS using plasma treatments. *Thin Solid Films* **2011**; 519 (21): 7587-7591.
143. Lee J, Hernandez P, Lee J, Govorov A O, Kotov N A. Exciton-plasmon interactions in molecular spring assemblies of nanowires and wavelength-based protein detection. *Nat. Mater.* **2007**; 6 (4): 291-295.
144. Jung D R, Kim J, Nam S, Nahm C, Choi H, Kim J I, *et al.* Photoluminescence enhancement in CdS nanoparticles by surface-plasmon resonance. *Appl. Phys. Lett.* **2011**; 99 (4): 041906.

145. Wu J, Mangham S C, Reddy V R, Manasreh M O, Weaver B D. Surface plasmon enhanced intermediate band based quantum dots solar cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**; *102*: 44-49.
146. Lu H, Xu X, Lu L, Gong M, Liu Y. Photoluminescence enhancement of ZnO microrods coated with Ag nanoparticles. *J. Phys. Condens. Matter.* **2008**; *20* (47): 472202.
147. Bian J C, Yang F, Li Z, Zeng J L, Zhang X W, Chen Z D, *et al.* Mechanisms in photoluminescence enhancement of ZnO nanorod arrays by the localized surface plasmons of Ag nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **2012**; *258* (22): 8548-8551.
148. Cohen-Hoshen E, Bryant G W, Pinkas I, Sperling J, Bar-Joseph I. Exciton-plasmon interactions in quantum dot-gold nanoparticle structures. *Nano Lett.* **2012**; *12* (8): 4260-4264.
149. Patel S H, Pansuriya P B, Chhasatia M R, Parekh H M, Patel M N. Coordination chain polymeric assemblies of trivalent lanthanides with multidentate Schiff base synthetic, spectral investigation and thermal aspects. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**; *91* (2): 413-418.
150. Moutloali R M, Nevondo F A, Darkwa J, Iwuoha E I, Henderson W. Bimetallic nickel complexes with bridging dithiolato Schiff base ligands: Synthesis, mass spectral characterisation and electrochemistry. *J. Organomet. Chem.* **2002**; *656* (1-2): 262-269.
151. Mata Esparza M P. Formación de superestructuras de CdS-Au utilizando el ligante sulfurado *N,N'*-[1,4-fenilenbis(metaliliden)]-bis(4-aminotiofenol) como conector molecular. Tesis LQI. **2013**. San Nicolás de los Garza, UANL, FCQ, 46 pp.
152. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys. (Leipzig)* **1908**; *25* (3): 377-445.
153. An J, Tang B, Zheng X, Zhou J, Dong F, Xu S, *et al.* Sculpturing effect of chloride ions in shape transformation from triangular to discal silver nanoplates. *J. Phys. Chem. C* **2008**; *112* (39): 15176-15182.
154. Kilin D S, Prezhdo O V, Xia Y. Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles: *Ab initio* study of preferential surface coordination with citric acid. *Chem. Phys. Lett.* **2008**; *458* (1-3): 113-116.
155. López I A, Gómez I. Photoinduced shape transformation from nanospheres to silver triangular nanoprisms and nanodisks: Citrate ion concentration and stirring effects. *Rev. Mex. Fis.* **2012**; *58* (4): 289-292.

- 156 Link S, El-Sayed M A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **1999**; *103* (21): 4212-4217.
- 157 López I A, Ceballos M, Hernández G, Acosta L, Gómez I. Shape transformation from silver triangular nanoprisms to nanodisks: Raman characterization and sculpturing mechanism. *Rev. Mex. Fis.* **2015**; *61* (2): 77-82.
- 158 Matsuta H, Hirokawa K. SERS observation of the adsorption behavior of O₂, H₂O, and SO₂ on silver powder surfaces at nearly real environmental conditions. *Appl. Spectrosc.* **1989**; *43* (2): 239-245.
- 159 Wood T H, Klein M V, Zwemer D A. Enhanced Raman scattering from adsorbates on metal films in ultra-high vacuum. *Surf. Sci.* **1981**; *107* (2-3): 625-635.
- 160 Herne T M, Garrell R L. Borate interference in surface-enhanced Raman spectroscopy of amines. *Anal. Chem.* **1991**; *63* (20): 2290-2294.
- 161 Peica N, Lehene C, Leopold N, Cozar O, Keifer W. Raman and surface-enhanced Raman studies of the food additive sodium benzoate. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2007**; *9* (9): 2943-2948.
- 162 López I A, Vázquez A, Gómez I. Microwave assisted synthesis of CdS nanoparticles and their size evolution. *Rev. Mex. Fis.* **2013**; *59* (2): 160-164.
- 163 Dumbrava A, Badea C, Prodan G, Ciupina V. Synthesis and characterization of cadmium sulfide obtained at room temperature. *Chalcogenide Lett.* **2010**; *7* (2): 111-118.
- 164 Kayanuma Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. *Phys. Rev. B* **1988**; *38* (14): 9797-9805.
- 165 Zhuang Z, Lu X, Peng Q, Li Y. Direct synthesis of water-soluble ultrathin CdS nanorods and reversible turning of the solubility by alkalinity. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**; *132* (6): 1819-1821.
- 166 Yu W W, Qu L, Guo W, Peng X. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem. Mater.* **2003**; *15* (14): 2854-2860.
- 167 Brus L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory. *J. Phys. Chem.* **1986**; *90* (12): 2555-2560.
- 168 López I, Gómez I. Microwave-assisted synthesis of cadmium sulfide nanoparticles: Effect of hydroxide ion concentration. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2013**; *1617*: 151-156.

- 169 Tsai C T, Chuu D S, Chen G L, Yang S L. Studies of grain size effects in rf sputtered CdS thin film. *J. Appl. Phys.* **1996**; 79 (12): 9105-9109.
- 170 López I, Gómez I. Improvement of the luminescent properties of cadmium sulfide quantum dots by a post-synthesis modification. *Physica B* **2014**; 453: 81-85.
- 171 Spanhel L, Haase M, Weller H, Henglein A. Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**; 109 (19): 5649-5655.
- 172 Lugo S, López I, Peña Y, Calixto M, Hernández T, Messina S, Avellaneda D. Characterization of CuInS₂ thin films prepared by chemical bath deposition and their implementation in a solar cell. *Thin Solid Films* **2014**; 569: 76-80.
- 173 Carrillo-Castillo A, Ambrosio-Lázaro R C, Lira-Ojeda E M, Martínez-Pérez C A, Quevedo López M A, Aguirre-Tostado F S. Characterization of CdS thin films deposited by chemical bath deposition using novel complexing agents. *Chalcogenide Lett.* **2013**; 10 (10): 421-425.
- 174 Wyckoff R W G. Crystal structures. 2da edición, **1963**. New York, Interscience Publishers. Vol. 1, 467 pp.
- 175 Abdolahzadeh-Ziabari A, Ghodsi F E. Growth, characterization and studying of sol-gel derived CdS nanocrystalline thin films incorporated in polyethyleneglycol: Effects of post-heat treatment. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**; 105: 249-262.
- 176 Pantoja-Enríquez J, Mathew X. Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**; 76 (3): 313-322.
- 177 Nair P K, Nair M T S, García V M, Arenas O L, Peña Y, Castillo A, *et al.* Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**; 52 (3-4): 313-344.
- 178 Gottlieb H E, Kotlyar V, Nudelman A. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities. *J. Org. Chem.* **1997**; 62 (21): 7512-7515.
179. Sajanalal P R, Sreepasad T S, Samal A K, Pradeep T. Anisotropic nanomaterials: Structure, growth, assembly, and functions. *Nano Reviews* **2011**; 2: 5883.
180. Zhang Q, Ge J, Pham T, Goebl J, Hu Y, Lu Z, *et al.* Reconstruction of silver nanoplates by UV irradiation: Tailored optical properties and enhanced stability. *Angew. Chem. (Germany)* **2009**; 121 (19): 3568-3571.

181. Zeng J, Xia X, Rycenga M, Henneghan P, Li Q, Xia Y. Successive deposition of silver on silver nanoplates: Lateral versus vertical growth. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**; 50 (1): 244-249.
182. Martienssen W. The fundamental constants. En: Martienssen W, Warlimont H, eds. Springer handbook of condensed matter and materials data. **2005**. Berlin, Springer, pp. 3-9.
183. Anc M J, Pickett N L, Gresty N C, Harris J A, Mishra K C. Progress in non-Cd quantum dot development for lighting applications. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**; 2 (2): R3071-R3082.
184. Hanwell M D, Curtis D E, Lonie D C, Vandermeersch T, Zurek E, Hutchison G R. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Cheminform.* **2012**; 4: 17.
185. Allouche A R. Gabedit - A graphical user interface for computational chemistry softwares. *J. Comput. Chem.* **2011**; 32 (1): 174-182.
186. Stewart J J P. MOPAC: A semiempirical molecular orbital program. *J. Comput. Aid. Mol. Des.* **1990**; 4 (1): 1-103.

APÉNDICES

APÉNDICE A

CONSTANTES FÍSICAS

APÉNDICE A

CONSTANTES FÍSICAS

Constantes Físicas Universales [182]

Símbolo	Valor	Significado
c	$2.99792 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Celeridad de la luz en el vacío
e	$1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$	Carga eléctrica elemental
h	$6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}$	Constante de Planck
\hbar	$1.05457 \times 10^{-34} \text{ J s}$	Constante de Dirac
k	$1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	Constante de Boltzmann
m_0	$9.10938 \times 10^{-31} \text{ kg}$	Masa del electrón en reposo
N_A	$6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Número de Avogadro
ϵ_0	$8.85419 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$	Constante eléctrica universal
μ_0	$1.25664 \times 10^{-6} \text{ N A}^{-2}$	Constante magnética universal

Constantes Físicas del Sulfuro de Cadmio [183]

Símbolo	Valor	Significado
E_{Bulk}	2.42 eV	Energía de banda prohibida en volumen
m_e	$0.21 m_0$	Masa efectiva del electrón
m_h	$0.80 m_0$	Masa efectiva del hueco
r_B	2.9 nm	Radio de Bohr del excitón
ϵ_{Rel}	9.08	Constante dieléctrica relativa
ϵ	$4 \pi \epsilon_0 \epsilon_{\text{Rel}}$	Constante dieléctrica del semiconductor

APÉNDICE B

MODELADO MOLECULAR DEL COMPUESTO SULFURADO

APÉNDICE B

MODELADO MOLECULAR DEL COMPUESTO SULFURADO

Primeramente, se construyó un modelo molecular del compuesto sulfurado N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol) por medio del programa computacional *Avogadro* 1.1.1 [184]. El modelo obtenido se volvió a optimizar utilizando el programa computacional *Gabedit* 2.4.8 [185] y por medio del mismo programa se realizó la búsqueda conformacional de la molécula. El conformero presentado en la Figura 72 se identificó como el más estable. Además, se verificó que el conformero es un mínimo energético mediante un análisis vibracional utilizando los programas computacionales *Gabedit* 2.4.8 y *MOPAC2012* [186]. Se midió la distancia entre los dos átomos de azufre presentes en la molécula mediante el programa *Gabedit* 2.4.8 y el valor fue 19.4 Å. La deslocalización de los enlaces π en la representación de la molécula es normal respecto al programa computacional utilizado.

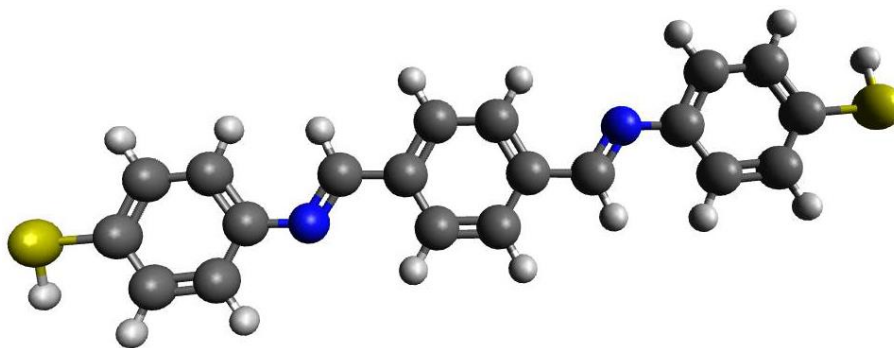


Figura 72. Conformero más estable del compuesto sulfurado N,N' -[1,4-fenilenbis(metanililiden)]bis(4-aminotiofenol).

APÉNDICE C

SIMULACIÓN DE LOS PATRONES DE XRD EN POLVOS DE LOS POLIMORFOS DEL SULFURO DE CADMIO

APÉNDICE C

SIMULACIÓN DE LOS PATRONES DE XRD EN POLVOS DE LOS POLIMORFOS DEL SULFURO DE CADMIO

Los patrones de XRD en polvo de los polimorfos del sulfuro de cadmio se simularon utilizando el programa computacional *Mercury* 3.5.1 utilizando los archivos CIF de cada polimorfo. Estos archivos están basados en el trabajo publicado por Wyckoff [174]. En la Tabla V se muestran la información cristalográficas de los polimorfos del sulfuro de cadmio: blenda y wurtzita; según los archivos CIF.

Tabla V

Datos cristalográficos de los polimorfos del sulfuro de cadmio

Información cristalográfica		Blenda	Wurtzita
Identificador		9008839	9008862
Grupo espacial		$F\bar{4}3m$	$P6_3mc$
Sistema cristalino		Cúbico	Hexagonal
Longitudes de celda	a	5.818 Å	4.1348 Å
	b	5.818 Å	4.1348 Å
	c	5.818 Å	6.7490 Å
Ángulos de celda	α	90°	90°
	β	90°	90°
	γ	90°	120°
Volumen de celda		196.934 Å ³	99.9261 Å ³

Los patrones de XRD en polvos fueron simulados para valores de 2θ desde 10° hasta 70° utilizando una anchura a media altura (FWHM) de 2.4° para cada uno de los picos de difracción. La Figura 73 y la Figura 74 muestran los patrones de XRD en polvos, obtenidos por simulación para blenda y wurtzita de cadmio, respectivamente.

El ruido de fondo se simuló a partir del patrón de XRD obtenido experimentalmente, para lo cual se tomaron tres secciones de datos: desde 10° hasta 22° , desde 33° hasta 40° y desde 58° hasta 70° . A partir del logaritmo natural del valor de las cuentas para cada ángulo de difracción, se ajustó el comportamiento a un polinomio de sexto grado; obteniendo una ecuación de la siguiente forma que representa el ruido de fondo.

$$y = \exp(Ax^6 + Bx^5 + Cx^4 + Dx^3 + Ex^2 + Fx + G) \quad (17)$$

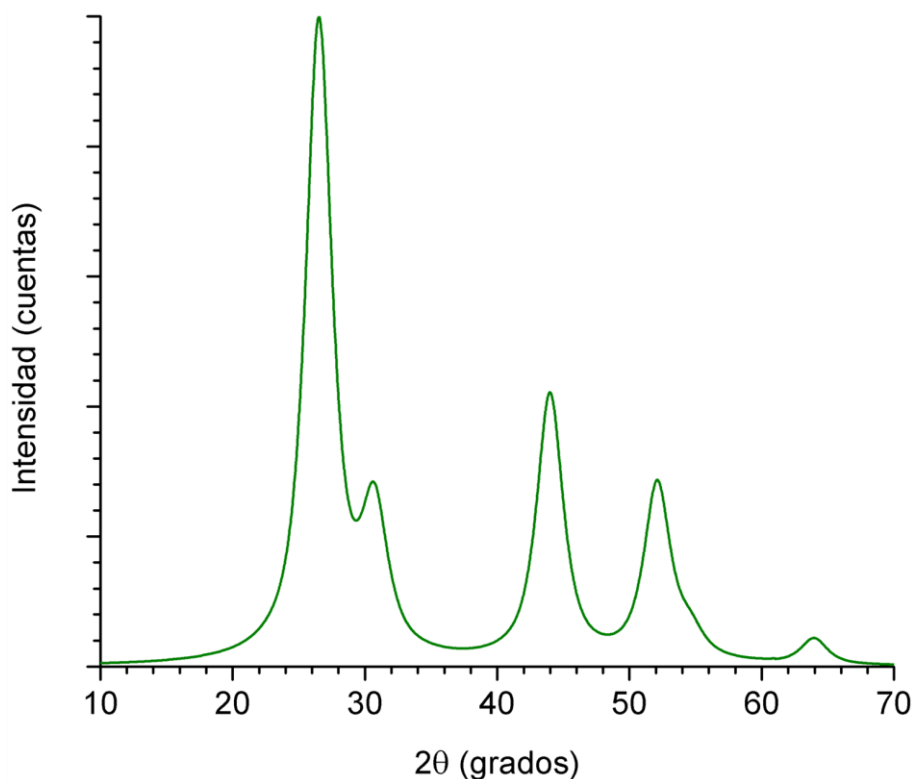


Figura 73. Patrón de XRD en polvo simulado para la blenda de cadmio.

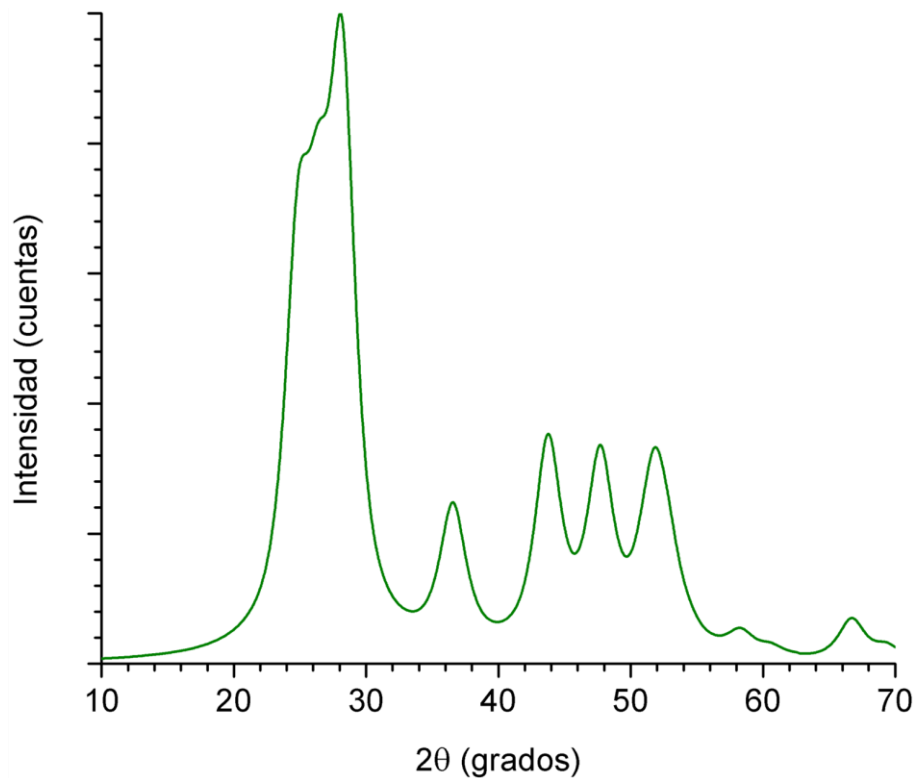


Figura 74. Patrón de XRD en polvo simulado para la wurtzita de cadmio.

Sumando el ruido de fondo a los patrones de XRD en polvos, simulados para ambos polimorfos del sulfuro de cadmio, se obtienen los patrones que son comparados con el patrón obtenido experimentalmente en la Figura 46. Es importante mencionar que los patrones simulados corresponden a una longitud de onda de 1.54056 Å.

Tomando en cuenta las intensidades relativas para cada polimorfo, no fue posible confirmar la presencia de wurtzita de cadmio en la película delgada de sulfuro de cadmio obtenida mediante CBD.

APÉNDICE D

PREDICCIÓN DE LOS ESPECTROS DE ^1H -NMR y ^{13}C -NMR PARA EL COMPUESTO SULFURADO

APÉNDICE D

PREDICCIÓN DE LOS ESPECTROS DE $^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$ PARA EL COMPUESTO SULFURADO

La Figura 75 muestra el espectro de $^1\text{H-NMR}$ calculado a 400 MHz utilizando el programa computacional *MestReNova* 6.0.2-5475 de la compañía *Mestrelab Research*.

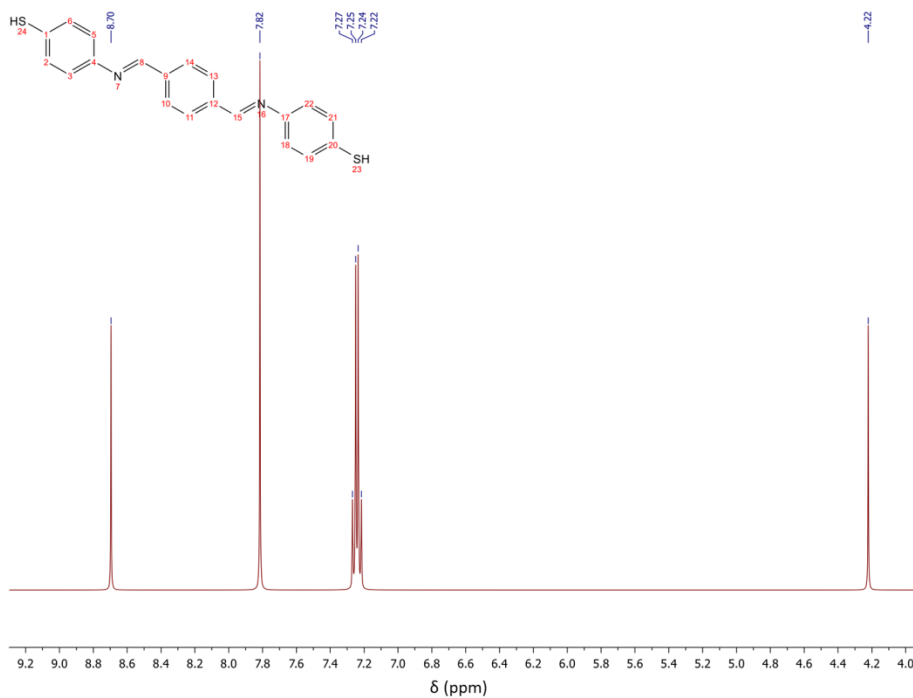


Figura 75. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ calculado a 400 MHz para el compuesto sulfurado.

El espectro calculado muestra las cinco señales esperadas para cada uno de los distintos hidrógenos en la molécula: uno para el anillo central, dos para los anillos laterales, uno para el grupo imino ($-\text{CH}=\text{N}-$) y uno para el grupo mercapto ($-\text{SH}$). Los dos dobletes corresponden a los anillos laterales, los cuales presentan una constante de

acoplamiento, $^3J_{\text{orto}}$, de 7.6 Hz, la cual es similar a la obtenida experimentalmente. El doblete centrado en 7.26 ppm corresponde a los hidrógenos en posición *orto* al grupo mercapto y el doblete localizado en 7.23 ppm corresponde a los hidrógenos ubicados en posición *meta* respecto al grupo mercapto.

La Figura 76 muestra el espectro de ^{13}C -NMR calculado a 100 MHz utilizando el programa computacional *MestReNova* 6.0.2-5475.

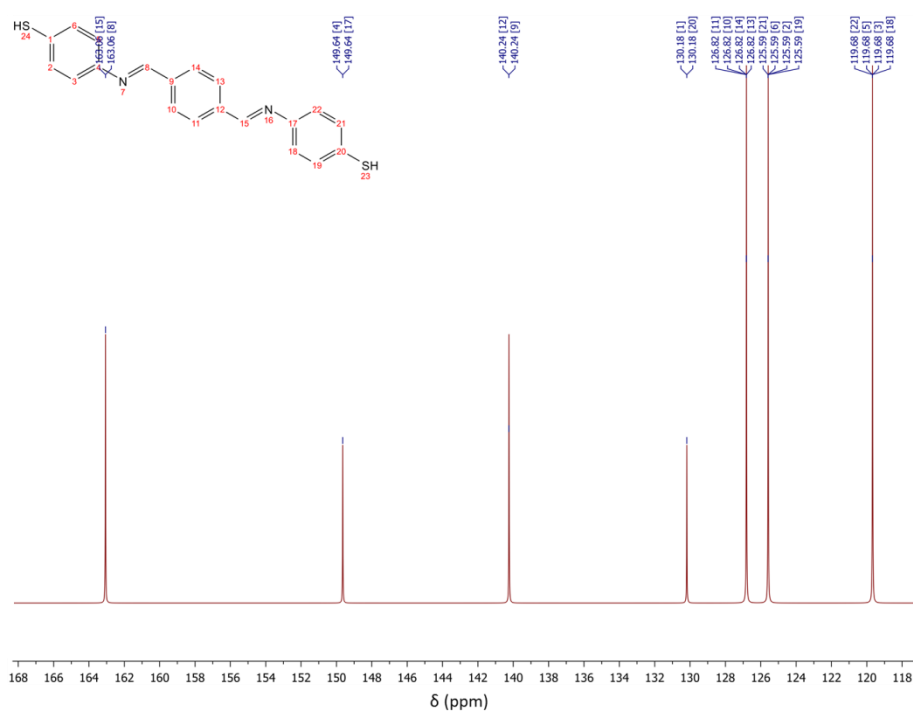
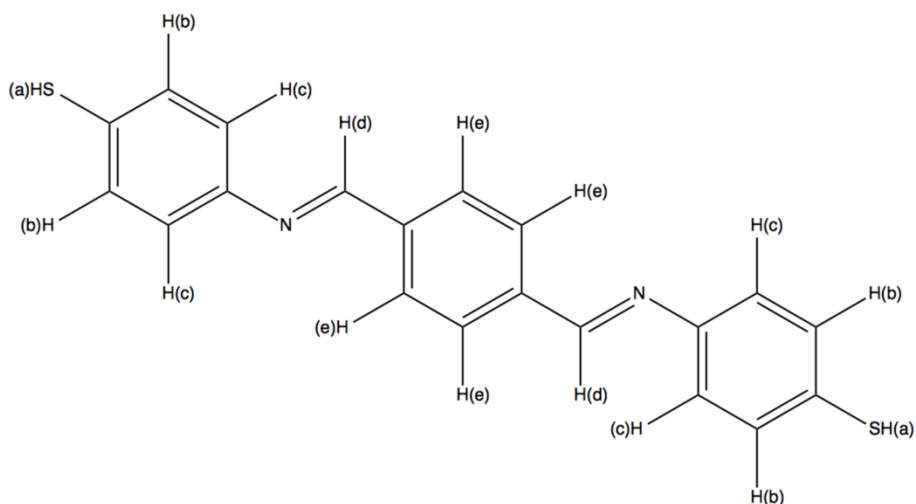


Figura 76. Espectro de ^{13}C -NMR calculado a 100 MHz para el compuesto sulfurado.

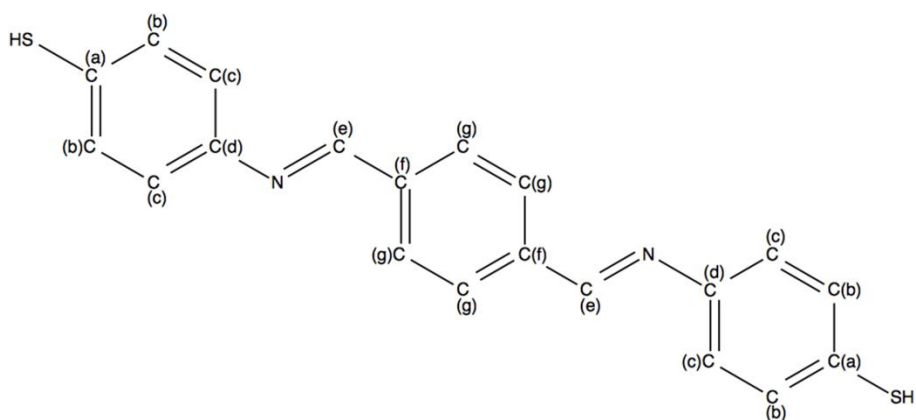
El espectro calculado muestra las siete señales esperadas para cada uno de los distintos carbonos en la molécula: dos para el anillo central, cuatro para los anillos laterales y uno para el grupo imino. Las señales entre 125 y 131 ppm no se alcanzan a resolver en el espectro obtenido de manera experimental, las cuales aparecen como una única señal alrededor de 130 ppm.

Las asignaciones en formato artículo de las señales encontradas experimentalmente en el espectro de $^1\text{H-NMR}$, obtenido a 400 MHz, y en el espectro $^{13}\text{C-NMR}$, obtenido a 100 MHz, se muestra a en la Figura 77 y en la Figura 78, respectivamente.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ = 3.81(s, $2\text{H}_{(a)}$, SH), 6.55(d, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, $4\text{H}_{(c)}$, H_{arom}), 7.09(d, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, $4\text{H}_{(b)}$, H_{Ar}), 8.10(s, $4\text{H}_{(e)}$, H_{arom}), 10.13(s, $2\text{H}_{(d)}$, $\text{CH}=\text{N}$).

Figura 77. Asignación de las señales del espectro de $^1\text{H-NMR}$ del compuesto sulfurado obtenido a 400 MHz.



$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ = 114.54($4\text{C}_{(c)}$), 130.02($2\text{C}_{(a)}$, $4\text{C}_{(g)}$, $4\text{C}_{(b)}$), 134.00($2\text{C}_{(f)}$), 139.67($2\text{C}_{(d)}$), 193.26($2\text{C}_{(e)}$).

Figura 78. Asignación de las señales del espectro de $^{13}\text{C-NMR}$ del compuesto sulfurado obtenido a 100 MHz.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Israel Alejandro López Hernández

Candidato para el Grado de

Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Tesis: INTERACCIONES EXCITÓN-PLASMÓN EN SUPERESTRUCTURAS DE CdS-Ag Y CdS-Au: UN NUEVO CONECTOR MOLECULAR

Campo de Estudio: Nanoquímica

Biografía:

Datos Personales: Nacido en Guadalupe, Nuevo León el 15 de julio de 1988, hijo de Alejandro Baldemar López García y María Guadalupe Hernández Flores.

Educación: Egresado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales en 2012.

Egresado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Licenciado en Química Industrial en 2010 con mención honorífica, primer lugar en la generación.

Experiencia Profesional: Profesor de Tiempo Parcial en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León desde 2010.