

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN CRISTÓBAL DE
HUAMANGA**
FACULTAD DE INGENIERÍA DE MINAS, GEOLOGÍA Y CIVIL
ESCUELA PROFESIONAL DE CIENCIAS FÍSICO
MATEMÁTICAS



**PROPIEDADES ÓPTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
CdTe/MnS PRODUCIDAS EN UNA SOLUCIÓN COLOIDAL**
TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:
LICENCIADO EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS EN LA
ESPECIALIDAD DE FÍSICA

PRESENTADO POR:

Bach. Jhonatan ALFARO ALFARO

ASESOR:

Prof. Mg. Walter Mario SOLANO REYNOSO

AYACUCHO - PERÚ

2021

Dedicatoria

A Dios, por llegar a mi vida y mostrarme el camino verdadero a seguir.

A mi amada madre María, por todo su amor y su enorme apoyo en cada paso emprendido.

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a Dios por darme la vida, la salud y a mi familia, quienes estuvieron a mi lado apoyándome.

Al Mg. Walter Mario Solano Reynoso, asesor del presente trabajo por haberme brindado la oportunidad de recurrir a su capacidad y conocimientos científicos, así como también haberme tenido la paciencia para guiarme durante todo el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Victor Ciro Solano Reynoso, con quien eh tenido la oportunidad de trabajar. Su dirección y conocimientos científicos han permitido madurar y concluir este trabajo.

Además, quisiera extender mi gratitud a los profesores investigadores Dr. Raul Fernando Cuevas y Dr. Miguel Angel Balanta, por proporcionarme los datos experimentales que se usaron en este trabajo.

Índice general

Dedicatoria	i
Agradecimientos	ii
Índice general	iii
Índice de figuras	vi
Índice de tablas	ix
Resumen	x
Abstract	xi
1. Introducción	1
2. Marco teórico	4
2.1. Ecuaciones de Maxwell	4
2.1.1. Ecuaciones de Maxwell en el vacío	4
2.1.2. Ecuaciones de Maxwell en la materia	5
2.2. Modelado de la función dieléctrica	7
2.2.1. Modelo de Lorentz	8
2.3. Descripción de la absorción de la onda electromagnética propagándose en un medio homogéneo e isotrópico	11
2.4. Ley de Beer-Lambert	13
2.5. Absorbancia y transmitancia	14
2.6. Polarizabilidad de una esfera dieléctrica en un campo eléctrico	15
2.7. Modelo de Maxwell-Garnett	17
2.7.1. Introducción	17

2.7.2. Regla de Maxwell-Garnett y fórmula Clausius-Mossotti	18
2.8. Coloides	22
2.8.1. Estabilidad	23
2.9. Derivación del μ usando el modelo de MG	24
2.10. Relaciones de Kramers-Krönig	27
2.10.1. Introducción	27
2.10.2. Relaciones de Kramers-Krönig continuas	28
2.10.3. Relaciones de Kramers-Krönig discretas	28
2.11. Método de Iwan Moreels	30
2.12. Material	33
2.12.1. El Telurio de Cadmio (CdTe)	33
2.12.2. Función dieléctrica óptica del CdTe	34
2.12.3. El Sulfuro de Manganeso (MnS)	34
2.12.4. Nanocristales semiconductores tipo núcleo-cáscara	36
2.13. Modelos de confinamiento cuántico	37
2.13.1. Aproximación de masa efectiva	37
2.13.2. Modelo k-p esférico	39
3. Metodología	42
3.1. Procedimiento metodológico	42
3.2. Síntesis coloidal de nanocristales semiconductores del tipo núcleo-cáscara de CdTe/MnS	43
3.2.1. Proceso experimental de la síntesis coloidal en un medio acuoso . .	43
3.2.2. Espectrofotometría Ultravioleta-Visible	45
4. Resultados y discusión	46
4.1. Introducción	46
4.2. Caracterización óptica	47
4.2.1. Medidas de la absorbancia y determinación del coeficiente de ab- sorción	47
4.3. Descripción del método iterativo y obtención de la función dieléctrica	49
4.4. Resultados sobre los espectros de la función dieléctrica e índice de refrac- ción complejo	50
4.4.1. Interpretación de la función dieléctrica	54

5. Conclusiones y recomendaciones	60
5.1. Conclusiones	60
5.2. Recomendaciones	61
Bibliografía	62

Índice de figuras

2.1. (a) Scattering y absorción (b) Campo absorbido.	12
2.2. Atenuación de la radiación incidente por un medio compuesto de partículas.	14
2.3. Una esfera dieléctrica homogénea en un campo eléctrico uniforme E_0 provoca una perturbación del campo dipolar E_d en su entorno.	17
2.4. Imagen esquemática de la geometría de Maxwell-Garnett	18
2.5. Las esferas dieléctricas son huéspedes en el anfitrión de fondo dieléctrico. Esta geometría hace que sea el tipo mas simple de mezcla dieléctrica.	19
2.6. Para calcular el campo E_L excitado de una sola inclusión, el vecindario es reemplazado por la polarización promedio $\langle P \rangle$. La polarización se retira del volumen de la inclusión en cuestión; solo queda una cavidad esférica.	20
2.7. Material virtual, que exhibe dos picos de Lorentz. (a) Parte imaginaria de la función dieléctrica de un material virtual que exhibe dos picos de Lorentz. (b) Parte real de la función dieléctrica, calculada a partir de las relaciones de KK continuas y discretas.	29
2.8. Representación esquemática del método de Iwan Moreels. A partir de una función de prueba $\epsilon_{I,0}$, la función dieléctrica se optimiza iterativamente hasta que el coeficiente de absorción calculado μ_k es igual a los datos experimentales.	32
2.9. Representación esquemática de la estructura cristalina del CdTe.	33
2.10.(a) Parte real de la función dieléctrica del CdTe (b) Parte imaginaria de la función dieléctrica del CdTe.	35
2.11.Representación esquemática de la estructura cristalina para (a) α -MnS (b) β -MnS (c) γ -MnS.	35
2.12.Representación esquemática de un (a) Semiconductor no magnético (b) Semiconductor magnético (c) Semiconductor magnético diluido (Las setas indican los átomos magnéticos).	36

2.13. Representación de la estructura núcleo-cáscara del CdSe/CdS en algún medio.	37
2.14. Niveles de energías confinadas calculadas por el método k·p	41
3.1. Solución inicial obtenida después de la reacción del NaHTe con la solución multi-iónica conteniendo los iones de Cd ²⁺ y Mn ²⁺ . Nanoestructuras núcleo-recubierta de CdTe/MnS dispersos en solución coloidal: (a) matriz de tres bocas donde se produce la reacción química y el reflujo; (b) fotografía con las muestras expuestas a la luz ambiente y (c) fotografía durante la exposición a la luz UV, la luminiscencia indica la formación de la nanoestructuras semiconductoras.	44
3.2. Espectrofotómetro Shimadzu UV-3600.	45
4.1. Absorbancia de las muestras recogidas después de 5 min, 10 min, 30 min, 60 min y 90 min, 120 min, 180 min y 240 min de reflujo.	48
4.2. Coeficiente de absorción de las muestras recogidas después de 5 min, 10 min, 30 min, 60 min y 90 min, 120 min, 180 min y 240 min de reflujo	48
4.3. Iteraciones con un error χ menor de 10^{-6}	49
4.4. Coeficiente de absorción muestra 180m3g.	49
4.5. Parte real de la función dieléctrica calculada de las nanopartículas de CdTe/MnS conectadas a la función dieléctrica bulk del CdTe.	51
4.6. Parte imaginaria de la función dieléctrica calculada de las nanopartículas de CdTe/MnS conectadas a la función dieléctrica bulk del CdTe.	52
4.7. Índice de refracción de las nanopartículas.	52
4.8. Coeficiente de extinción de las nanopartículas.	53
4.9. Coeficiente de absorción del coloide y de la nanopartícula para la muestra 180m.	54
4.10. Factor de campo local para las nanopartículas 180m.	54
4.11. Energías de transición del modelo k·p para el CdTe.	55
4.12. Radio del nanocrystal CdTe en función del tiempo de reflujo.	57
4.13. Radio del nanocrystal MnS en función del tiempo de reflujo.	57
4.14. Niveles de transición para los nanocristales de la muestra 240m.	58
4.15. Representación esquemática del nanocrystal núcleo-cáscara de CdTe/MnS para la muestra 240m.	58

4.16. Espesor de la cáscara del MnS en función del tiempo de reflujó.	59
-------------------------------------------------------------------------------	----

Índice de tablas

2.1. Condiciones de contorno para el punto cuántico	41
4.1. Resultados obtenidos del nanocrystal CdTe	56
4.2. Resultados obtenidos del nanocrystal MnS	56

Resumen

El presente trabajo de tesis se coloca en la línea de estudiar las propiedades ópticas de un sistema semiconductor tipo núcleo-cáscara de $CdTe/MnS$. Utilizando el algoritmo propuesto por Moreels, se ha determinado la función dieléctrica de nanopartículas semiconductoras de CdTe/MnS en un líquido no absorbente y, como consecuencia, los índices de refracción y coeficientes de extinción para cada tiempo de reflujó. El algoritmo de Moreels utiliza una relación para el coeficiente de absorción derivada del modelo de Maxwell-Garnett, que describe la permitividad dieléctrica efectiva de una mezcla tal como un coloide. La interpretación de los resultados envuelven el uso de modelos de confinamiento cuántico, siendo usado el modelo k-p para el CdTe y el modelo de masa efectiva para el MnS y, así se determinaron los tamaños de las nanopartículas semiconductoras y se hizo una estimación asociada a las posibles transiciones. Los resultados muestran que los valores de los índice de refracción son altos, arriba de 2,4 y compatibles con los semiconductores de este tipo. Las nanopartículas semiconductoras fueron sintetizadas en forma de coloides, la solución se mantuvo a reflujó hasta los 240 minutos y se extrajeron periódicamente alícuotas para controlar y estudiar el desarrollo de las nanoestructuras. En este proceso es necesario utilizar datos del índice de refracción del líquido, siendo $n_t=1,5$ en nuestro caso, y el coeficiente de absorción del coloide, este último obtenido a través de su relación con los datos experimentales de la absorbancia medidos en la región visible por medio de la espectrofotometría. Finalmente, de todos los resultados obtenidos se puede notar los efectos de confinamiento cuántico.

Palabras Claves: Coloide, coeficiente de absorción, función dieléctrica, nanopartículas semiconductoras, confinamiento cuántico.

Abstract

The present thesis work is placed on the line of studying the optical properties of a *CdTe/MnS* core-shell type semiconductor system. Using the algorithm proposed by Moreels, the dielectric function of *CdTe/MnS* semiconductor nanoparticles in a non-absorbent liquid has been determined and, as a consequence, the refractive indices and extinction coefficients for each reflux time. Moreels algorithm uses a relationship for the coefficient absorption derived from the Maxwell-Garnett model, which describes the effective dielectric permittivity of a mixture such as a colloid. The interpretation of the results involves the use of quantum confinement models, using the kp model for the CdTe and the effective mass model for the MnS and thus the sizes of the semiconductor nanoparticles were determined and an estimate associated with the possible transitions. The results show that the refractive index values are high, above 2.4 and compatible with semiconductors of this type. The semiconductor nanoparticles were synthesized in the form of colloids, the solution was kept at reflux until 240 minutes and aliquots were periodically extracted to control and study the development of the nanostructures. In this process it is necessary to use refractive index data of the liquid, where $n_t=1.5$ in our case, and the absorption coefficient of the colloid, the latter obtained through its relationship with the experimental data of absorbance measured in the visible region by means of spectrophotometry. Finally, from all the results obtained, the effects of quantum confinement can be noted.

Keywords: Colloid, absorption coefficient, dielectric function, semiconductor nanoparticles, quantum confinement.

Capítulo 1

Introducción

En el estudio de la interacción de la luz con nanopartículas dieléctricas hay que tener en cuenta las propiedades eléctricas y magnéticas del material que compone la nanopartícula, donde esta absorbe y esparce la luz. Si el medio material es no magnético, la parte del campo eléctrico de la onda interactúa más con el medio y la interacción magnética se desprecia. Puesto que la nanopartícula está en algún medio, que puede ser el vacío u otro medio material, la luz viaja por este medio para interactuar con la nanopartícula. En la gran mayoría de los casos se considera que el medio no absorbe la luz, por lo que no hay disipación de la energía en su camino. Sin embargo, se sabe que todos los materiales absorben la energía electromagnética en ciertas frecuencias a su paso por el medio, habiendo algunos que lo hacen muy despreciablemente como el agua pura, óxido de titanio y algunos disolventes orgánicos, mientras que en otros casos se evidencia apreciablemente la absorción de la energía electromagnética, en este trabajo se está considerando la región de frecuencias ópticas (región del visible). Todos los efectos de la absorción en la región visible son debido a la interacción del campo eléctrico con los electrones o iones del material. En la descripción de la absorción de la luz por un material se utiliza el concepto de la función dieléctrica como una cantidad compleja, con la interpretación física que la parte imaginaria se relaciona con la disipación de la energía electromagnética (*Jackson (1998); Griffiths (1999)*).

En materiales no magnéticos la permeabilidad magnética se considera prácticamente igual a la del vacío, por lo que la función dieléctrica describirá la respuesta del material a las influencias de los campos eléctricos de la onda, es decir, será la función respuesta electromagnética del material, cuya importancia radica en ser una fuente de información no solo de la acción con el medio, sino también sobre la estructura interna y sus pro-

propiedades (*Keldysh et al.*, 1989). La materia a escala nanométrica presenta propiedades ópticas diferentes a la que posee en tamaños normales o macroscópicos (*kvitek et al.*, 2013), motivo por el cual se hace necesario investigar el comportamiento de la función dieléctrica de nanopartículas.

Con base en la información anterior, en este trabajo de investigación se estudia la función dieléctrica óptica de un sistema semiconductor tipo núcleo-cáscara de CdTe/MnS. Utilizando el algoritmo propuesto por Moreels (*Moreels (2009); Hens y Moreels (2012)*), se ha determinado la función dieléctrica de nanopartículas semiconductoras tipo núcleo-cáscara de CdTe/MnS dispersas en un líquido no absorbente y, como consecuencia, los índices de refracción y coeficientes de extinción para cada tiempo de reflujo. Los resultados muestran que los valores de los índices de refracción son altos, arriba de 2,4 y compatibles con los semiconductores de este tipo. El algoritmo de Iwan Moreels utiliza una relación para el coeficiente de absorción derivada del modelo de Maxwell Garnett (*Sihvola (1999); Sihvola (2001); Markel (2016)*), que describe la permitividad dieléctrica efectiva de una mezcla de componentes homogéneos con sus respectivas permitividades y fracciones en volumen, obteniendo una fórmula para el coeficiente de absorción. Como se trata de un coloide de nanopartículas absorbentes en un líquido transparente, las componentes real e imaginaria de la permitividad relativa se relacionan a través de las fórmulas de Kramers y Kröning. En este proceso es necesario utilizar datos del índice de refracción del líquido, $n_t = 1,5$ en nuestro caso, y coeficiente de absorción del coloide, este último obtenido a través de su relación con los datos experimentales de la absorban-
cia medidos en la región visible por medio de la espectrofotometría. La interpretación de los resultados envuelven el uso de modelos de confinamiento cuántico, siendo el modelo k-p usado para el CdTe y el modelo de masa efectiva para el MnS y así se determinaron los tamaños de las nanopartículas semiconductoras y se hizo una estimación asociada a las posibles transiciones. Las nanopartículas semiconductoras fueron sintetizadas en forma de coloides, la solución se mantuvo a reflujo hasta los 240 minutos y se extrajeron alícuotas en 5 min, 10 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 180 min y 240 minutos para controlar y estudiar el desarrollo de las nanoestructuras. Los datos de la absorban-
cia fueron medidos en los laboratorios de Física y Química de la Universidad Federal de Uberlândia y proporcionados para la determinación de los coeficientes de absorción y consiguientes funciones dieléctricas de las nanopartículas, gracias a la colaboración de los doctores Victor Ciro Solano Reynoso de la Universidad Estadual Paulista, Campus de

Ilha Solteira, los doctores Raúl Fernando Cuevas Rojas y Miguel Angel Gonzalez Balanta de la Universidad Federal de Uberlândia.

En la actualidad la nanotecnología viene desarrollándose en diversas direcciones y puede encontrarse amplia información en internet, al punto que se habla actualmente que vivimos el siglo de la nanotecnología. Sin embargo, detrás de ella las ciencias básicas tienen que ver con dicho desarrollo, muy especialmente la Física, pues a dimensiones nano la Física clásica prácticamente deja de valer y necesariamente la descripción viene a ser cuántica. En particular, las investigaciones básicas de nanopartículas semiconductoras tienen mucha importancia tecnológica e industrial, porque hay interés en mejorar el rendimiento de los transistores en microelectrónica, los paneles solares que captan la energía solar para conversión en electricidad, energía solar fotovoltaica, medicina, electrónica, etc. (*Jain et al. (2007); Atwater y Polman (2010)*).

En el perfil de la Carrera de Física de la Escuela de Ciencias Físico Matemáticas de nuestra Universidad, se considera la Ciencia de Materiales como una línea de investigación prioritaria, de modo que el presente trabajo de investigación se enmarca dentro de dicha línea y es una de las contribuciones iniciales al respecto. Cabe aclarar que el trabajo ha sido puramente computacional y que los datos experimentales fueron proporcionados desde el Brasil como una investigación colaborativa con quien es mi asesor de tesis. El reto nuestro es comenzar a implementar los laboratorios que permitan realizar mediciones en la UNSCH.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Ecuaciones de Maxwell

La teoría de campo electromagnético esta condesada en cuatro leyes, denominadas ecuaciones de Maxwell porque fue Maxwell quien, además de reformular la cuarta ley, se dio cuenta que, junto con la fuerza de Lorentz, constituían la estructura básica de la teoría de las interacciones electromagnéticas.

2.1.1. Ecuaciones de Maxwell en el vacío

James Clerk Maxwell, se dispuso a formular matemáticamente la teoría de la electricidad y magnetismo. En su formulación aparece de forma natural el término $\partial \mathbf{E} / \partial t$. A este término le llamó corriente de desplazamiento. Maxwell imaginaba el espacio como un medio, el "éter", de manera que incluso en ausencia de materia la corriente de desplazamiento tenía lugar en algo (*Purcell*, 1988). Las ecuaciones están escritas para los campos en el vacío, en presencia de una densidad de carga eléctrica ρ y de corriente, es decir, cargas en movimiento de densidad \mathbf{J} . Las ecuaciones de Maxwell tienen la forma:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.4)$$

La primera ecuación es equivalente a la ley de Coulomb. La segunda nos indica

que no existen fuentes de campo magnético con excepción de las corrientes. La tercera ecuación es la ley de inducción de Faraday. La cuarta expresa la dependencia del campo magnético de la densidad de corriente de desplazamiento, o velocidad de variación del campo eléctrico, y de la densidad de la corriente de conducción o variación de la carga con el tiempo (*Purcell, 1988*).

Notese que la falta de simetría de estas ecuaciones con respecto a \mathbf{B} y \mathbf{E} , es enteramente debida a la presencia de carga eléctrica y corriente de conducción eléctrica. En el espacio vacío, los términos ρ y \mathbf{J} son nulos y las ecuaciones de Maxwell se convierten en:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (2.5)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.6)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.7)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.8)$$

Aquí lo importante es el término debido a la corriente de desplazamiento ($\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$), implica la existencia de ondas electromagnéticas.

2.1.2. Ecuaciones de Maxwell en la materia

En la descripción electrodinámica macroscópica, el carácter discreto de las cargas es reemplazado por el concepto de densidad de carga ρ , y se define el concepto de densidad de corriente \mathbf{J} por la presencia de cargas en movimiento, los cuales se toman como funciones continuas de las coordenadas espaciales. Asimismo, los campos eléctricos y magnéticos son considerados promedios espaciales locales de los campos microscópicos asociados a las cargas discretas y también se toman como funciones continuas. Las ecuaciones de Maxwell macroscópicas en el sistema de unidades S.I son las siguientes (*Bohren y Huffman, 1998*):

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_l \quad (2.9)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.10)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.11)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.12)$$

Donde \mathbf{E} es el campo eléctrico, \mathbf{D} es el campo de desplazamiento eléctrico, \mathbf{H} es el campo magnético, \mathbf{B} es el campo de inducción magnética, además ρ_l es la densidad de carga libre y \mathbf{J} es la densidad de corriente. Los campos \mathbf{D} y \mathbf{H} son los que permiten, a escala macroscópica, dar cuenta de la respuesta eléctrica y magnética conjunta de la gran cantidad de partículas que conforman un medio material (Jackson, 1998). La descripción mediante estos campos prescinde de los detalles de la naturaleza cuántica de las cargas y de la radiación electromagnética. Ello no es necesario pues a escalas macroscópicas se trata con números muy grandes de fotones y de partículas cargadas. El desplazamiento eléctrico \mathbf{D} y el campo magnético \mathbf{H} se definen por:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.13)$$

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M} \quad (2.14)$$

Donde \mathbf{P} es la polarización, \mathbf{M} la magnetización, ϵ_0 y μ_0 son la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética en el vacío, respectivamente.

Si bien las ecuaciones de Maxwell relacionan los campos producidos por las cargas y las corrientes en la materia, no describen de que manera son generadas estas últimas. Para encontrar una solución autoconsistente para el campo electromagnético, las ecuaciones de Maxwell deben ser complementadas por las relaciones que describen el comportamiento de la materia bajo la influencia de los campos. Estas ecuaciones se conocen como relaciones constitutivas. Para una gran cantidad de medios isótropas y lineales, toman la forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E}, \\ \mathbf{M} &= \chi_m \mathbf{H} \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \epsilon \mathbf{E}, \\ \mathbf{B} &= \mu \mathbf{H} \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (2.17)$$

Donde $\varepsilon = \varepsilon_0(1+\chi_e)$ y $\mu = \mu_0(1+\chi_m)$, χ_e y χ_m representan la susceptibilidad eléctrica y magnética, respectivamente, σ es la conductividad eléctrica.

En un medio isotrópico y lineal, donde se asume que la densidad de carga eléctrica ρ y de corriente \mathbf{J} sean ambas nulas. Las ecuaciones de Maxwell en la materia se reescriben y de alguna manera proporcionan ecuaciones de onda, escritas como

$$\begin{aligned} \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{E} &= 0 \\ \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{B} &= 0 \end{aligned} \quad (2.18)$$

Un campo electromagnético arbitrario que se propaga en un medio lineal puede ser escrito como una superposición de campos monocromáticos de la forma:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\boldsymbol{\kappa}, \omega) \cos(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (2.19)$$

Donde $\boldsymbol{\kappa}$ y ω son el vector de onda y la frecuencia angular del campo, respectivamente. Así, la amplitud del vector desplazamiento puede ser escrita como:

$$\mathbf{D}(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = \varepsilon(\boldsymbol{\kappa}, \omega) \mathbf{E}(\boldsymbol{\kappa}, \omega) \quad (2.20)$$

donde ahora la permitividad dieléctrica es función del vector de onda y de la frecuencia del campo.

2.2. Modelado de la función dieléctrica

Los fenómenos ópticos de refracción, reflexión, absorción, luminiscencia y scattering que se observan cuando una onda electromagnética interactúa con la materia pueden ser cuantificados con un cierto número de parámetros tales como la reflectancia, transmitancia, absorbancia, scattering, entre otros que determinan las propiedades del medio a nivel macroscópico. En el caso de los dieléctricos, el comportamiento característico está íntimamente ligado al tipo de interacción que existe entre una onda electromagnética incidente y los electrones atados a moléculas o átomos específicos (*Griffiths*, 1999).

En esta sección se plantea el modelo microscópico de Lorentz que amplía la teoría de

Maxwell, con el tratamiento clásico, al dominio atómico.

2.2.1. Modelo de Lorentz

Es un primer modelo clásico simple de la materia, se asume que el átomo se comporta como un dipolo eléctrico oscilante e interactúa con el campo externo aplicado. También se considera que sobre las oscilaciones dipolares hay fuerzas de amortiguamiento (Lorentz, 1905). La ecuación de movimiento de estos osciladores armónicos amortiguados forzados toma la forma:

$$\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} + \gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \omega_0^2 \mathbf{r} = \frac{q}{m} \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.21)$$

Donde m es la masa del electrón, γ la constante de amortiguamiento de los osciladores, ω_0 es la frecuencia propia. La fuerza impulsora proviene del campo eléctrico aplicado dado por:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.22)$$

que actúa sobre la carga q , que puede representar la carga del electrón. La solución de esta ecuación esta dada como:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.23)$$

de modo que

$$\mathbf{r}_0 = \frac{q/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \mathbf{E}_0. \quad (2.24)$$

Puesto que por definición el momento dipolar eléctrico, esta dada por la siguiente ecuación:

$$\mathbf{p} = q\mathbf{r}, \quad (2.25)$$

usando las ecuaciones (2.22);(2.23) y (2.24) se puede escribir el momento dipolar eléctrico cómo

$$\mathbf{p} = \frac{q^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.26)$$

Si hay N dipolos idénticos por unidad de volumen, por definición del vector polarización, esta relación se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\mathbf{P} = N \sum_j \langle \mathbf{p}_j \rangle = \frac{Nq^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \mathbf{E}. \quad (2.27)$$

Como

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \quad (2.28)$$

Se deduce que

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \epsilon_r = 1 + \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right) \quad (2.29)$$

De esta manera, la función dieléctrica del medio es compleja y se justifica su uso para describir la atenuación de la energía de la onda en un medio dieléctrico. Una molécula puede consistir de varios dipolos y definir un momento dipolar, dado por la siguiente relación

$$\mathbf{p} = \sum_j q_j \mathbf{r}_j, \quad (2.30)$$

donde hay f_j dipolos que oscilan con una frecuencia natural ω_{0j} , de modo que la relación (2.29) se puede extender y se escribe como

$$\epsilon_r = 1 + \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} \quad (2.31)$$

de donde los f_j son las intensidades (strengths) del oscilador que debe satisfacer

$$\sum_j f_j = Z, \quad (2.32)$$

siendo Z el número de electrones por molécula. Si los parámetros f_j , γ_j y ω_{0j} son adecuadamente determinados mediante la descripción cuántica, entonces la ecuación (2.31) es una muy buena aproximación de la contribución a la función dieléctrica. La expresión es una cantidad compleja, lo cual da una función dieléctrica compleja, con lo que se obtiene información sobre la absorción de la energía electromagnética por el medio. De la fase de la función armónica en el medio material se obtiene la siguiente relación:

$$\omega = \kappa v \quad (2.33)$$

donde v es la velocidad de la onda en el medio, y que el índice de refracción se define, por la siguiente ecuación

$$\eta = \frac{c}{v} \quad (2.34)$$

siendo c la velocidad de la luz en el vacío, donde la onda armónica electromagnética

tiene velocidad de fase, dada como

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon}} \quad (2.35)$$

y

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0\epsilon_0}} \quad (2.36)$$

con $\mu = \mu_0$, y las ecuaciones (2.34),(2.35) y (2.36) se tiene que

$$\eta = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} = \sqrt{\epsilon_r} \quad (2.37)$$

de donde, usando la ecuación (2.31), se tiene

$$\eta = \sqrt{1 + \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}} \quad (2.38)$$

Para una onda homogénea el número de onda en el medio, esta dado por $\kappa = w/v$ y $\kappa_0 = w/c$ es el número de onda en el vacío, se tendrá $\kappa = \eta\kappa_0$ en el medio

$$\kappa = \frac{\omega}{c}\eta = \frac{\omega}{c} \sqrt{1 + \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}} \quad (2.39)$$

donde se observa que es complejo y, en principio, tiene la forma

$$\kappa = \kappa_R + i\kappa_I \quad (2.40)$$

justificando la aparición del exponente disipativo. El vector de onda se relaciona con la velocidad de la onda y el índice de refracción del medio, dando las propiedades del medio sin tener necesariamente rasgos microscópicos de la naturaleza del material. Por otro lado, el modelo del oscilador de los dipolos nos da información de los rasgos microscópicos del material y, de hecho, al relacionar este modelo con el comportamiento atómico o molecular que ahora puede hacerse, se obtiene información de las propiedades del medio. De acuerdo a ello, la función dieléctrica dada por la ecuación (2.31) se puede separar en la parte real e imaginaria escrita de la forma

$$\epsilon_r = \epsilon_R + i\epsilon_I \quad (2.41)$$

de modo que

$$\epsilon_R = 1 + \chi_R = 1 + \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \sum_j \frac{f_j(\omega_{0j}^2 - \omega^2)}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_j^2} \quad (2.42)$$

$$\epsilon_I = \chi_I = \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \sum_j \frac{f_j\gamma_j\omega}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_j^2} \quad (2.43)$$

Se demuestra que χ_R y χ_I satisfacen las relaciones de Kramers-Kröning (*Jackson, 1998*). La función dieléctrica para los sistemas nanométricos no solo es una función de la longitud de onda (o frecuencia) de la radiación incidente, sino también es sensible al tamaño y forma de la partícula (*Ranjan et al., 2010*). La expresión de la función dieléctrica para una partícula en la escala nanométrica no es trivial. Existen diferentes aproximaciones que pueden ser utilizadas, tales como el modelo de jellium o el modelo de química-cuántica. Estos modelos están basados en las consideraciones relacionadas con el comportamiento colectivo de los electrones o en los cálculos de primeros principios, respectivamente (*Bonacic et al., 1991*). Sin embargo, si se realizan correcciones adecuadas y físicamente significativas, el concepto clásico de la función dieléctrica puede ampliarse a tamaños nanométricos. Este enfoque produce resultados que se ajustan satisfactoriamente a los datos experimentales y a la vez dan una visión física de los procesos electrónicos que son útiles para la determinación de parámetros vinculados a la contribución de los electrones ligados.

2.3. Descripción de la absorción de la onda electromagnética propagándose en un medio homogéneo e isotrópico

La onda electromagnética armónica plana que se propaga en un medio homogéneo e isotrópico (Figura 2.1(a)) está dada como

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (2.44)$$

Para el caso en el que se considera la absorción de la onda electromagnética por el medio, convencionalmente se considera al vector de onda como complejo, escrito como

$$\boldsymbol{\kappa} = \boldsymbol{\kappa}_R + i\boldsymbol{\kappa}_I \quad (2.45)$$

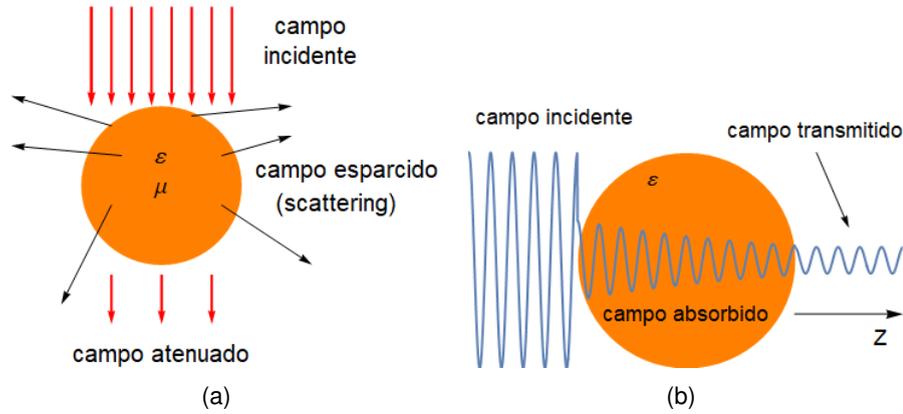


Figura 2.1: (a) Scattering y absorción (b) Campo absorbido.
(tomado de Reynoso (2019))

Sustituyendo la ecuación (2.45) en (2.44), se tiene:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{(-\kappa_I \cdot \mathbf{r})} e^{i(\kappa_R \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (2.46)$$

donde la exponencial negativa real claramente indica que la onda al propagarse en el medio disminuye su amplitud (Figura 2.1(b)), lo cual significa que hay pérdida de energía de la onda. Para el caso de una onda homogénea se tiene la relación

$$\kappa = \kappa_R + i\kappa_I \quad (2.47)$$

Si la dirección de propagación de la onda se hace coincidir con el eje Z , la ecuación (2.46) se escribe como

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-\kappa_I z} e^{i(\kappa_R z - \omega t)} \quad (2.48)$$

donde κ_I se denomina coeficiente de absorción.

Puesto que la intensidad de la onda electromagnética es proporcional al cuadrado de la amplitud del campo eléctrico, la relación de las intensidades estará dada como

$$I = I_0 e^{-2\kappa_I z} . \quad (2.49)$$

Son estas intensidades las que se relacionan con la ley de Beer-Lambert y se usarán más adelante cuando se relacionen con la absorbancia.

Ya que cuando se da la absorción, el índice de refracción

$$n^* = \frac{c}{v} = c \frac{\kappa}{\omega} \quad (2.50)$$

se hace complejo, usando la relación (2.47) se tiene

$$n^* = n + ik = \frac{c}{\omega}(\kappa_R + i\kappa_I) \quad (2.51)$$

de donde

$$n = \frac{c}{\omega}\kappa_R \quad (2.52)$$

y

$$k = \frac{c}{\omega}\kappa_I \quad (2.53)$$

El medio de interés se caracteriza a una determinada longitud de onda λ , por un complejo índice de refracción $n^* = n + ik$, donde se denomina coeficiente de extinción a la cantidad k , es decir, a la parte compleja del índice de refracción. Se define el coeficiente de absorción α a la cantidad $\alpha = 2\kappa_I$, de donde se tendrá

$$\alpha = \frac{2\omega}{c}k = \frac{4\pi}{\lambda}k. \quad (2.54)$$

En la siguiente sección se desarrolla el concepto de absorbancia y su relación con el coeficiente de absorción y el coeficiente de extinción.

2.4. Ley de Beer-Lambert

Se considera la incidencia de un haz de radiación electromagnética en una placa de cierto espesor. Tomamos un espesor dz donde incide la intensidad I_0 y atraviesa una intensidad dI . Si el medio absorbe energía (Figura 2.2), habrá una disminución de la intensidad de energía, es decir, dI es negativa. Si el área transversal de la placa es A y c la concentración de moléculas responsables de la absorción, vemos que

$$c = \frac{N}{V}, \quad (2.55)$$

es el número de moléculas por unidad de volumen y el producto $cAdz$ representa en número de moléculas en el espesor dz . La parte de la radiación que interactúa solamente con las moléculas lo hace atravesando un área σ_s , denominado el área efectiva. La ley de Beer-Lambert expresa que

$$\frac{dI}{I} = -\sigma_s cdz, \quad (2.56)$$

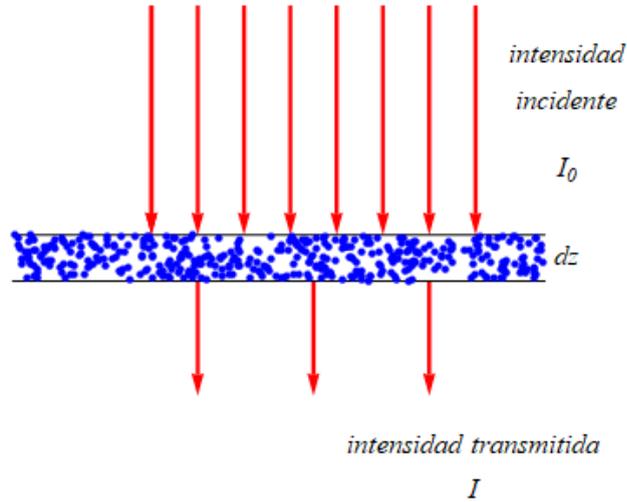


Figura 2.2: Atenuación de la radiación incidente por un medio compuesto de partículas. (Adaptado de Reynoso (2019))

donde el signo menos se debe a que la intensidad disminuye. Integrando para una placa de espesor z , se tiene

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^z \sigma_s c dz, \quad (2.57)$$

obteniendo

$$I = I_0 e^{-\sigma_s c z} = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (2.58)$$

donde I_0 es la intensidad incidente en la placa y la relación

$$\alpha = \sigma_s c, \quad (2.59)$$

se denomina coeficiente de atenuación lineal. Si comparamos con la ecuación (2.49), vemos que

$$\alpha = \sigma_s c = 2\kappa_I. \quad (2.60)$$

2.5. Absorbancia y transmitancia

Para una determinada longitud de onda λ se define la transmitancia como

$$T = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}. \quad (2.61)$$

Por otro lado, la absorbancia se define como el logaritmo (log) en base 10 de la inversa de la transmitancia dada como (Reynoso, 2019)

$$A = \log \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right). \quad (2.62)$$

Usando la relación (2.58) y (2.59) en (2.62) se tiene

$$A = \log \left(\frac{I_0(\lambda)}{I_0(\lambda) e^{-\alpha z}} \right) = \log (e^{\alpha z}) = \alpha z \log(e) = z \log(e) \sigma_s c \quad (2.63)$$

Asimismo, se define el coeficiente de extinción molar (o absorptividad molar) \mathcal{E} como

$$\mathcal{E} = \log(e) \sigma_s. \quad (2.64)$$

Obteniendo la relación de la absorbancia, ecuación (2.63) como:

$$A = \mathcal{E} c z. \quad (2.65)$$

Existe una relación que combina la experimentalmente accesible A a una propiedad de materiales, el coeficiente de extinción k , dicha relación se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{\ln 10 A}{L} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.66)$$

Donde L es el espesor de la muestra.

2.6. Polarizabilidad de una esfera dieléctrica en un campo eléctrico

Un campo eléctrico uniforme E_0 impregna un espacio homogéneo con permitividad ϵ_d . Al introducir una partícula extraña en este fondo infinito. Cuando la situación original se deforma por esta falta de homogeneidad, el campo en el vecindario de la partícula se verá perturbado (Figura 2.3). En particular, dentro de la partícula, el campo eléctrico puede ser bastante diferente del valor no perturbado que estaría allí en este punto en ausencia de la partícula.

Si el interés está simplemente en campos fuera de la partícula, este problema de falta

de homogeneidad puede ser reemplazado por un problema equivalente. Se considera todo el fondo de permitividad ϵ_d , pero ahora en lugar de la falta de homogeneidad hay una fuente de dipolo eléctrico. El momento dipolar \mathbf{p} esta en relación lineal con el campo externo, dada por la siguiente ecuación:

$$\mathbf{p} = \alpha_P \mathbf{E}_0, \quad (2.67)$$

El coeficiente de esta relación se llama polarizabilidad, y se denota con el símbolo α_P . La polarizabilidad de una inclusión es la medida mas simple de su respuesta a un campo eléctrico incidente.

Para una esfera homogénea, la polarizabilidad es fácil de calcular. El momento dipolar es proporcional al campo interno dentro de la esfera, viene dada por la expresión

$$\mathbf{p} = \int (\epsilon_n - \epsilon_d) \mathbf{E} dV \quad (2.68)$$

El campo interno que se induce en una esfera en un campo externo uniforme \mathbf{E}_0 , se escribe como

$$\mathbf{E} = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon_n + 2\epsilon_d} \mathbf{E}_0 \quad (2.69)$$

Entonces el momento dipolar se puede escribir como

$$\mathbf{p} = 4\pi a^3 \epsilon_d \left\{ \frac{\epsilon_n - \epsilon_d}{\epsilon_n + 2\epsilon_d} \right\} \mathbf{E}_0 \quad (2.70)$$

Ahora la polarizabilidad se escribe como

$$\alpha_P = 3V \epsilon_d \frac{\epsilon_n - \epsilon_d}{\epsilon_n + 2\epsilon_d} \quad (2.71)$$

Donde las permitividades de la esfera y su entorno se denotan por ϵ_n y ϵ_d , respectivamente. El volumen de la esfera es V . Tenga en cuenta que la polarizabilidad es un escalar. Esto se debe a que el material de inclusión es isotrópico y su forma es esféricamente simétrica. La isotropía significa que la respuesta del medio no dependerá de la dirección del campo eléctrico, solo de su amplitud.

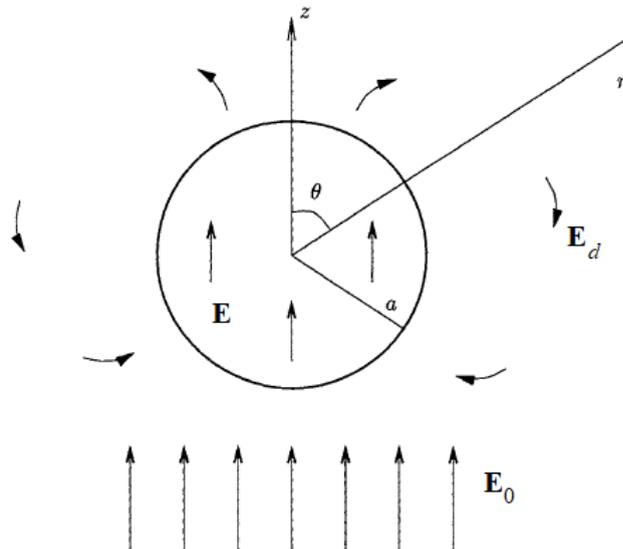


Figura 2.3: Una esfera dieléctrica homogénea en un campo eléctrico uniforme E_0 provoca una perturbación del campo dipolar E_d en su entorno.
(Adaptado de *Sihvola* (1999))

2.7. Modelo de Maxwell-Garnett

2.7.1. Introducción

El modelo de Maxwell-Garnett (en adelante MG) es una teoría de homogeneización aplicada a medios electromagnéticos. El modelo determina el parámetro constitutivo efectivo de la mezcla y relaciona esta estimación macroscópica con las propiedades de los constituyentes y otros parámetros que describen las características estructurales de la mezcla (*Sihvola*, 2013).

Un desarrollo estrechamente relacionado a el modelo de MG es la teoría de polarización de Lorentz. Esta teoría considera un sistema físico de átomos o moléculas polarizables como una colección de puntos en el vacío (*Markel*, 2016). El objetivo es, sin embargo, el mismo; calcular la permitividad dieléctrica efectiva macroscópica del medio formado por esta colección de moléculas. Un ingrediente teórico clave de la teoría de Lorentz es la llamada corrección de campo local, y este ingrediente también se usa en el modelo de Maxwell-Garnett. La permitividad dieléctrica efectiva es un parámetro importante que se utiliza para investigar las propiedades dieléctricas de los medios electromagnéticos.

En este trabajo, la mezcla consta de un componente sólido y otro líquido como se muestra en la Figura(2.4). Muchas partículas semiconductoras en estado sólido dispersas en un entorno dieléctrico en estado líquido.

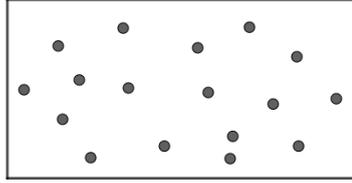


Figura 2.4: Imagen esquemática de la geometría de Maxwell-Garnett .
(Elaboración propio)

A continuación, proporcionamos los detalles del Modelo de Maxwell-Garnett, el cual es utilizado como marco de este trabajo.

2.7.2. Regla de Maxwell-Garnett y fórmula Clausius-Mossotti

El modelo de MG también se conoce como la teoría de Clausius-Mossotti. Su objetivo es predecir la permitividad efectiva de una mezcla sin tener que calcular el campo eléctrico microscópico (Dong, 2009). Para un medio electromagnético tal como un coloide. La mezcla electromagnética consta de esferas dieléctricas isotrópicas dispersas en un entorno dieléctrico isotrópico. Los dos componentes de la mezcla se conocen por varios nombres: la fase de inclusión a menudo se denomina invitado y el entorno anfitrión o matriz. Si observamos esta geometría desde una posición distante que solo promedia la materia, puede parecer natural asociar una permitividad macroscópica a la mezcla, que puede calcularse si las permitividades de las dos componentes son conocidas. Consideremos la mezcla que se muestra en la figura(2.5), donde aproximamos a una forma esférica a las inclusiones con permitividad ϵ_n ocupando posiciones aleatorias en el entorno de permitividad ϵ_d . Consideremos que la fracción f del volumen total este ocupado por la fase de inclusión, y luego la fracción $1 - f$ se deja para el entorno (Sihvola, 1999). El cálculo del campo eléctrico y el momento dipolar inducido para una partícula esférica se han dado en la sección (2.6). La formulación clásica para determinar la permitividad efectiva de una mezcla es seguir la relación constitutiva para un material dieléctrico. Esta es una relación simple entre en campo eléctrico \mathbf{E} y el desplazamiento eléctrico \mathbf{D} . Tomando los promedios de los dos podemos definir la permitividad efectiva de acuerdo a la siguiente relación

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \epsilon_{ef} \langle \mathbf{E} \rangle = \epsilon_d \langle \mathbf{E} \rangle + \langle \mathbf{P} \rangle \quad (2.72)$$

donde el promedio espacial de cualquier función $f(r)$ sobre un volumen representa-

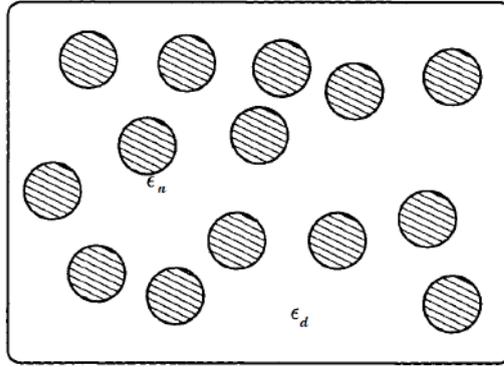


Figura 2.5: Las esferas dieléctricas son huéspedes en el anfitrión de fondo dieléctrico. Esta geometría hace que sea el tipo más simple de mezcla dieléctrica.

(Tomado de Sihvola (1999))

tivo de la muestra es denotado por

$$\langle f \rangle = \frac{1}{V_{mezcla}} \int_{V_{mezcla}} f(r) dV \quad (2.73)$$

la densidad de polarización eléctrica media $\langle \mathbf{P} \rangle$ inducida en la mezcla está conectada a la densidad del momento dipolar en la mezcla, que se escribe como:

$$\langle \mathbf{P} \rangle = N \mathbf{p}_{mezcla}, \quad (2.74)$$

Donde ahora \mathbf{p}_{mezcla} es el momento dipolar de una sola inclusión en la mezcla, que en general es diferente del momento dipolar \mathbf{p} calculado en un entorno libre. Aquí también se asume que todos los momentos de dipolo son de igual intensidad, y N es la densidad numérica de los dipolos. Las dimensiones de las cantidades en el S.I son : $[\mathbf{D}] = [\mathbf{P}] = C/m^2$, $[\mathbf{p}_{mezcla}] = [\mathbf{p}] = C.m$ y $[N] = m^{-3}$. El siguiente paso es establecer la relación entre la densidad de polarización media y el campo eléctrico promedio. Aunque se conozca la relación entre el momento dipolar y el campo externo de una sola partícula, la situación se complica ahora por las partículas vecinas y la aleatoriedad de la mezcla. Por lo tanto en una mezcla, especialmente cuando es densa, no se puede asumir que el campo que promueve una inclusión sea el mismo que en el análisis que condujo al resultado (2.70) en el que la inclusión estuvo libre del efecto de cualquier vecino molesto. En el enfoque clásico para calcular el campo que excita una inclusión en la mezcla, todas las demás inclusiones se reemplazan por la polarización promedio que rodea uniformemente a la mezcla. El campo eléctrico excitante se toma entonces como el campo eléctrico local \mathbf{E}_L que existe dentro de una cavidad ficticia que tiene la forma de

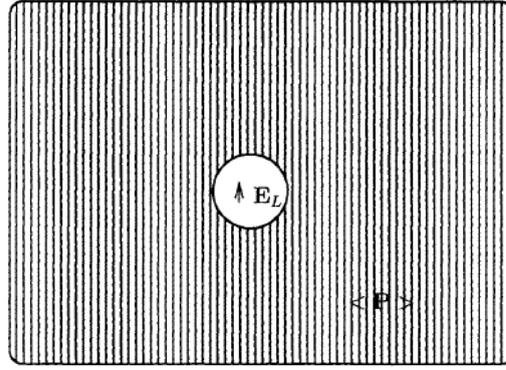


Figura 2.6: Para calcular el campo E_L excitado de una sola inclusión, el vecindario es reemplazado por la polarización promedio $\langle P \rangle$. La polarización se retira del volumen de la inclusión en cuestión; solo queda una cavidad esférica.

(Tomado de *Sihvola* (1999))

la inclusión. La situación que se siente desde el punto de vista de la inclusión se muestra en la figura (2.6). Ahora se puede calcular que la polarización circundante proporciona una contribución adicional al campo, lo que aumenta la amplitud del campo promedio externo. Depende de la forma de la cavidad, y para un forma esférica, esta dada por la siguiente relación

$$E_L = \langle E \rangle + \frac{1}{3\epsilon_d} \langle P \rangle, \quad (2.75)$$

Donde $-P/(3\epsilon_d)$ es el campo eléctrico en una esfera uniforme polarizada. Debido a que el campo excitante es mas grande que el campo promedio, también el momento dipolar en la mezcla p_{mezcla} es mas grande que un momento dipolar p en un entorno libre, la relación entre el momento dipolar y el campo sigue siendo la misma polarizabilidad α_P , dada por la siguiente relación

$$p_{mezcla} = \alpha_P E_L \quad (2.76)$$

La combinación de la ecuaciones (2.74) y (2.76) nos deja con la densidad de polarización eléctrica media, escrita como

$$\langle P \rangle = N \alpha_P E_L \quad (2.77)$$

donde p_{mezcla} es el momento dipolar de una sola inclusión en la mezcla. Reemplazando la ecuación (2.75) en (2.77), se puede reescribir la densidad de polarización eléctrico media como

$$\langle \mathbf{P} \rangle = N\alpha_P \left(\langle \mathbf{E} \rangle + \frac{\langle \mathbf{P} \rangle}{3\epsilon_d} \right). \quad (2.78)$$

Obteniendo

$$\langle \mathbf{P} \rangle = \frac{(3\epsilon_d N\alpha_P)}{3\epsilon_d - N\alpha_P} \langle \mathbf{E} \rangle \quad (2.79)$$

Combinando las ecuaciones (2.72) y (2.79), se puede escribir la permitividad dieléctrica efectiva como:

$$\epsilon_{ef} = \epsilon_d + \frac{N\alpha_P}{1 - \frac{N\alpha_P}{3\epsilon_d}} \quad (2.80)$$

Este resultado (2.80), a menudo se puede escribir de la forma

$$\frac{\epsilon_{ef} - \epsilon_d}{\epsilon_{ef} + 2\epsilon_d} = \frac{N\alpha_P}{3\epsilon_d} \quad (2.81)$$

La relación (2.81) lleva el nombre de fórmula de Clausius-Mossotti. El momento dipolar de una sola esfera de radio R viene dado por la ecuación (2.70), analizado en la sección anterior está dada como

$$\mathbf{p} = 4\pi R^3 \epsilon_d \frac{\epsilon_n - \epsilon_d}{\epsilon_n + 2\epsilon_d} \mathbf{E}_0. \quad (2.82)$$

Al utilizar la ecuación (2.82), queda claro que la polarizabilidad está escrito como

$$\alpha_P = 3V\epsilon_d \frac{\epsilon_n - \epsilon_d}{\epsilon_n + 2\epsilon_d}, \quad (2.83)$$

Donde V es el volumen de la esfera.

Usando el resultado (2.83) para la polarizabilidad de una esfera dieléctrica con permitividad ϵ_n y volumen V , resulta la fórmula de mezcla de Maxwell-Garnett (2.84) teniendo en cuenta la definición de la fracción de volumen para las esferas $f = NV$ (Sihvola, 2001).

$$\epsilon_{ef} = \epsilon_d + 3f\epsilon_d \frac{\epsilon_n - \epsilon_d}{\epsilon_n + 2\epsilon_d - f(\epsilon_n - \epsilon_d)} \quad (2.84)$$

Esta fórmula proporciona la permitividad efectiva ϵ_{ef} de una mezcla donde las inclusiones esféricas de permitividad ϵ_n ocupan una fracción de volumen f en el medio de fondo con permitividad ϵ_d .

La homogeneización de la mezcla significa que las dos expresiones de polarizabilidad se establecen para ser iguales. Esto arroja la teoría de Maxwell-Garnett

$$\frac{\epsilon_{ef} - \epsilon_d}{\epsilon_{ef} + 2\epsilon_d} = f \frac{\epsilon_n - \epsilon_d}{\epsilon_n + 2\epsilon_d}, \quad (2.85)$$

donde $f = NV$ es la fracción de volumen de las esferas ($0 \leq f \leq 1$). Es fácil comprobar que esto da resultados significativos para los casos especiales $\epsilon_n = \epsilon_d$, $f = 0$ y $f = 1$.

La validez de este modelo es mejor en fracciones bajas, ya que su derivación se basa en el tratamiento analítico de una esfera en un espacio infinito. Obviamente el modelo de Maxwell-Garnett es una teoría asimétrica, es decir, las propiedades físicas de la mezcla se pueden cambiar si se intercambian las notaciones para los subíndices n y d . El modelo de Maxwell-Garnett se puede extender directamente a las mezclas de varios componentes.

2.8. Coloides

Sistemas coloidales son soluciones de "moléculas grandes". El coloide es grande en comparación con la molécula del disolvente, pero lo suficientemente pequeño como para exhibir movimiento Browniano. Si las partículas son lo suficientemente grandes, entonces su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y se dará el fenómeno de la sedimentación, si son lo suficientemente pequeños para ser coloides, entonces su movimiento irregular en suspensión puede ser atribuido a bombardeos colectivos de una multitud de moléculas térmicamente agitadas en una suspensión líquida. Los límites superior e inferior del tamaño no están tan bien definidos. Una **dispersión coloidal** consiste en una solución que contiene partículas dispersas en las cuales por lo menos una de sus dimensiones esta entre $1 \mu\text{m}$ y 1nm . En caso las partículas en suspensión sean mayores a $1 \mu\text{m}$ el sistema se denomina **suspensión coloidal**.

Las dispersiones coloidales tienden a ser termodinamicamente inestables debido a la alta energía libre de superficie, y es un sistema irreversible en el sentido de que la dispersión no se reconstituye fácilmente después de la separación de fases. La dispersión coloidal es, por tanto, un sistema de dos fases. Tenemos la fase dispersa, la fase que forma las partículas, y la fase continua, el medio donde se distribuyen o suspenden las

partículas. Si la fase dispersa no es de naturaleza polimérica, la dispersión coloidal se denomina **sol** y su fase continua es un líquido llamado **liosol**. Un sol es denominado **monodisperso** cuando todas las partículas tienen el mismo tamaño, o una dispersión de tamaños pequeños, y **polidisperso** en caso contrario.

Básicamente, la formación de material coloidal implica la degradación de un material en forma de bulk o la agregación del material a nivel molecular. Por lo tanto, los métodos de agregación implican una transición de fase de soluciones supersaturadas molecularmente dispersas, a partir de las cuales el coloide se forma como un precipitado en la fase sólida o líquida. La formación de la nueva fase durante la precipitación implica dos etapas distintas, la nucleación (formación de centros cristalinos) y el crecimiento del cristal o un agregado molecular. La nucleación se puede dividir en dos categorías: nucleación homogénea y nucleación heterogénea. La nucleación homogénea se produce en ausencia de una interfaz sólida, mientras que la nucleación heterogénea se produce en la presencia de una interfaz sólida. Sin considerar la estabilidad, las tasas relativas de nucleación y crecimiento homogéneo, determinan el tamaño de la partícula precipitada. La tasa de crecimiento depende principalmente de los siguientes factores:

- La cantidad de reactivos disponibles.
- La viscosidad del medio, que controla el coeficiente de difusión de la solución, o el flujo de moléculas dispersas a la superficie de la partícula.
- Adsorción de impurezas en la superficie de la partícula, que actúan como inhibidores del crecimiento. Incluye la formación de cargas superficiales que pueden realizar el crecimiento.
- Agregación partícula-partícula.

2.8.1. Estabilidad

El método de agregación tiende a formar **soles** polidispersos, principalmente debido al hecho de que los nuevos **núcleos** (una partícula con radio por encima del radio crítico) se forman al mismo tiempo que los núcleos ya establecidos están creciendo, es decir, la polidispersión se deriva del hecho de que los núcleos se forman aleatoriamente en diferentes momentos. Para la preparación de un sistema monodisperso se debe asegurarse de que todo el proceso de nucleación ocurra en periodos relativamente corto de tiempo

en la formación del sol. Una de las formas de obtener una dispersión coloidal monodispersa es alimentar ("seeding") una solución sobresaturada con partículas muy pequeñas. Otra forma es disparar, en ráfagas cortas de duración, las condiciones termodinámicas que permita una nucleación homogénea.

Las pequeñas partículas coloidales se mueven, en un movimiento Browniano, libremente a través de la solución y chocan entre sí. Después de la colisión pueden permanecer unidos, agregados. En los coloides irreversibles o liofóbicos (cuyas partículas no interactúan bien con el disolvente) el estado termodinámico más estable es aquel en el que todas las partículas se condensarían para formar un solo racimo (mínimo de energía libre de Gibbs). Tal sistema solo permanece como una dispersión de partículas individuales si hay algún mecanismo para prevenir la unión de partículas después de colisiones. En este caso se dice que la dispersión coloidal es **estable**. El sistema se dice coloidalmente inestable si la colisión conduce a la formación de agregados: tales procesos se llaman **coagulación o floculación**.

Hay dos maneras de producir estabilidad:

1. **Estabilidad electrostática:** Si todas las partículas están cargadas con cargas del mismo signo, la repulsión electrostática entre ellas evitará la agregación o la coagulación.
2. **Estabilización estérica:** Las superficies de las partículas están cubiertas por una sustancia evitando la agregación.

2.9. Derivación del μ usando el modelo de MG

Antes de derivar las propiedades ópticas de nanopartículas dispersas en una solución acuosa utilizando el modelo de Maxwell-Garnett, damos una breve descripción de las magnitudes ópticas relevantes. Un material se caracteriza por su función dieléctrica compleja $\epsilon = \epsilon_R + \epsilon_I$. La parte real e imaginaria de ϵ están relacionados con el índice de refracción complejo $n^* = n + ik$ a través de:

$$\begin{aligned}\epsilon_R &= n^2 - k^2 \\ \epsilon_I &= 2nk\end{aligned}\tag{2.86}$$

El coeficiente de extinción k puede derivarse del coeficiente de absorción α del material a cualquier longitud de onda dada λ (o, equivalentemente, a cualquier frecuencia ω

):

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda}k = \frac{2\omega}{c}k \quad (2.87)$$

Si k es conocido en todo el dominio espectral, n puede determinarse a cualquier frecuencia ω por una transformada de Kramers-Krönig:

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \wp \int_0^{\infty} \frac{\omega' k(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.88)$$

\wp denota el valor principal de Cauchy. Para los medios compuestos, en caso se suspendan partículas esféricas pequeñas en un disolvente, la ecuación (2.87) sigue siendo válida al reemplazar k con un coeficiente de extinción efectivo k_{ef} , dado por:

$$\mu_{ef} = \mu = \frac{4\pi}{\lambda}k_{ef} \quad (2.89)$$

Donde μ es llamado el coeficiente de absorción del compuesto. Para el compuesto, las ecuaciones (2.86) y (2.88) todavía se mantienen, teniendo en cuenta que en este caso, el material se describe mediante una función dieléctrica eficaz $\epsilon_{ef} = \epsilon_{R,ef} + i\epsilon_{I,ef}$ y un índice de refracción complejo $n_{ef}^* = n_{ef} + ik_{ef}$.

Una suspensión de nanopartículas dispersas en una solución acuosa (transparente) es un buen ejemplo de una mezcla con una geometría de Maxwell-Garnett. El modelo de Maxwell-Garnett no restringe la naturaleza de las partículas incluidas. Solo establece que las partículas (con una constante dieléctrica ϵ_n) deben ser esféricas y aleatoriamente dispersas en un anfitrión dieléctrico con constante dieléctrica ϵ_d . Además, la distancia entre partículas debe ser mucho mayor que el tamaño de la partícula. Las partículas son entonces consideradas como dipolos puntuales (Moreels, 2009). Para una mezcla de este tipo, la constante dieléctrica eficaz ϵ_{ef} se puede derivar de varias maneras. Comenzamos desde el desplazamiento eléctrico promedio $\langle \mathbf{D} \rangle$, relacionado con el campo eléctrico medio $\langle \mathbf{E} \rangle$ y la polarización media $\langle \mathbf{P} \rangle$ como:

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \epsilon_{ef} \langle \mathbf{E} \rangle = \epsilon_d \langle \mathbf{E} \rangle + \langle \mathbf{P} \rangle \quad (2.90)$$

Con ϵ_{ef} la constante dieléctrica efectiva de la mezcla. $\langle \mathbf{P} \rangle$ esta dada por la densidad numérica N de dipolos en el material (igual a la densidad de partículas dispersadas), multiplicada por su momento dipolar p_{mezcla} , y esta a su vez dada por la polarizabilidad α_P de las partículas, y el campo local \mathbf{E}_L . Esto produce la siguiente relación:

$$\langle \mathbf{P} \rangle = N \mathbf{p}_{mezcla} = N \alpha_P \mathbf{E}_L \quad (2.91)$$

Para una partícula esférica, el campo local puede escribirse como:

$$\mathbf{E}_L = \langle \mathbf{E} \rangle + \frac{1}{3\epsilon_d} \langle \mathbf{P} \rangle \quad (2.92)$$

La combinación de la ecuaciones anteriores conduce finalmente a la fórmula de Clausius-Mossotti (ver ecuación (2.81)):

$$\frac{\epsilon_{ef} - \epsilon_d}{\epsilon_{ef} + 2\epsilon_d} = \frac{N \alpha_P}{3\epsilon_d} \quad (2.93)$$

La polarizabilidad de una partícula esférica de radio R , dispersa en un anfitrión dieléctrico con constante dieléctrica ϵ_d , esta dada por:

$$\alpha_P = 4\pi R^3 \epsilon_d \frac{\epsilon_n - \epsilon_d}{\epsilon_n + 2\epsilon_d} \quad (2.94)$$

Utilizando la fracción de volumen de partículas $f = N(4\pi/3)R^3$, e insertando el resultado en la relación Clausius-Mossotti, finalmente encontramos ϵ_{ef} :

$$\begin{aligned} \epsilon_{ef} &= \frac{1 + 2\beta f}{1 - \beta f} \epsilon_d \\ \beta &= \frac{\epsilon_n - \epsilon_d}{\epsilon_n + 2\epsilon_d} \end{aligned} \quad (2.95)$$

Para fracciones de bajo volumen ($f \ll 1$), como es el caso nuestras suspensiones de nanopartículas, la ecuación (2.95) puede simplificarse adicionalmente. Sustituyendo ϵ_d por ϵ_t , la permitividad dieléctrica real del anfitrión transparente, y ϵ_n por $\epsilon_R + i\epsilon_I$, la permitividad dieléctrica compleja de las nanopartículas, nos encontramos con la parte real e imaginaria de ϵ_{ef} :

$$\begin{aligned} \epsilon_{R,ef} &= \epsilon_t \\ \epsilon_{I,ef} &= |f_{FL}|^2 f \cdot \epsilon_I \end{aligned} \quad (2.96)$$

Con f_{FL} el factor de campo local:

$$f_{FL} = \frac{3\epsilon_t}{\epsilon_R + i\epsilon_I + 2\epsilon_t} \quad (2.97)$$

Volvemos ahora a la ecuación (2.89) para el coeficiente de absorción μ de la mezcla. Sabiendo que ($f \ll 1$):

$$k_{ef} = \frac{\epsilon_{I,ef}}{2n_{ef}} \approx \frac{\epsilon_{I,ef}}{2n_t} \quad (2.98)$$

Con $n_t = \sqrt{\epsilon_t}$ el índice de refracción del anfitrión, podemos derivar μ de las ecuaciones (2.96) y (2.98):

$$\mu = \frac{2\pi}{\lambda n_t} |f_{FL}|^2 f \cdot \epsilon_I \quad (2.99)$$

Esta ecuación muestra que, para las partículas esféricas dispersadas en un medio acuoso transparente, el coeficiente de absorción μ puede derivarse de la función dieléctrica de las partículas $\epsilon_R + \epsilon_I$ y el índice de refracción n_t , o equivalentemente de la función dieléctrica real ϵ_t , del medio acuoso (*Moreels*, 2009).

2.10. Relaciones de Kramers-Krönig

2.10.1. Introducción

Las denominadas relaciones de dispersión o relaciones de Kramers-Krönig (en adelante KK). Fueron deducidas por primera vez, independientemente, por Kramers (1927) y Krönig (1926). A partir de entonces se da el nombre de "relaciones de Kramers-Krönig", a cualquier par de ecuaciones, en la variable real ω , en el que una de ellas relaciona a la parte real de una función compleja con la transformada de Hilbert de su parte imaginaria, y la otra relaciona a la parte imaginaria de dicha función con la transformada de Hilbert de su parte real. Estas relaciones son el análogo integral de las condiciones de Cauchy-Riemann para la existencia de la derivada de una función compleja, en un punto y su vecindad y por lo tanto para su analiticidad o regularidad en esa región. Típicamente, el índice de refracción n y el coeficiente de extinción k , o equivalentemente la parte real e imaginaria de la función dieléctrica ϵ , para un bulk de material se puede determinar a partir de un análisis de kramers-Krönig del coeficiente de absorción α medida con absorbancia espectroscópica, k esta directamente relacionado con α y si k se puede determinar en un rango espectral suficientemente amplio, se puede calcular n . Sin embargo, en el caso de una suspensión de partículas en un medio acuoso, las cuestiones son mas complicadas, ya que el coeficiente de absorción se determina simultáneamente

con n y k . En esta sección mostraremos como se resuelve este problema, permitiendo la determinación de la parte real e imaginaria de ϵ .

2.10.2. Relaciones de Kramers-Krönig continuas

Las relaciones KK son una consecuencia de la causalidad, que en términos simples establece que un sistema no puede responder antes de que se dé una entrada. En el marco de propiedades ópticas, esto implica que la polarización de un material \mathbf{P} no puede preceder al campo eléctrico \mathbf{E} por el cual se produce. Ambos están relacionados por la susceptibilidad χ_e : $\mathbf{P} = \chi_e \mathbf{E}$. Un análisis riguroso realizado en el dominio de la frecuencia de $\chi_e(\omega) = \chi_R(\omega) + i\chi_I(\omega)$ produce las siguientes condiciones de causalidad:

$$\chi_R(\omega) = \frac{2}{\pi} \wp \int_0^\infty \frac{\omega' \chi_I(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

$$\chi_I(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \wp \int_0^\infty \frac{\chi_R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.100)$$

donde \wp representa el valor principal de Cauchy. En estas ecuaciones llamadas relaciones de Kramers-Krönig, la condición de realidad ya se tiene en cuenta. Afirma que, como $\chi_e(t)$ es una función real en el dominio del tiempo (conecta los observables físico reales \mathbf{P} y \mathbf{E}), la parte real de su transformada de Fourier $\chi_R(\omega)$ debe ser par, mientras que la parte imaginaria $\chi_I(\omega)$ debe ser impar. Las relaciones de KK puede reescribirse usando la función dieléctrica $\epsilon(\omega) = 1 + \chi_e$:

$$\epsilon_R(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \wp \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_I(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.101)$$

$$\epsilon_I(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \wp \int_0^\infty \frac{\epsilon_R(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.102)$$

Esta claro que, por ejemplo, si se conoce ϵ_I en todo el dominio de la frecuencia, se puede calcular ϵ_R a partir de la ecuación (2.101).

2.10.3. Relaciones de Kramers-Krönig discretas

En un cálculo práctico de ϵ_R desde ϵ_I utilizando la transformación KK, no podemos usar la ecuación (2.101). La absorbancia se mide típicamente en un rango de longitud de onda, no en un rango de frecuencia, y se determina en longitudes de onda discretas, equidistantes λ_i , con una separación $\Delta\lambda$, en lugar de un rango continuo. Por lo tanto,

se reescriben las relaciones KK de forma discreta y las transformamos en el dominio de longitudes de onda. Tenga en cuenta que suponemos que $\Delta\lambda$ es mucho mas pequeño que las características espectrales en el espectro de absorbanca, lo que nos permite una muestra adecuada de los datos. Continuaremos con la ecuación (2.101) ya que calcularemos ϵ_R de ϵ_I , pero se puede obtener una expresión analógica para la ecuación (2.101) la relación KK discreta, se puede escribir como:

$$\epsilon_R(\lambda_i) = 1 + \frac{2}{\pi} \sum_{j \neq i} \frac{\lambda_i^2 \Delta\lambda}{\lambda_j(\lambda_i^2 - \lambda_j^2)} \epsilon_I(\lambda_j) \quad (2.103)$$

La suma se ejecuta de $j = 0$ a ∞ . Omite $j = i$, evitando por este medio valores infinitos en nuestra suma debido a $\lambda_i = \lambda_j$. Esto es equivalente a usar el valor de Cauchy en las relaciones KK continuas. Considerando que $\lambda_i = i \cdot \Delta\lambda$ y $\lambda_j = j \cdot \Delta\lambda$, podemos simplificar la ecuación (2.103) en:

$$\epsilon_R(i) = 1 + \frac{2}{\pi} \sum_{j \neq i} \frac{i^2}{j(i^2 - j^2)} \epsilon_I(j) \quad (2.104)$$

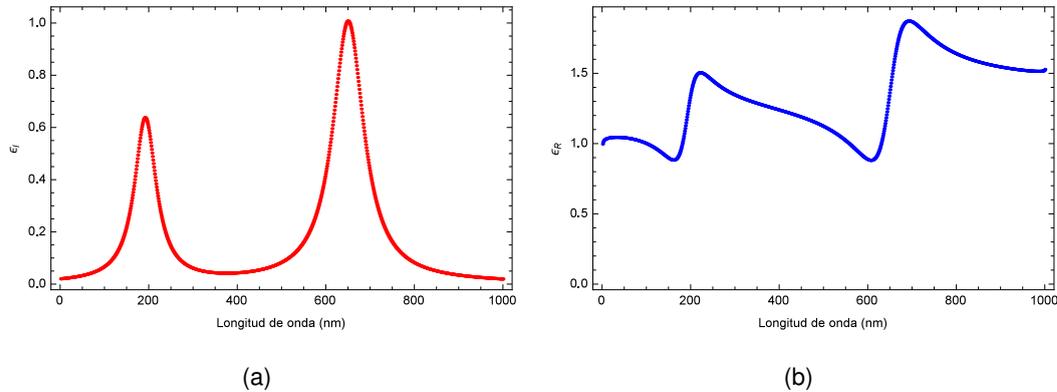


Figura 2.7: Material virtual, que exhibe dos picos de Lorentz. (a) Parte imaginaria de la función dieléctrica de un material virtual que exhibe dos picos de Lorentz. (b) Parte real de la función dieléctrica, calculada a partir de las relaciones de KK continuas y discretas.

(Elaboración propia)

Interesantemente, obtenemos una ecuación genérica que indica que, si ϵ_I es conocido por un conjunto infinito de longitudes de onda equidistantes (en teoría), ϵ_R puede calcularse, independientemente de $\Delta\lambda$. Podemos reformular la ecuación (2.104) en un formalismo matricial mas conveniente, escribiendo ϵ_R y ϵ_I como vectores columna:

$$\epsilon_R = 1 + \frac{2}{\pi} A \cdot \epsilon_I$$

con

$$A_{i,j} = \frac{i^2}{j(i^2 - j^2)}$$

$$A_{i,i} = 0 \quad (2.105)$$

Para demostrar que el enfoque es válido, la figura (2.7)(a) muestra ϵ_I para un material virtual, que exhibe dos picos de Lorentz, representados en una escala de longitud de onda. Se muestran para 1000 datos. Los datos continuos se transforman usando la ecuación (2.101), los datos discretos usando la ecuación (2.104), aunque ahora consideremos una suma sobre el rango de longitud de onda finita que se muestra en la Figura 2.7. Como coincide para ambas técnicas, podemos concluir que la transformación KK discreta proporciona un método preciso para calcular ϵ_R . Además, se muestra que la suma infinita se puede reemplazar por una finita, al menos cuando se extiende el rango de longitud hasta la región transparente ($\epsilon_I = 0$).

2.11. Método de Iwan Moreels

Ahora volvemos a la ecuación (2.99) para el coeficiente de absorción, escrito en términos de la función dieléctrica de la nanopartícula ϵ_R y ϵ_I y el índice de refracción del dispersante n_t , a una longitud de onda dada λ_i . El coeficiente de absorción se puede determinar a partir de la siguiente relación (*Moreels, 2009*):

$$\mu = \frac{2\pi}{\lambda_i n_t} \frac{9n_t^4}{(\epsilon_R + 2n_t^2)^2 + \epsilon_I^2} \epsilon_I \quad (2.106)$$

Para mayor claridad, se omite el subíndice (i), esta ecuación (2.106) es válida en cualquier λ_i . El cálculo directo de ϵ_I desde μ , en longitudes de onda N dado, requiere resolver $2N$ ecuaciones (N dado por (2.104) y N dado por (2.106)), N de las cuales son de cuarto orden en ϵ_R y cuadráticas en ϵ_I .

En lugar de intentar la enorme tarea de un cálculo directo de ϵ , *Moreels (2009)* desarrollo un enfoque iterativo para resolver el problema. El objetivo del procedimiento es encontrar un ϵ_I que, en combinación con ϵ_R calculado a partir de las relaciones de KK, arroje el coeficiente de absorción μ correcto, con n_t conocidos a partir de mediciones

independientes. A partir de una función de prueba $\epsilon_{I,0}$ calculamos $\epsilon_{R,0}$ usando la ecuación (2.104). Ambos obtienen una estimación inicial del coeficiente de absorción μ_0 de la ecuación (2.106) (obviamente, $\mu_0 \neq \mu$). Usando las igualdades:

$$\begin{aligned}\epsilon_I &= \epsilon_{I,0} + \Delta\epsilon_I \\ \epsilon_R &= \epsilon_{R,0} + \Delta\epsilon_R\end{aligned}\quad (2.107)$$

Con $\Delta\epsilon_I$ y $\Delta\epsilon_R$ la diferencia entre la función de prueba y los valores verdaderos, podemos reescribir la ecuación (2.106) en:

$$\mu = \frac{2\pi}{\lambda n_t} \frac{9n_t^4}{((\epsilon_{R,0} + \Delta\epsilon_R) + 2n_t^2)^2 + (\epsilon_{I,0} + \Delta\epsilon_I)^2} (\epsilon_{I,0} + \Delta\epsilon_I) \quad (2.108)$$

Una expansión en series de Taylor de primer orden produce la siguiente ecuación:

$$\frac{\mu}{\mu_0} - 1 = \left(\frac{1}{\epsilon_{I,0}} - \frac{2\epsilon_{I,0}}{(\epsilon_{R,0} + 2n_t^2)^2 + \epsilon_{I,0}^2} \right) \Delta\epsilon_I - \frac{2(\epsilon_{R,0} + 2n_t^2)}{(\epsilon_{R,0} + 2n_t^2)^2 + \epsilon_{I,0}^2} \Delta\epsilon_R \quad (2.109)$$

Esta ecuación, aunque solo sea correcta hasta un primer orden, es lineal en $\Delta\epsilon_I$ y $\Delta\epsilon_R$. Usando el formalismo matricial, podemos reescribir esto en:

$$M = C\Delta\epsilon_I + D\Delta\epsilon_R \quad (2.110)$$

con:

$$\begin{aligned}M_i &= \frac{\mu}{\mu_0} - 1 \\ C_{i,i} &= \left(\frac{1}{\epsilon_{I,0}} - \frac{2\epsilon_{I,0}}{(\epsilon_{R,0} + 2n_t^2)^2 + \epsilon_{I,0}^2} \right) \\ D_{i,i} &= -\frac{2(\epsilon_{R,0} + 2n_t^2)}{(\epsilon_{R,0} + 2n_t^2)^2 + \epsilon_{I,0}^2} \\ C_{i,j} &= D_{i,j} = 0\end{aligned}\quad (2.111)$$

Al igual que para la función dieléctrica ϵ , el cambio $\Delta\epsilon$ debe obedecer a una relación de KK discreta similar, que se puede escribir como:

$$\Delta\epsilon_R = \frac{\pi}{2} A \Delta\epsilon_I \quad (2.112)$$

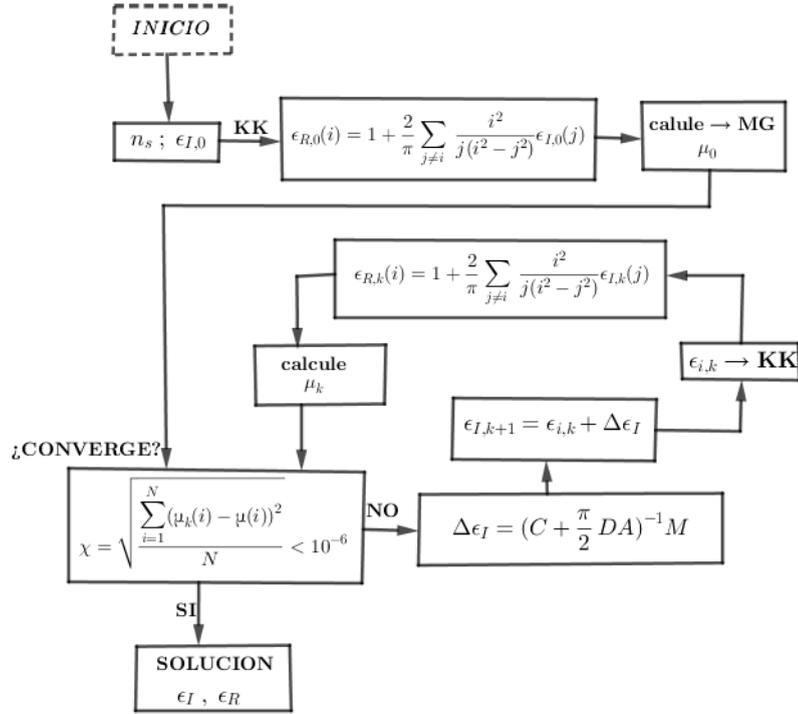


Figura 2.8: Representación esquemática del método de Iwan Moreels. A partir de una función de prueba $\epsilon_{I,0}$, la función dieléctrica se optimiza iterativamente hasta que el coeficiente de absorción calculado μ_k es igual a los datos experimentales. (Adaptado de *Moreels* (2009))

Con los elementos de la matriz A ya definidos en la ecuación (2.105), la combinación de (2.111) y (2.112) permite calcular fácilmente $\Delta\epsilon_I$ mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta\epsilon_I = \left(C + \frac{\pi}{2} DA \right)^{-1} M \quad (2.113)$$

Debido a la expansión de Taylor, la función de prueba corregida $\epsilon_{I,1} = \epsilon_{I,0} + \Delta\epsilon_I$ aun no conduce a un coeficiente de absorción $\mu_1 = \mu$. Sin embargo, al repetir el procedimiento descrito anteriormente, el coeficiente de absorción calculado en cada paso μ_k eventualmente convergerá a μ . La iteración se detiene una vez que la raíz de error cuadrático medio, escrito como:

$$\chi = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\mu_k(i) - \mu(i))^2}{N}} \quad (2.114)$$

se reduce a valores inferiores a 10^{-6} . El método de *Moreels* (2009) llamado método de inversión matricial iterativa (IMI) se resume en la Figura 2.8. Comenzando con una función de prueba $\epsilon_{I,0}$. En el bucle, $\epsilon_{I,k}$ se usa para calcular $\epsilon_{R,k}$ de las relaciones discretas de KK. Ambos luego obtienen μ_k , dado por el modelo de MG. Luego, comprobamos

si μ_k ha convergido al μ experimental calculando el error χ . Si no es así, se calcula el cambio $\Delta\epsilon_{I,k}$ invirtiendo la matriz como se define en la ecuación (2.113) y se actualiza $\epsilon_{I,k}$. Repetimos el procedimiento hasta que obtengamos convergencia.

2.12. Material

Se hace necesario mencionar algunas características de los semiconductores de Cd-Te, MnS y de estructuras tipo núcleo-cáscara. A seguir se hará una descripción de estos semiconductores.

2.12.1. El Telurio de Cadmio (CdTe)

Vamos a iniciar con la descripción del semiconductor telurio de cadmio (CdTe). Este es un compuesto químico formado por los elementos del grupo II-VI de la tabla periódica, siendo el cadmio (Cd) perteneciente al grupo II y el telurio (Te) perteneciente al grupo VI. Este compuesto presenta una estructura cristalina cúbica correspondiente al tipo blenda de zinc con orientación preferencial en la dirección $\langle 111 \rangle$, y cuyo parámetro de red es $a = 6,481 \text{ \AA}$ (Furdyna, 1988). La Figura 2.9 muestra una representación esquemática de la estructura cristalina del CdTe.

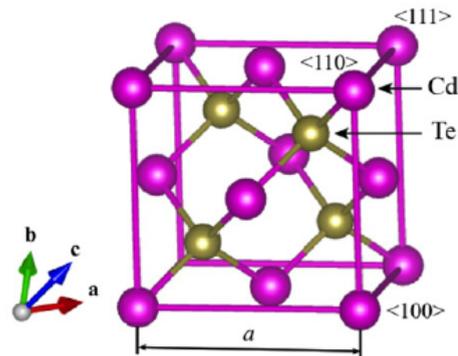


Figura 2.9: Representación esquemática de la estructura cristalina del CdTe.
(Tomado de *Shepidchenko et al.* (2013))

El telurio de cadmio es un material con muchas aplicaciones tecnológicas y que despierta gran interés científico. El CdTe tiende a ser usado como material absorbente pues presenta un alto coeficiente de absorción, del orden de $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (Romeo et al., 2019), también es conocido como semiconductor "activo" debido al hecho de presentar

estructuras de bandas con gap directo, donde el máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de la banda de conducción, por lo que es un emisor de luz eficiente. Como semiconductor intrínseco, presenta una banda de energía prohibida de aproximadamente 1,5 eV. Debido a estos aspectos, películas delgadas de CdTe son ideales para la construcción de células solares, detectores de radiación infrarrojo, detectores de rayos X y rayos gamma, así como la fabricación de dispositivos optoelectrónicos (*Sharma et al.*, 2005).

Este compuesto dispuesto en nanocristales tienen propiedades optoelectrónicas dependientes del tamaño y la forma debido al efecto de confinamiento cuántico, y se consideran materiales optoelectrónicos prometedores (*Qiao and Xie*, 2019). Los nanocristales de CdTe son un importante material con altos rendimientos cuánticos de luminiscencia (*Li et al.*, 2005). La fotoluminiscencia de los nanocristales de CdTe es aprovechado en biología y medicina como biomarcadores celulares y de tejido (*Tikhomirov et al.*, 2011).

2.12.2. Función dieléctrica óptica del CdTe

Se sabe que la función dieléctrica está fuertemente relacionada con la estructura de la banda de energía electrónica del material. La parte real e imaginaria de la función dieléctrica se muestra en la Figura 2.10 La parte imaginaria revela un pico en 2,422 eV correspondiente al rango visible y tres picos en para las energías 3,372; 3,989 y 5,376 eV correspondientes al rango ultravioleta del espectro electromagnético. También se observa un valor máximo en el espectro de la parte imaginaria para una energía aproximadamente de 5.3 eV.

2.12.3. El Sulfuro de Manganeso (MnS)

El sulfuro de manganeso es un compuesto químico correspondiente a la serie de Calcogenuros. Siendo el azufre (S) perteneciente al grupo de anfígenos y el manganeso (Mn) un elemento metálico del grupo VII. Este compuesto cristaliza en la estructura cúbica (NaCl o blenda de zinc) o en la estructura hexagonal (Wurtzita). La Figura 2.11 muestra una representación esquemática de las estructuras del MnS.

El sulfuro de manganeso es un miembro de los semiconductores que son de interés por sus excelentes propiedades magnéticas y magneto-ópticas (*Kavci y Cabuk*, 2014). El MnS es un material que se puede utilizar en revestimientos de células solares como material de ventana/amortiguador. El sulfuro de manganeso se ha empleado como material

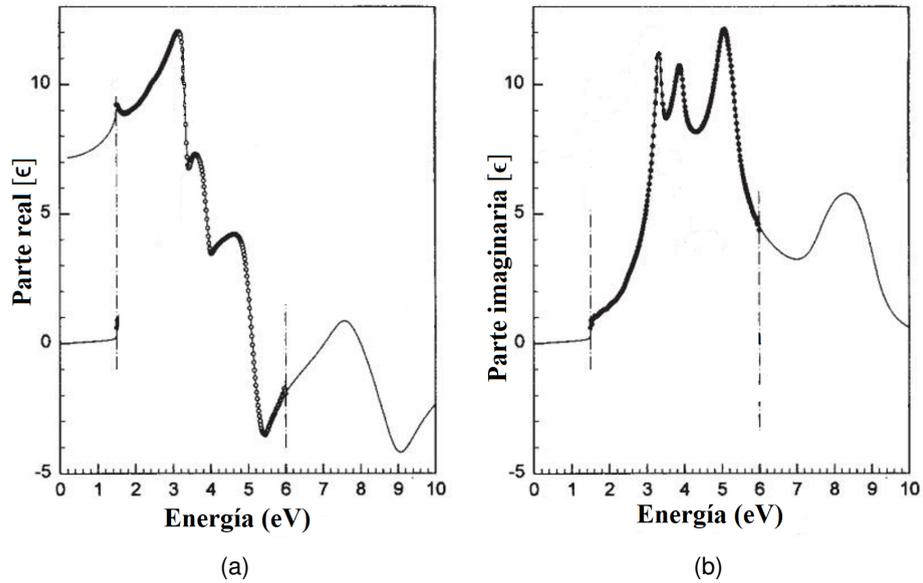


Figura 2.10: (a) Parte real de la función dieléctrica del CdTe (b) Parte imaginaria de la función dieléctrica del CdTe.

(Tomado de Charles y Sivananthan (1995))

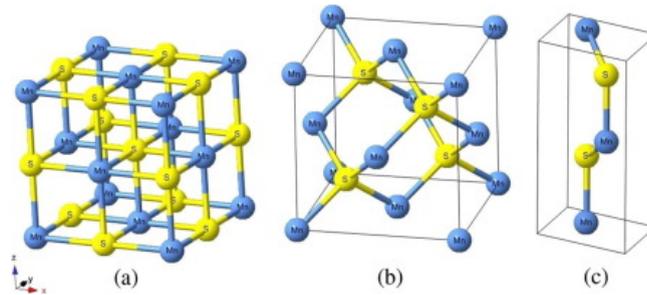


Figura 2.11: Representación esquemática de la estructura cristalina para (a) α -MnS (b) β -MnS (c) γ -MnS.

(Tomado de Kavci y Cabuk (2014))

de electrodo en baterías de iones de litio y como material de supercondensador, demostrando así interesantes aplicaciones relacionadas con la energía (Khalidi et al., 2017). Los sulfuros de metales nanocristalinos muestran una amplia gama de aplicaciones en diodos emisores de luz, dispositivos optoelectrónicos, convertidores de energía solar y etiquetas fluorescentes para aplicaciones biológicas. Los nanomateriales que tienen manganeso están atrayendo a los investigadores debido a sus aplicaciones en muchas áreas de las tecnologías recientes.

El sulfuro de manganeso (MnS) es un semiconductor magnético diluido con banda prohibida amplia. Este semiconductor tiene la característica que parte de los átomos de su

red fueron sustituidos por átomos magnéticos, por ejemplo: metales de transición (Mn, Fe, Ni, Co, Cr) o tierras raras (Eu, Gd, Er) insertan un momento magnético local en la red, con el objetivo de inducir comportamiento ferromagnético en un semiconductor no magnético (Figura 2.12). En la literatura estos materiales reciben el nombre de semiconductores magnéticos diluidos (SMD). Estos materiales SMD son de interés tecnológico debido a su característica semimagnética.

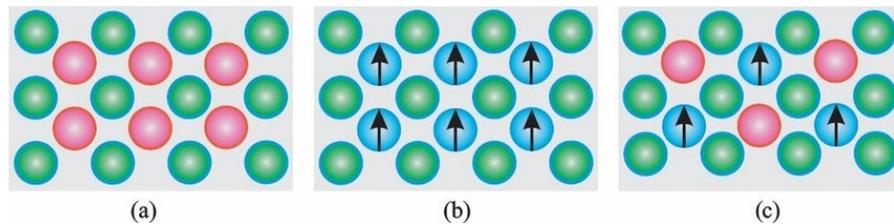


Figura 2.12: Representación esquemática de un (a) Semiconductor no magnético (b) Semiconductor magnético (c) Semiconductor magnético diluido (Las setas indican los átomos magnéticos).

(Adaptado de *Prellier et al.* (2003))

2.12.4. Nanocristales semiconductores tipo núcleo-cáscara

Los nanocristales semiconductores núcleo-cáscara son una clase de materiales que tienen propiedades intermedias entre las de moléculas pequeñas y las de los semiconductores cristalinos bulk. Los nanocristales coloidales núcleo-cáscara, también denominados núcleo-recubierta están compuestos por: (a) un núcleo de un tipo semiconductor en la forma de nanopartícula y que puede presentar el fenómeno de confinamiento cuántico, razón por la cual también es conocido como punto cuántico (PCs) y (b) por una recubierta de un semiconductor distinto. El núcleo y la recubierta suelen estar compuestos por semiconductores de tipo II-VI, IV-VI y III-V, con configuraciones como por ejemplo, CdS/ZnS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS (*Alexandre et al.*, 2004). Los nanocristales semiconductores han sido de interés durante los últimos años. Como una clase de material luminiscente innovador, sus propiedades ópticas novedosas, como su longitud de onda de fluorescencia dependiente del tamaño, rendimiento cuántico y vida útil los han convertido en una amplia gama de aplicaciones, como dispositivos fotovoltaicos, diodos emisores de luz y marcadores biológicos (*Xia et al.*, 2010). Como ejemplo, se muestra una ilustración de la estructura núcleo-cáscara del CdSe/CdS en la Figura 2.13.

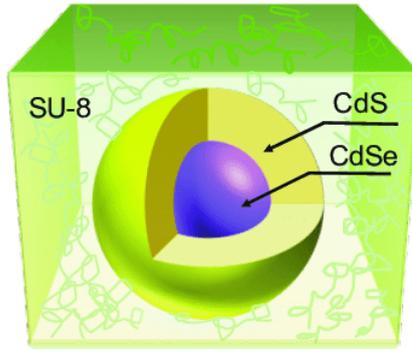


Figura 2.13: Representación de la estructura núcleo-cáscara del CdSe/CdS en algún medio.

(Tomado de *Au et al.* (2019))

2.13. Modelos de confinamiento cuántico

En esta sección se presentan dos modelos de confinamiento cuántico que han sido de utilidad en la discusión de los resultados obtenidos en este trabajo. El más conocido es el modelo de masa efectiva, el cual es bastante utilizado en la literatura para el análisis de resultados experimentales (*Woggon and Gaponenko*, 1995). Este modelo es usado por varios autores debido a que proporciona una fórmula simple para las energías de confinamiento en el caso de confinamiento fuerte. En la subsección 2.13.2 se presenta una descripción simple del modelo **k·p** el cual es más completo.

2.13.1. Aproximación de masa efectiva

Considerando el caso de una partícula (tipos electrón o hueco) en un potencial de confinamiento esférico, infinito. El potencial cristalino es descrito de manera simplificada por las masas efectivas, y las bandas son consideradas independientes. En el caso del confinamiento fuerte, cuando las energías cinéticas de los electrones y huecos son mucho mayores que las energías de atracción coulombiana entre los mismos, el Hamiltoniano está dado por:

$$H = \frac{p^2}{2m_i} + U_{esf} \quad (2.115)$$

donde U_{esf} es el potencial de confinamiento esférico, infinito, y m_i la masa efectiva del electrón o hueco.

En este caso, la función de onda está dada por:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \mathcal{F}_{n,l,m}(\mathbf{r})u(\mathbf{r}) \quad (2.116)$$

siendo $u(\mathbf{r})$ la función de Bloch y $\mathcal{F}_{n,l,m}(\mathbf{r})$ una función envolvente:

$$\mathcal{F}_{n,l,m}(\mathbf{r}) = j_l(k_{n,l}r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.117)$$

donde j_l son las funciones esféricas de Bessel y $Y_{l,m}$ los armonios esféricos. La simetría de la función de onda, esta dada por el número cuántico l .

Al considerar el potencial de confinamiento infinito, tenemos la condición de contorno de que la función de onda se anula en la superficie del punto cuántico ($r = a$). Esta condición debe ser satisfecha por la parte radial de la función envolvente:

$$j_l(k_{n,l}a) = 0 \quad (2.118)$$

Así se tendrá $k_{n,l}a = \chi_{n,l}$ donde $\chi_{n,l}$ son las raíces de la función esférica de Bessel. Las primeras raíces son $\chi_{1,0} = \pi$, $\chi_{1,1} = 4,4934$, $\chi_{1,2} = 5,7635$, $\chi_{2,0} = 2\pi$, $\chi_{2,1} = 7,7253$. Los estados generalmente son identificados por el número cuántico l como S , P , D , y por el orden de la raíz n con la notación: nS_i , nP_i , nD_i , etc, donde el índice i se refiere a los electrones y huecos.

Las energías de confinamiento (medidas de la parte superior de cada banda, de los electrones o de huecos y consideradas positivas) están dadas por:

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m_i r^2} \quad (2.119)$$

donde m_i es la masa efectiva del electrón o hueco.

Para j_0 proporciona la energía del estado fundamental dado por:

$$E_{1,0} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_i r^2} = \frac{h^2}{8m_i r^2} \quad (2.120)$$

Y las energías de transiciones ópticas de los picos de absorción observados experimentalmente son dadas por

$$E_{n,l} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m_\mu a^2} \quad (2.121)$$

A partir de esta relación (2.121) la primera transición se puede calcular utilizando la primera raíz de la función de Bessel lo cual permite calcular o determinar el radio a de la

partícula.

2.13.2. Modelo k·p esférico

El modelo se basa en el modelo $k \cdot p$ descrito por Kane (*Kane*, 1957) para semiconductores bulk. Este modelo, describe mejor las transiciones para la estructura tipo blanda de zinc, sigue un método semiempírico para calcular la estructura de la banda usando cantidades obtenidas experimentalmente, En este modelo se consideran las mezclas entre varias bandas de electrones y huecos lo que conlleva a una mejor explicación de los resultados experimentales. Aquí se sigue el formalismo desarrollado por Sercel y Vahala (*Sercel y Vahala*, 1990) para condiciones de contorno esféricas. Por eso es denominado modelo k·p esférico. En el caso de los semiconductores bulk, la función de onda es:

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{k \cdot p} u(\mathbf{r}) \quad (2.122)$$

En el modelo k·p esférico la función de onda tienen la forma

$$\Psi(\mathbf{R}) = \mathcal{F}_L(\mathbf{R})u(\mathbf{r}) \quad (2.123)$$

donde $\mathcal{F}_L(\mathbf{R})$ es la función envolvente con simetría esférica. Esta función reemplaza la función de onda plana en caso de bulk.

En este caso, el vector \mathbf{r} representa cualquier posición en una celda unitaria y el vector \mathbf{R} barre varias celdas unitarias. Podemos imaginar el sistema como un sistema de dos partículas, una partícula envolvente y una partícula de "Bloch", en los respectivos espacios envolvente y Bloch con momento angular \mathbf{L} y \mathbf{J} . Los dos estados están acoplados a través de la energía cinética de las partículas, $T = \mathbf{p}^2/2m_0$ donde $\mathbf{p} = \mathbf{p}_{Bloch} + \mathbf{p}_{envolvente}$. Podemos reescribir el Hamiltoniano del sistema en función de estos dos subespacios, en la forma:

$$H = \frac{\mathbf{p}_r^2}{2m_0} + \frac{\mathbf{p}_R^2}{2m_0} + \frac{\mathbf{p}_r \cdot \mathbf{p}_R}{2m_0} + V(\mathbf{r}) + U_{esf} + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\nabla V \times \mathbf{p}_r) \cdot \sigma \quad (2.124)$$

donde $V(\mathbf{r})$ es el potencial cristalino, U_{esf} es el potencial de confinamiento esférico, y el último término se debe a la interacción espín-órbita. El término con $\mathbf{p}_r \cdot \mathbf{p}_R$ se reduce al término $k \cdot p$ de la teoría de Kane (*Kane*, 1957), para el Hamiltoniano representando sobre la base de las funciones de Bloch.

Para obtener las energías propias y los estados propios se procura una base en la que

el Hamiltoniano sea diagonal. Se percibe que el Hamiltoniano conmuta con el momento angular total \mathbf{F} definido como $\mathbf{F} = \mathbf{L}_R + \mathbf{J}$, donde $\mathbf{J} = \mathbf{L}_r + \mathbf{S}$. Entonces, se puede representar el Hamiltoniano en la base formada por el momento angular total \mathbf{F} , donde los posibles valores que puede tomar el módulo del momento angular total F están entre $l_R + j$ y $|l_R - j|$. Considerando l_R de 0 hasta 3, se obtienen los valores posibles de \mathbf{F} para las bandas de conducción y de valencia. Sercel y Vahala mostraron que los elementos de la matriz del Hamiltoniano en la representación \mathbf{F} puede ser obtenidos de los elementos de la matriz en la representación de Kane (*Sercel y Vahala (1990), Kane (1957)*) a través de una transformación unitaria. Por otro lado el Hamiltoniano también tienen paridad definida, significa que sus funciones de onda total tienen paridad definida, entonces el Hamiltoniano queda diagonal por bloques, con funciones en los subespacios $F = 1/2$ y $F = 3/2$. Donde se puede escribir la matriz del Hamiltoniano (2.124) en los subespacios de $F = 1/2$ y $2/3$. En el subespacio $F = 1/2$ se tiene dos bloques de 3×3 , una para estados pares y otra para estados impares. Análogamente se tienen dos bloques 4×4 para $F = 3/2$. Diagonalizando analíticamente estas matrices para los casos $F = 1/2$ y $F = 3/2$ se obtienen los niveles de energía para los electrones y huecos. Los detalles del cálculo de las matrices mencionadas se encuentran en la tesis de *Oliveira (1995)*. Este desarrollo permite obtener los niveles de energía para los electrones y huecos. Los niveles de energía se obtienen de las relaciones de dispersión:

$$E_e = E_g + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_0} \left[1 + \frac{E_p}{3} \left(\frac{2}{E_e} + \frac{1}{E_e + \Delta} \right) \right] \quad (2.125)$$

$$E_{lh} = \frac{\hbar^2 k_{lh}^2}{2m_0} \left[\frac{2E_p}{3(E_{lh} - E_g)} - (\gamma_1 + 2\gamma_2) \right] \quad (2.126)$$

$$E_{so} = \frac{\hbar^2 k_{so}^2}{2m_0} \left[\frac{E_p}{3(E_{so} - E_g)} - \gamma_1 \right] \quad (2.127)$$

$$E_{hh} = -(\gamma_1 - 2\gamma_2) \frac{\hbar^2 k_{hh}^2}{2m_0} \quad (2.128)$$

Donde γ_1 y γ_2 son los parámetros de Luttinger. Otro requisito es usar las condiciones de contorno que se muestran en la Tabla 2.1 para diferentes subespacios de F :

Tabla 2.1: Condiciones de contorno para el punto cuántico

	$F = 1/2$ Par	$F = 1/2$ Impar	$F = 3/2$ Par	$F = 3/2$ Impar
e	$j_0(k_e a) = 0$	$j_1(k_e a) = 0$	$j_2(k_e a) = 0$	$j_1(k_e a) = 0$
so	$j_1(k_{so} a) = 0$	$j_0(k_{so} a) = 0$	$j_1(k_{so} a) = 0$	$j_2(k_{so} a) = 0$
lh	$j_1(k_{lh} a) = 0$	$j_2(k_{lh} a) = 0$	$9j_1(k_{hh} a)j_3(k_{lh} a) +$	$j_0(k_{hh} a)j_2(k_{lh} a) +$
hh			$j_1(k_{lh} a)j_3(k_{hh} a) = 0$	$j_0(k_{lh} a)j_2(k_{hh} a) = 0$

Con los niveles de energía para electrones y huecos y las condiciones de contorno se puede calcular todos los niveles para $F = 1/2$ y $3/2$, con la dependencia de las variables del problema. Son ellas: la energía de banda prohibida (E_{gap}); el término proporcional a P (E_p); los parámetros de Luttinger (γ_1 y γ_2); la energía de "split-off" (Δ); el radio medio (r); y la dispersión de tamaño (σ).

La Figura 2.14 muestra los niveles de energía calculados por el modelo de función envolvente modificada de *Sercel y Vahala* (1990) basado en la aproximación **k·p**.

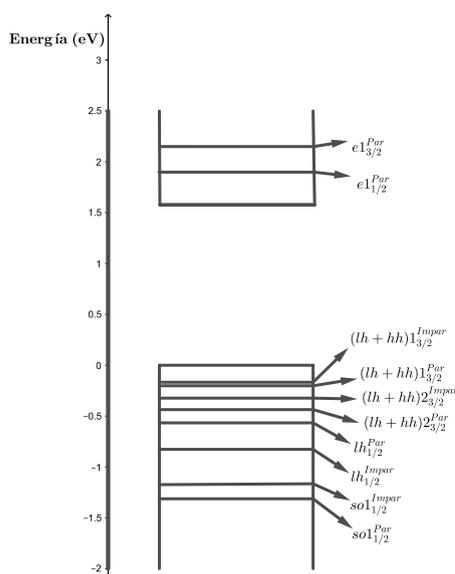


Figura 2.14: Niveles de energías confinadas calculadas por el método **k·p**. (Adaptado de *Kane* (1957))

Capítulo 3

Metodología

3.1. Procedimiento metodológico

La metodología utilizada para determinar la función dieléctrica, el índice de refracción y posterior la elaboración de las tablas de energías correspondientes a las posibles transiciones y los tamaños de los nanocristales, consiste básicamente en los 7 pasos detallados a continuación:

1. Procesamiento y determinación del coeficiente de absorción; a partir de las medidas experimentales de absorbancia.
2. Datos de entrada para el método de Moreels, son los valores del coeficiente de absorción del coloide y el índice de refracción del medio anfitrión.
3. Determinación de la función dieléctrica; utilizando el método propuesto por Iwan Moreels. Este método permite extraer la función dieléctrica de las nanopartículas dispersas en un medio acuoso.
4. Determinación del índice de refracción, a partir de los valores de la función dieléctrica.
5. Determinación de las energías correspondientes a los picos, usando las gráficas de la parte real y la parte imaginaria de la función dieléctrica con criterios de derivada en cada espectro.
6. Estimación de las posibles energías de transición y determinación de los tamaños de los nanocristales, usando modelos de confinamiento cuántico, para el CdTe el modelo $k \cdot p$ y el modelo de masa efectiva para el MnS para cada tiempo de reflujo.

7. Elaboración de las tablas con los resultados obtenidos para los nanocristales de CdTe y MnS.

3.2. Síntesis coloidal de nanocristales semiconductores del tipo núcleo-cáscara de CdTe/MnS

Los nanocristales semiconductores del tipo núcleo-cáscara de CdTe/MnS dispersos en solución acuosa, fueron sintetizados por profesores investigadores Dr. Raul Fernando Cuevas y Dr. Miguel Angel Balanta de los laboratorios de Física y Química de la Universidad Federal de Uberlândia, Campus Integrado del Pontal Ituitaba-MG, usaron la técnica de nucleation doping. Durante el proceso alícuotas de la solución coloidal que contienen las nanoestructuras de CdTe/MnS fueron retiradas después de diferentes tiempos de reflujo expuestas a luz natural y luz ultravioleta, respectivamente (ver Figura 3.1). A continuación, se hará una descripción del proceso de síntesis.

3.2.1. Proceso experimental de la síntesis coloidal en un medio acuoso

Los docentes investigadores mencionados líneas arriba siguieron la siguiente ruta de síntesis. Prepararon soluciones de iones múltiples que contienen 125 ml de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (18,8 mM), 105 ml de ácido tioglicólico (45 mM) y 0,5 ml $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,24 M). La concentración nominal de iones Mn^{+2} fue de 5% en relación con los iones Cd^{+2} . El pH de esta solución se ajustó a 10.4 y luego se transfirió a un matraz de tres bocas conectado a un condensador. El matraz de tres bocas que contenía la solución multi-iónica fue sometido a baños en hielo y simultáneamente se burbujea con Argón. Posteriormente, a la temperatura del baño de hielo (4°C), se inyectó 10 ml de la solución NaHTe (0,05 M) obtenida por la reacción de 0,54 mmol de Te con 1,24 mmol de NaHB_4 en 11 ml de agua desionizada. La reacción produjo un cambio en el color de la solución multi iónica cambiando de transparente a verde perlado, lo que indica la formación de nanoestructuras semiconductoras del tipo Cdte/MnS. En la Figura 3.1 se muestra una fotografía de la solución inicial. Retiraron 20 ml de la solución cruda y se inicia el reflujo bajo una atmósfera de argón. La solución se mantuvo a reflujo hasta los 240 minutos y se extrajeron periódicamente alícuotas para controlar y estudiar el desarrollo de las nanoestructuras. Después de este proceso de síntesis las muestras extraídas se sometieron a mediciones de absorción óptica en la región UV-Vis, cuyos datos de absorbancia resultantes se han

utilizado en este trabajo con la autorización de los docentes investigadores.

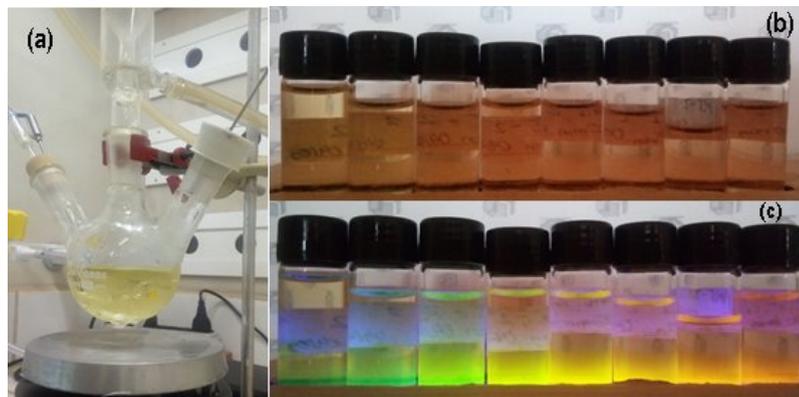


Figura 3.1: Solución inicial obtenida después de la reacción del NaHTe con la solución multi-iónica conteniendo los iones de Cd^{2+} y Mn^{2+} . Nanoestructuras núcleo-recubierta de CdTe/MnS dispersos en solución coloidal: (a) matraz de tres bocas donde se produce la reacción química y el reflujo; (b) fotografía con las muestras expuestas a la luz ambiente y (c) fotografía durante la exposición a la luz UV, la luminiscencia indica la formación de la nanoestructuras semiconductoras.

(Fuente: Fotografías hechas por los docentes investigadores (arriba mencionados que participaron de la síntesis de los coloides)

3.2.2. Espectrofotometría Ultravioleta-Visible

Los espectros de absorción de los coloides son medidos por un espectrofotómetro que es capaz de medir en la región ultravioleta-visible (UV-Vis), generalmente desde 190 nm hasta 900 nm o hasta 3000 nm en el infrarrojo cercano. Esta es una de las más populares técnicas analíticas porque es muy versátil y capaz de cuantificar la absorción en longitudes de onda características de la muestra. Con espectroscopia UV-Vis, se mide la transmitancia o la absorbancia de la luz a través de la muestra. La transmitancia y la absorbancia están relacionados por $A = -\log T$, las cuales se describen con detalle en el capítulo 2. El espectrofotómetro utilizado es el modelo "Shimadzu UV-3600", que pertenece al laboratorio de Física y Química de la Universidad Federal de Uberlândia. Este aparato, (Figura 3.2), es un espectrofotómetro de alta sensibilidad, alta resolución diseñado para una amplia variedad de análisis y aplicaciones, incluidas muestras sólidas.



Figura 3.2: Espectrofotómetro Shimadzu UV-3600.
(Fuente: <https://www.shimadzu.com.br>)

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Introducción

Para la síntesis del coloide, conforme fue descrito, fueron agregados fuentes de Cadmio (Cd), de Telurio (Te) y Manganeseo (Mn). Existía la posibilidad de encontrar un compuesto ternario del semiconductor tipo CdTeMn, en la forma de nanopartículas suspendidas en el medio líquido, al inicio se trabajó con esta hipótesis. Posteriormente, cuando el coloide obtenido fue caracterizado, se encontró que el sistema formado consistía de una fina capa de protección del semiconductor MnS externa al CdTe. La formación de este compuesto es entendido en el proceso de autopurificación del CdTe, las nanopartículas de CdTe durante su crecimiento rechazan los iones de Mn de su capa externa. Los iones de Mn externos al CdTe fueron siendo enlazados con los iones de S como resultado de la hidrólisis durante el proceso de reflujo proporcionando una estabilización con el ácido tioglicólico que contiene el azufre (S) en su estructura. Así, fue propuesto la formación de un tipo de nanoestructura en el cual los nanocristales del CdTe son rodeados por una fina capa formada por el semiconductor MnS formando una estructura que es denominado de núcleo-cáscara. Así, nuestro estudio se coloca en la línea de estudiar la función dieléctrica óptica de un sistema semiconductor tipo núcleo-cáscara de $CdTe/MnS$. Los datos de la absorbancia experimental del coloide en la región visible son utilizados para aplicar el método computacional para la obtención de la función dieléctrica de los nanocristales semiconductores inmersos en el coloide.

La interpretación de los resultados (función dieléctrica de las partículas nanométricas del semiconductor $CdTe/MnS$) envuelve el uso de los modelos de confinamiento cuántico que significa la dependencia de la energía en función del tamaño del CdTe y MnS (se

utilizan los modelos de masa efectiva para el MnS y el modelo $k \cdot p$ para el CdTe).

4.2. Caracterización óptica

4.2.1. Medidas de la absorbancia y determinación del coeficiente de absorción

En la Figura 4.1 se muestran los espectros de la absorbancia de las alícuotas recogidas después de 5 min, 10 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 180 min y 240 min de reflujo. Las muestras líquidas son colocadas dentro de una cubeta cuarzo para las mediciones, los resultados indican que absorben fuertemente en la región ultravioleta aproximadamente antes de los 270 nm motivo por el cual las muestras son transparentes (Figura 4.8); también se observa que los espectros presentan dos bandas de absorción mejor definidas entre los 300 nm y 400 nm.

En la figura 4.2, se muestran las gráficas del coeficiente de absorción (medidos en cm^{-1}) obtenidos para cada alícuota en función de la energía (eV). Los datos de estos espectros son el punto de partida para aplicar el método numérico a partir de las ecuaciones (4.1), en la región de longitudes de onda dadas, donde las incógnitas ahora son los valores de la función dieléctrica de la nanopartícula ϵ_R y ϵ_I . Para tal fin en todos los cálculos fue utilizado un software de procesamiento numérico.

$$\mu = \frac{2\pi}{\lambda_i n_t} \frac{9n_t^4}{(\epsilon_R + 2n_t^2)^2 + \epsilon_I^2} \epsilon_I \quad (4.1)$$

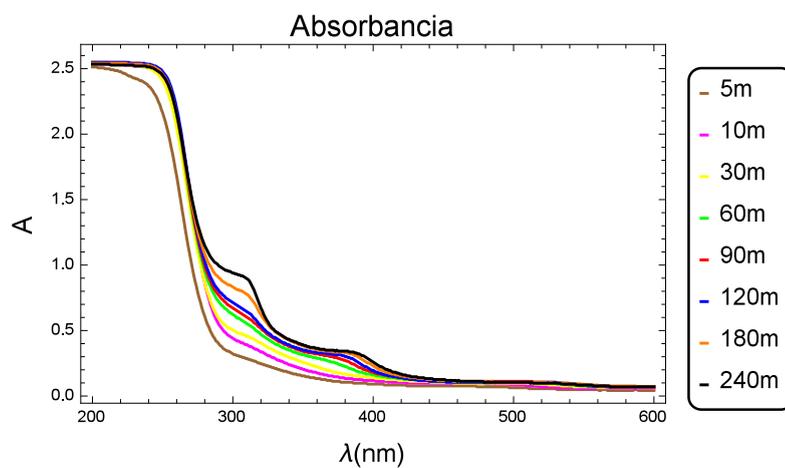


Figura 4.1: Absorbancia de las muestras recogidas después de 5 min, 10 min, 30 min, 60 min y 90 min, 120 min, 180 min y 240 min de reflujo.

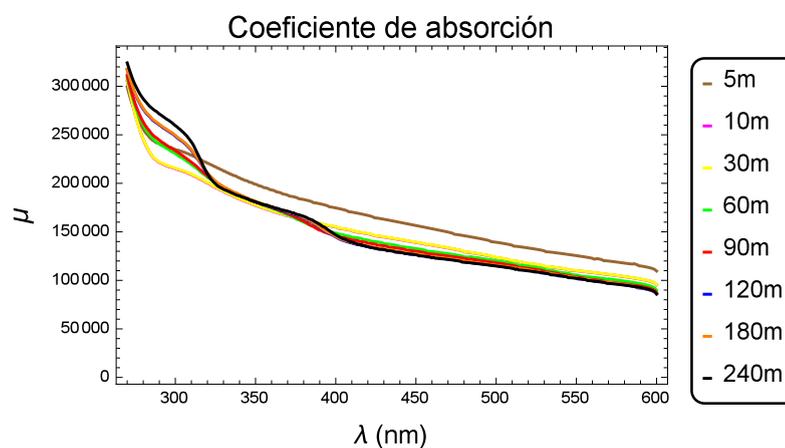


Figura 4.2: Coeficiente de absorción de las muestras recogidas después de 5 min, 10 min, 30 min, 60 min y 90 min, 120 min, 180 min y 240 min de reflujo

4.3. Descripción del método iterativo y obtención de la función dieléctrica

En la Figura 4.3 se muestra, como ejemplo, el proceso iterativo para la muestra 180m. Esto para demostrar la validez del método iterativo. Para iniciar el cálculo computacional. Es preciso señalar que los datos de entrada son los valores del coeficiente de absorción del coloide μ y el índice de refracción del medio anfitrión, siendo $n_t=1,5$ en nuestro caso. De la Figura 4.3 se observa que con 5 iteraciones ya se produce una buena convergencia al coeficiente de absorción experimental, en este trabajo se cálculo para un error cuadrático medio menor que 10^{-6} siendo necesario 10 iteraciones, obteniéndose la curva de color negro el cual converge al espectro experimental 180m que se muestra en la Figura 4.4. Dada esta convergencia se obtienen los valores correctos de la función dieléctrica ϵ_R y ϵ_I .

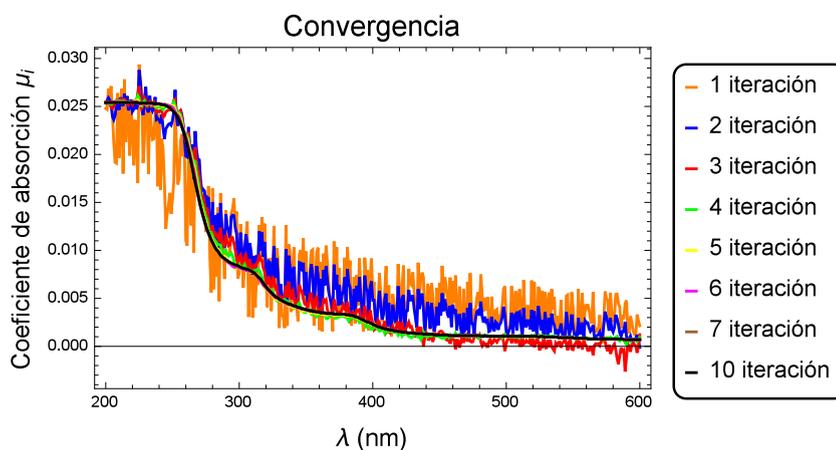


Figura 4.3: Iteraciones con un error χ menor de 10^{-6} .

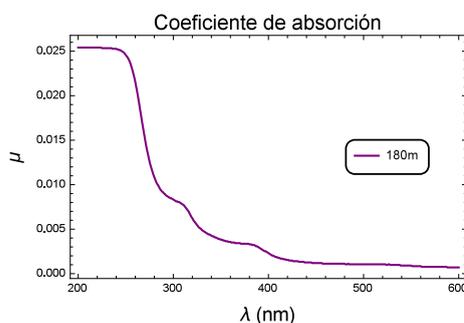


Figura 4.4: Coeficiente de absorción muestra 180m3g.

4.4. Resultados sobre los espectros de la función dieléctrica e índice de refracción complejo

Si comparamos la medición experimental de la absorbancia donde no se observan claramente los picos de absorción, los espectros de la parte imaginaria de las nanopartículas semiconductoras después del cálculo ahora son mejor visualizados; quiere decir que haciendo el método iterativo, además de permitir extraer la parte real e imaginaria de la función dieléctrica de las nanopartículas, conlleva a descubrir mejor los picos de absorción asociados a las transiciones. Para poder obtener adecuadamente dentro del orden de magnitud correcta los espectros de la función dieléctrica, se hizo coincidir la función dieléctrica de las nanopartículas con la función dieléctrica bulk del CdTe; en este caso, realiza la coincidencia de los espectros de la función dieléctrica del semiconductor bulk como una continuación de los espectros de la función dieléctrica de las nanopartículas semiconductoras. La coincidencia se hace en la región de fuerte absorción de las nanopartículas en la región ultravioleta.

Tanto la parte real como la parte imaginaria de las funciones dieléctricas de las nanopartículas presentan bandas de absorción, la posición de estas se mueven a más bajas energías conforme el tiempo de reflujó; se interpreta inicialmente que están directamente relacionadas con la posibilidad de que está ocurriendo un proceso de confinamiento cuántico de las energías de las nanopartículas semiconductoras. En la parte imaginaria de la función dieléctrica se puede percibir tres primeros picos bien definidos, los dos primeros próximos de 2,3 eV y de 3,2 eV que con el aumento del tiempo de reflujó se desplazan para energías menores, y también se observa la presencia de un tercer pico próximo a 4 eV que evoluciona en intensidad, pero aparentemente permanece aproximadamente en la misma posición al aumentar el tiempo de reflujó.

Además, la función dieléctrica $\epsilon = \epsilon_R + i\epsilon_I$ está fuertemente relacionada con el índice de refracción complejo $n^* = n + ik$. El índice de refracción real n y el coeficiente de extinción k se determinaron a partir de las ecuaciones (2.106).

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_R^2 + \epsilon_I^2} + \epsilon_R}{2}}$$

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_R^2 + \epsilon_I^2} - \epsilon_R}{2}} \quad (4.2)$$

En las Figuras 4.5 y 4.6 se muestran los resultados de la función dieléctrica de la parte real e imaginaria de las nanopartículas conectadas con la función dieléctrica del semiconductor bulk de CdTe en la región ultravioleta.

En las Figuras 4.7 y 4.8 se muestran los resultados de la transformación de la función dieléctrica en la dispersión del índice de refracción n y el coeficiente de extinción k de las nanopartículas.

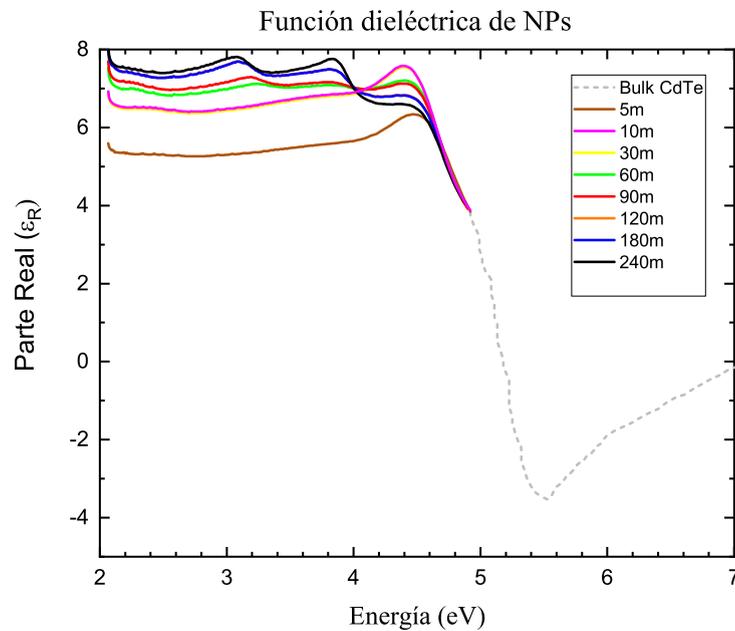


Figura 4.5: Parte real de la función dieléctrica calculada de las nanopartículas de Cd-Te/MnS conectadas a la función dieléctrica bulk del CdTe.

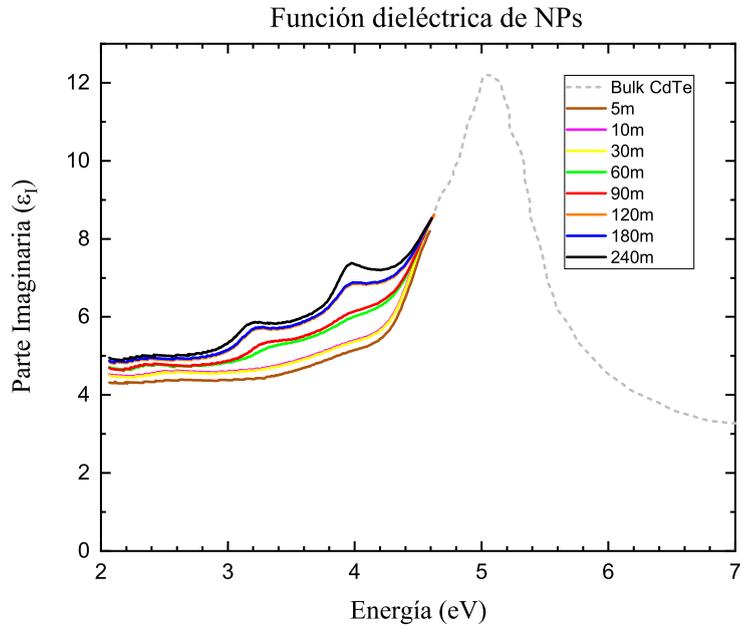


Figura 4.6: Parte imaginaria de la función dieléctrica calculada de las nanopartículas de CdTe/MnS conectadas a la función dieléctrica bulk del CdTe.

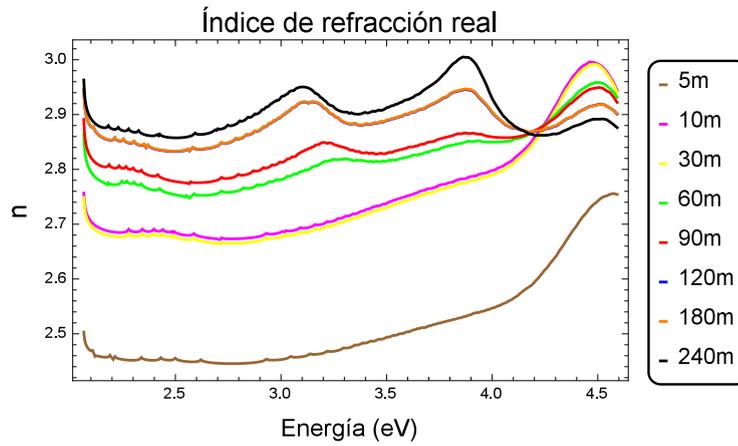


Figura 4.7: índice de refracción de las nanopartículas.

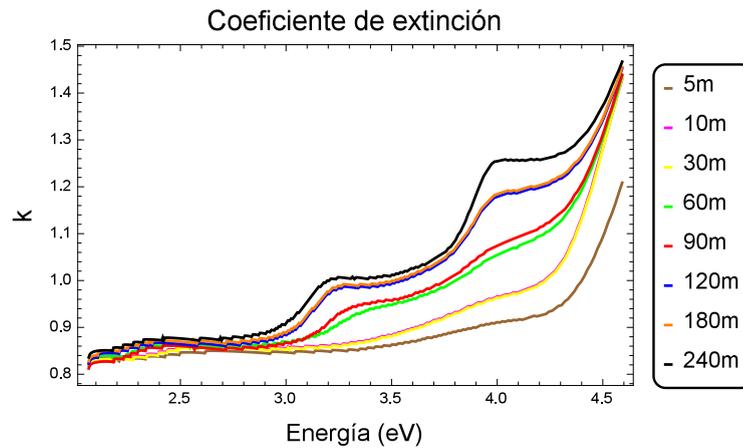


Figura 4.8: Coeficiente de extinción de las nanopartículas.

Luego, las propiedades de absorción de un material se expresan a través de su coeficiente de absorción a una determinada longitud de onda y es característico de cada material. Se muestra como ejemplo el cálculo del coeficiente de absorción para la muestra 180m a partir de la ecuación (4.3). En la Figura 4.9 se comparan los espectros del coeficiente de absorción de la nanopartícula y el coloide. Los resultados de esta comparación muestran una grande diferencia en la absorción que ocurre entre el coeficiente de absorción de la nanopartículas y la solución coloidal, esto se debe a que los efectos del factor de campo local modifican grandemente la medición. Podemos interpretar que la existencia de la interacción eléctrica del medio con las nanopartículas semiconductoras expreso como un campo local hace disminuir fuertemente la absorción de las nanopartículas, dando apenas una absorción media efectiva de la solución coloidal.

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k \quad (4.3)$$

En la Figura 4.10 se muestra el factor de campo local para las nanopartículas con reflujos de 180m.

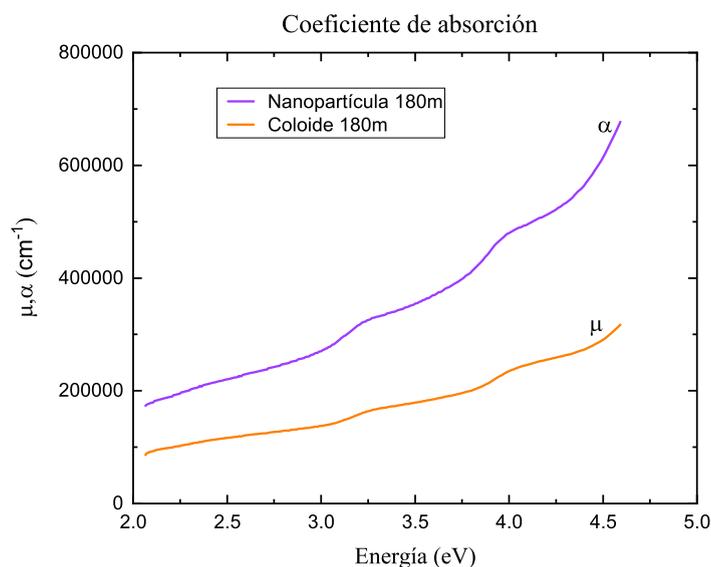


Figura 4.9: Coeficiente de absorción del coloide y de la nanopartícula para la muestra 180m.

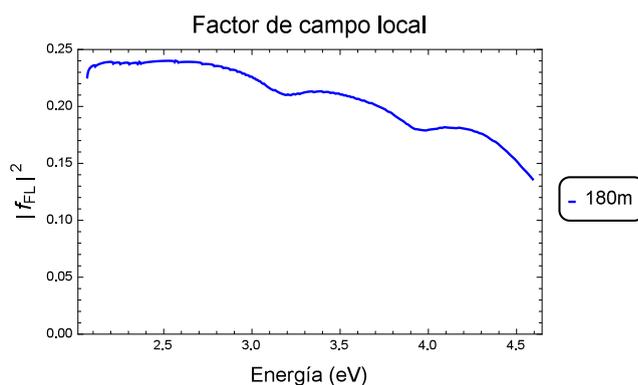


Figura 4.10: Factor de campo local para las nanopartículas 180m.

4.4.1. Interpretación de la función dieléctrica

Los resultados de la función dieléctrica muestran una correspondencia entre la parte real e imaginaria (Figura 4.5 y 4.6), como sabemos estos son correlacionados por las funciones de Kramer-Krönig, los dos espectros están asociados a los mismos fenómenos de absorción. Se destacan tres picos asociados a las transiciones. La posición de las energías correspondientes a los picos se determinaron utilizando en las gráficas los criterios de las derivadas y fueron utilizados tanto la parte real como imaginaria de los espectros. Se interpreta que los primeros dos picos corresponden a las transiciones dipolares de los nanocristales de CdTe con estructura tipo blenda de zinc del CdTe; así,

con los valores de las energías correspondientes y utilizando el modelo k·p se obtuvo una gráfica de las energías de transición en función de los radios de los nanocristales (Figura 4.11), y así se determinó el tamaño del nanocristal y también se hizo una estimación de la energía para el segundo pico, el cual según el modelo k·p pertenece a una posible cuarta transición de la energía del nanocristal de CdTe. El tercer pico, no coincide con ninguna transición del CdTe, así se interpreta que puede corresponder a una primera transición del semiconductor con estructura wurzita del MnS. Para calcular a partir de este pico se utilizó el valor de 3,7 eV como la energía de la banda principal de absorción del MnS bulk; y para correlacionar con el tamaño es utilizado el modelo de masa efectiva de la primera transición y se determinó el tamaño del nanocristal MnS, suponiendo tener un radio concéntrico al CdTe. Los resultados de las energías correspondientes a los picos y tamaños de los nanocristales obtenidos para cada muestra, son detallados en las Tablas 4.1 y 4.2.

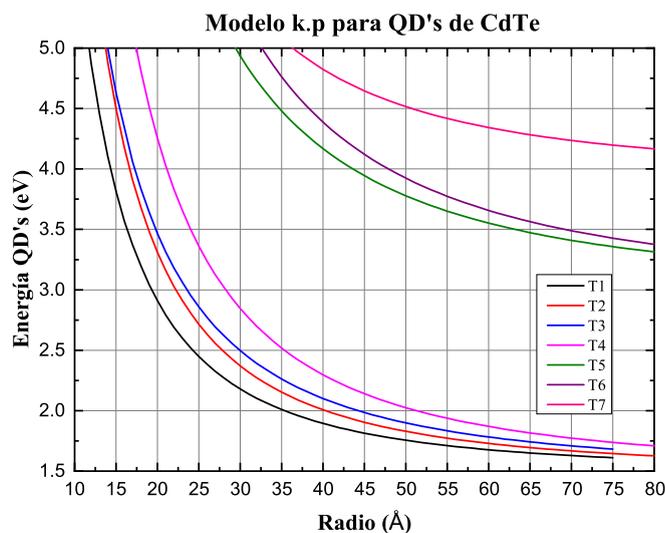


Figura 4.11: Energías de transición del modelo k · p para el CdTe.

Tabla 4.1: Resultados obtenidos del nanocrystal CdTe

Muestras obtenidas por el método coloidal	Parámetros del nanocrystal de CdTe						CdTe Bulk
	P1 Energía (eV)		P2 Energía (eV)		P2 Energía (eV)	Radio CdTe (Å)	
	Im[ε]	Re[ε]	Im[ε]	Re[ε]	Modelo k.p	Modelo k.p	
AMI-005	2,56	2,55	3,43	3,43	3,58	23,42	$E_{gap} = 1,5$
AMI-010	2,53	2,53	3,34	3,34	3,51	23,86	
AMI-030	2,50	2,51	3,33	3,33	3,48	24,11	
AMI-060	2,47	2,48	3,32	3,31	3,42	24,45	
AMI-090	2,43	2,44	3,26	3,27	3,35	25,11	
AMI-120	2,40	2,41	3,23	3,22	3,27	25,62	
AMI-180	2,39	2,40	3,23	3,22	3,25	25,70	
AMI-240	2,37	2,38	3,19	3,17	3,22	26,12	

Tabla 4.2: Resultados obtenidos del nanocrystal MnS

Muestras obtenidas por el método coloidal	Parámetros del nanocrystal de MnS					
	P3 Energía (eV)		Energía Bulk-WU (eV)	Radio MnS (Å)	Radio CdTe (Å)	Espesor de la cáscara MnS (Å)
	Im[ε]	Re[ε]		Modelo Masa efectiva		
AMI-005	3,86	3,86	3,7	37,59	23,42	14,17
AMI-010	3,85	3,85	3,7	38,82	23,86	14,96
AMI-030	3,88	3,87	3,7	35,94	24,11	11,82
AMI-060	3,91	3,92	3,7	32,43	24,45	07,98
AMI-090	3,92	3,92	3,7	32,10	25,11	06,99
AMI-120	3,94	3,95	3,7	30,38	25,62	04,76
AMI-180	3,96	3,97	3,7	29,21	25,70	03,51
AMI-240	3,96	3,97	3,7	29,20	26,12	03,08

Los resultados tabulados ilustran que tanto los nanocristales del CdTe y de MnS sufren los efectos de confinamiento cuántico, pues las energías disminuyen conforme el tiempo de reflujos en la solución coloidal.

Estos resultados son mejor visualizados cuando hacemos los gráficos del tamaño de los nanocristales tanto del CdTe como del MnS en función del tiempo de reflujos de la solución coloidal (Figura 4.12 y 4.13). En el caso del CdTe el tamaño de los nanocristales

aumentan desde un poco abajo de 23,5 Å para el tiempo de reflujó de 5 minutos hasta, conforme el aumento del tiempo, para un tamaño un poco arriba de 26 Å para el máximo tiempo de reflujó de 240 minutos, se interpreta que estos resultados indican claramente que los nanocristales semiconductores fueron creciendo y sufriendo el efecto de confinamiento cuántico. En el caso del MnS se observa una tendencia diferente, partiendo de tamaños próximos de 38 Å para la muestra con tiempo de reflujó entre 5 e 10 minutos, los radios disminuyen su tamaño hasta próximo de 29 Å para el tiempo de reflujó máximo de 240 minutos. Se interpreta que su crecimiento se ve afectado por el CdTe pues el MnS crece en la superficie del CdTe de ahí que sus energías son mayores llevando a disminuir su tamaño.

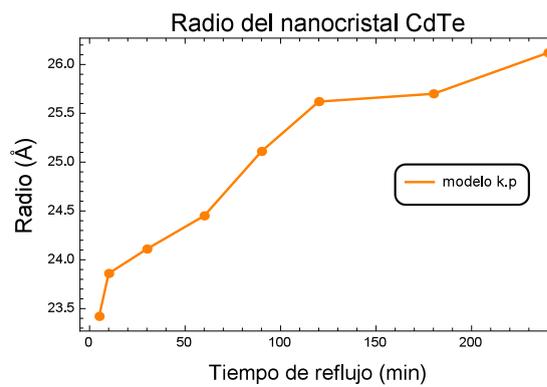


Figura 4.12: Radio del nanocristal CdTe en función del tiempo de reflujó.

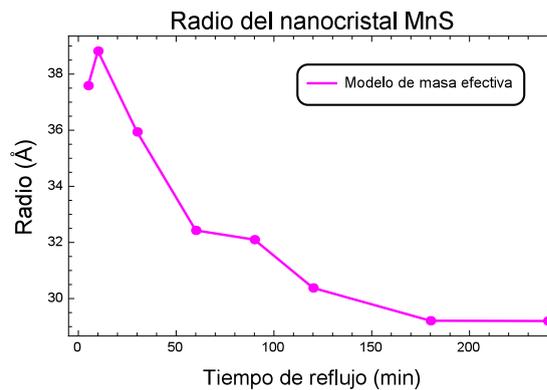


Figura 4.13: Radio del nanocristal MnS en función del tiempo de reflujó.

Para una mejor comprensión de los efectos de confinamiento en la Figura 4.14 se presenta un esquema simplificado de la posición de las energías de confinamiento del CdTe y MnS asociados a sus transiciones dipolares y se procedió a compararlas con su correspondiente semiconductor tipo "bulk". El esquema corresponde a la muestra 240m. Se observa que cada semiconductor posee transiciones de energía diferentes de sus

correspondientes “bulk”. Esto ya es una indicación que está ocurriendo el efecto de confinamiento cuántico y la necesaria influencia del CdTe.

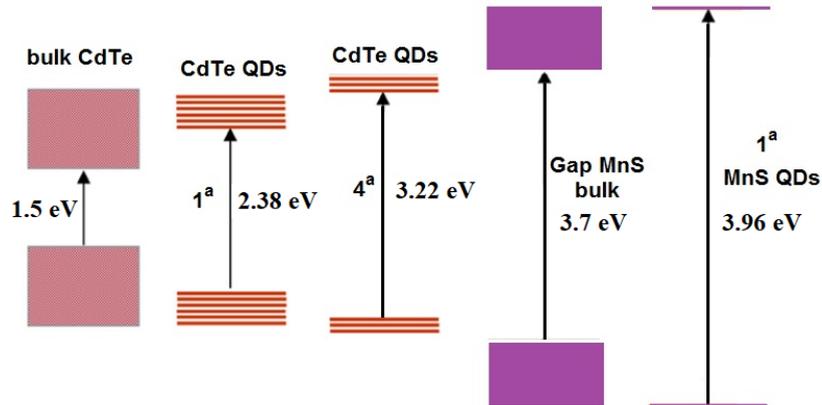


Figura 4.14: Niveles de transición para los nanocristales de la muestra 240m.

De todos los resultados obtenidos puede ser interpretado que se formó una estructura del nanocristal del tipo núcleo-cáscara del semiconductor compuesto CdTe/MnS. La Figura 4.15 esquematiza la idea una estructura esférica de este tipo. Los tamaños colocados corresponden a los calculados para la muestra 240m.

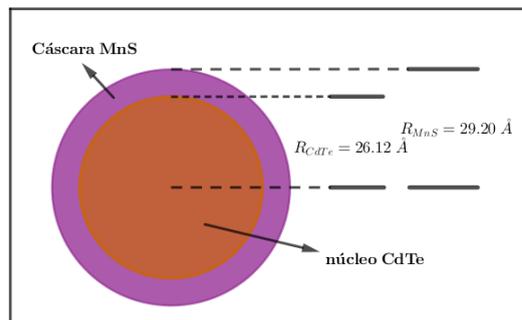


Figura 4.15: Representación esquemática del nanocristal núcleo-cáscara de CdTe/MnS para la muestra 240m.

Se esquematiza la idea que debido a que las energías de confinamiento cuántico del CdTe son menores que las del MnS, los nanocristales de CdTe hacen parte del núcleo del semiconductor compuesto quien es el responsable de las propiedades luminiscentes y las moléculas del MnS hacen parte de la superficie de este núcleo, formando así una estructura compuesta llamada núcleo-cáscara.

Haciendo la diferencia de los radios del núcleo del CdTe con del MnS correspondiente se han obtenido el ancho o espesor de la cáscara que forma el MnS. Los resultados de esta diferencia se muestran en la Figura 4.16, así, se ilustra que el espesor de la cáscara

fue disminuyendo en función del tiempo de reflujo desde aproximadamente 15 Å para los tiempos entre 5 y 10 minutos hasta próximo de 3 Å para 240 minutos durante la síntesis. Este resultado indica en primer lugar que el CdTe no deja que los iones del Mn formen parte de su red cristalina buscando expulsarlo, así, este ion consigue apenas colocarse en la superficie del CdTe donde fácilmente puede ligarse con átomos de S que forman parte de la molécula orgánica de estabilización de la síntesis; en segundo lugar, podemos suponer que existe una competición de los iones de azufre de formar parte del MnS o parte de la molécula orgánica que estabiliza la síntesis, así puede ser interpretado que no hay posiblemente muchos iones de S disponibles y al mismo tiempo la formación de la cáscara MnS se ve impedido por el encapsulamiento del compuesto orgánico que estabiliza la síntesis, luego, puede ser supuesto que no tenemos concentraciones suficientes principalmente de iones de S de ahí, disminuye el espesor de la cáscara.

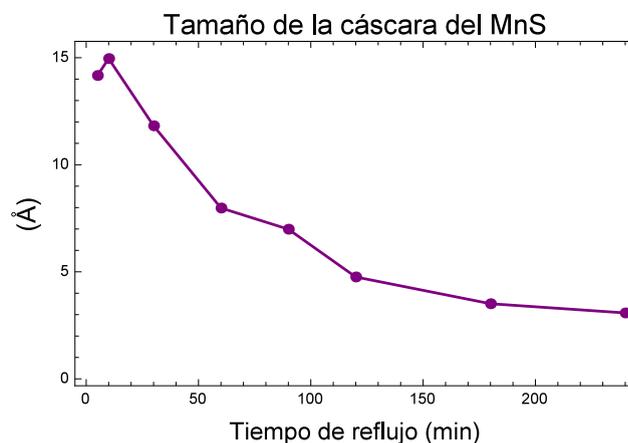


Figura 4.16: Espesor de la cáscara del MnS en función del tiempo de reflujo.

Capítulo 5

Conclusiones y recomendaciones

5.1. Conclusiones

En cuanto al método de Moreels utilizado en esta tesis podemos concluir, que se trata de un método efectivo para extraer con buen éxito la función dieléctrica para los nanocristales semiconductores de CdTe/MnS. Para lo cual, el método utiliza una relación para el coeficiente de absorción derivada del modelo de Maxwell-Garnett.

Los datos de entrada del cálculo computacional, fue posible gracias a datos proporcionados desde el Brasil. Para lo cual se dispuso de dos tipos de datos, el coeficiente de absorción y el índice de refracción del medio anfitrión. El reto es comenzar a implementar los laboratorios que permitan realizar mediciones en la UNSCH.

A partir de los resultados obtenidos para las funciones eléctricas de los nanocristales, de los espectros de la parte imaginaria, es notable ver la mejora en la visualización de los picos asociados a las transiciones en comparación con las mediciones experimentales de absorbancia.

De los parámetros obtenidos para los nanocristales, se puede identificar el efecto de confinamiento cuántico. En la parte imaginaria de la función dieléctrica se identifican tres picos bien definidos. Según los modelos de confinamiento cuántico utilizados, los dos primeros picos corresponde a las transiciones de los nanocristales de CdTe pertenecientes a una posible primera y cuarta transición respectivamente. El tercer pico corresponde a una tercera transición del semiconductor MnS.

La presencia del líquido anfitrión modifica fuertemente la absorción de las nanopartículas dispersas. En donde se consideran a las nanopartículas con geometría esférica.

De los resultados se interpreta la formación de estructuras del nanocrystal tipo núcleo-cáscara del semiconductor compuesto CdTe/MnS, siendo el núcleo conformado por los nanocrystal de CdTe y una fina cáscara formada por las moléculas de MnS.

5.2. Recomendaciones

Una vez concluido este trabajo, se recomienda utilizar el algoritmo de Moreels en otros tipos de nanocrystal semiconductores.

Se recomienda también, como un futuro trabajo, hacer un ajuste de los espectros de la absorción utilizando un modelo específico para obtener con precisión las transiciones del semiconductor.

Bibliografía

- Au, T., Buil, S., Quelin, X., Hermier, J., & Lai, N. (2019). Photostability and long-term preservation of colloidal semiconductor-based single photon emitter in polymeric photonic structures. *Nanoscale Advances*, 1. 10.1039/C9NA00411D. <https://doi.org/10.1039/C9NA00411D>
- Alexandre, R., Dushkin, A., Papazova, K., Kirov, A., Abrashev, M., Adachi, E. (2004). Photoluminescence depending on the ZnS shell thickness of CdS/ZnS core-shell semiconductor nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 245, Issues 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.06.016>
- Atwater, H., y Polman, A. (2010). Plasmonics for Improved Photovoltaic Devices. *Nature Materials*, 9, 205–213. <https://doi.org/10.1038/nmat2629>
- Bohren, H., y Reinartz, P. (1998). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, New York.
- Bonacic, V., Fantucci, P. y Koutecky, J. (1991). Quantum Chemistry of Small Clusters of Elements of Groups Ia, Ib, and IIa: *Fundamental Concepts, Predictions, and Interpretation of Experiments*. *Chem. Rev.* 91(5), 1035–1108. <https://doi.org/10.1021/cr00005a016>
- Bonnemann, H., y Richards, R. (2001). Nanoscopic Metal Particles-Synthetic Methods and Potential Applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol.10, pp. 2455–2480. [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200109\)2001:10<2455::AID-EJIC2455>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200109)2001:10<2455::AID-EJIC2455>3.0.CO;2-Z)
- Charles, C., y Sivananthan, S. (2004). Modeling the optical dielectric function of II-VI compound CdTe. *Journal of Applied Physics*, 78:6, 4003-4010. <https://doi.org/10.1063/1.359922>

- Dong, L. (2009). Dielectric Properties of Colloidal Suspensions. Doctorate thesis. Helsinki University Technology, Espoo, Finland. Consultado el 17 febrero de 2018, desde: <https://semanticsscholar.org>
- Furdyna, J.(1988). Diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 64,R29. <https://doi.org/10.1063/1.341700>
- Griffiths, J.D. (1999). Introduction to Electrodynamics, Prentice Hall.
- Grumbach, N., Rubin-Brusilovski, A., Maikov, G., Tilchin, G., Lifshitz, E. (2013). Manipulation of Carrier-Mn Exchange Interaction in CdTe/CdSe Colloidal Quantum Dots by Controlled Positioning of Mn Impurities, *J. Phys. Chem. C*, 117, 21021-2102. <https://doi.org/10.1021/jp408602d>
- Hens, Z., y Moreels, I. (2012). Light absorption by colloidal semiconductor quantum dots, *Journal of Materials Chemistry*, 22(21), 10406. <https://doi.org/10.1039/c2jm30760j>
- Jackson, J.D. (1998). Classical Electrodynamics, *Third Edition*, John Wiley & Sons Inc.
- Jain, P., Huang, X., El-Sayed, I., El-Sayed, M. (2007). Noble Metals on the Nanoscale: *Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology and Medicine, Accounts of chemical Research*. <https://doi.org/10.1021/ar7002804>
- Kane, E.(1957). Band structure of indium antimonide. *J. Phys. Chem. Solids*, 1:249-261. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90013-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90013-6)
- Kavci, O., y Cabuk, S. (2014). First-principles study of structural stability, elastic and dynamical properties of MnS. *Computational Materials Science*, 99-105. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.07.022>
- Keldysh, L., Kirzhnits, D., y Maradudin, A. (1989). Modern Problems in Condensed Matter Sciences. *The Dielectric Function of Condensed Systems*, vol.24.
- Khaldi, A., Bouarissa, N., Tabouront, L. (2017). First-principles study of pressure dependence of optical spectra of MnS. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 31(5). <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4377-x>
- Kvítek, O., Siegel, S., Hnatowicz, V., & Svorcík, V. (2013). Noble Metal Nanostructures Influence of Structure and Environment on Their Optical Properties, *Journal of Nanomaterials*, vol.1,pp. 7433684–15. <https://doi.org/10.1155/2013/743684>

- Li, J., Zhao, K., Hong, X., Yuan, H., Ma, L., Li, J., Bai, Y., & Li, T. (2005). Prototype of immunochromatographic assay strips using colloidal CdTe nanocrystals as biological luminescent label. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 40(3-4), 179-82. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2004.10.017>
- Lorentz, H. (1905). The Motion of Electrons in Metallic Bodies I, II, III. *Proc. K. Akad. Amst.* 438–453, 585–593, 684–691.
- Markel, V. (2016). Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial, *J. Optical Society of America A*, 13, 1244-1256. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.33.001244>
- Milford, F., Reitz, J., y Chisty, R. (1996). *Fundamentos de la Teoría Electromagnética*, Addison wesley.
- Moreels, I. (2009). *Colloidal Semiconductor Nanocrystals: From Synthesis to Photonic Applications* (Doctorate thesis). Universiteit Gent, Belgium. Recuperado de <https://www.biblio.ugent.be>
- de Oliveira, C.R.M. (1995). *Estudo de Confinamento Quântico em Semicondutores II-VI: Poços Quânticos e Pontos Quânticos* (Tese de Doutor). Recuperado de <https://www.repositorio.unicamp.br>
- Prellier, W., Fouchet, A., y Mercey, B. (2003). Oxide-diluted magnetic semiconductores: A review of the experimental status. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/37/R01>
- Purcell, E.M. (1988). *Electrodynamics and Magnetism*, *Berkeley Physics Course*. Second Edit.
- Qiao, F., y Xie, Y. (2019). Strategies for enhancing conductivity of colloidal nanocrystals and their photoelectronic applications. *Journal of Energy Chemistry*, 29-42. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.12.022>
- Ranjan, M., Oates, T., Facsko, S., & Moller, M. (2010). Optical Properties of Silver Nanowire Arrays with 35 nm Periodicity. *Opt. Lett.* 35(15), 2576–2578. <https://doi.org/10.1364/OL.35.002576>
- Reynoso, W.M.S. (2019). *Ondas Electromagnéticas en la Materia Separatas de Óptica*. Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga, Ayacucho, Perú.

- Romeo, N., Bosio, A., Canevari, V., Podesta, A. (2004). Recent progress on CdTe/CdS thin film solar cells, *Solar Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.07.011>
- Sercel, P., y Vahala, K. (1990). Application of a total angular momentum basis to quantum dot band structure. *Phys. Rev. Lett*, 65:239-242. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.239>
- Sharma, R., Rastogi, A., Jain, K., Singh, G. (2005). Microstructural investigations on CdTe thin films electrodeposited using high current pulses. *Physica B: Condensed Matter*, 80-88. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.05.038>
- Shepidchenko, A., Mirbt, S., Sanyal, B., Hakansson, A., Klintonberg, M. (2013). Tailoring of defect levels by deformations: Te-antisite in CdTe. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/41/415801>
- Sihvola, A. (1999). Electromagnetic Mixing Formulas and Applications. *Electromagnetic Waves Series*, Vol. 47, IEE Publishing, London.
- Sihvola, A. (2001). Two main avenues leading to the Maxwell Garnett mixing rule, *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, 15, 715-725. <https://doi.org/10.1163/156939301X00968>
- Sihvola, A. (2013). Homogenization Principles and Effect of Mixing on Dielectric behavior. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*. Vol. 11, Issue, 4.P. 364–373. ISSN 1569–4410 (printed). <https://doi.org/10.1016/j.photonics.2013.01.004>
- Tikhomirov, G., Hoogland, S., Lee, P., Fischer, A., & Sargent, E. (2011). DNA-bases programming of quantum dot valency, self-assembly and luminescence. *Nature Nanotechnology*, 6, 485-490. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.100>
- Woggon, U., y Gaponenko, S. (1995). Excitons in quantum dots. *Phys*, 189:285-343. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221890202>
- Xia, X., Liu, Z., Du, G., Li, Y., & Ma, M. (2010). Wurtzite and zinc-blende CdSe based core/shell semiconductor nanocrystals: Structure, morphology and photoluminescence. *Journal of Luminescence*, 1285-1291. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.02.040>

**UNSCH**FACULTAD DE
INGENIERÍA
DE MINAS, GEOLOGÍA Y CIVIL

“Año del Bicentenario del Perú: 200 años de Independencia”

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS N° 058-2021-FIMGC

En la ciudad de Ayacucho, en cumplimiento a la **Resolución Decanal N° 707-2021-FIMGC-D**, siendo los ocho días del mes de diciembre del 2021, a horas 11.00 a.m.; se reunieron los jurados del acto de sustentación, en el Auditorium virtual google meet del Campus Universitario de la Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga.

Siendo el Jurado de la sustentación de tesis compuesto por el Presidente el **Mg. Wilmer Enrique MONCADA SOSA**, Jurado el **Lic. Marco Adolfo CASTILLO JARA**, Jurado – Asesor el **Mg. Walter Mario SOLANO REYNOSO** y Secretario del proceso **Mg. Ing. Christian LEZAMA CUELLAR**, con el objetivo de recepcionar la sustentación de la tesis denominada “**PROPIEDADES ÓPTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE CaTe/Mn PRODUCIDAS EN UNA SOLUCIÓN COLOIDAL**”, sustentado por el Bachiller, **Jhonatan ALFARO ALFARO**; Bachiller en **Ciencias Físico Matemáticas**.

El Jurado luego de haber recepcionado la sustentación de la tesis y realizado las preguntas, el sustentante al haber dado respuesta a las preguntas, y el Jurado haber deliberado; califica con la nota aprobatoria de **19 (Diecinueve)**.

En fe de lo cual, se firma la presente acta, por los miembros integrantes del proceso de sustentación.

Firmado
digitalmente por
MONCADA SOSA
WILMER ENRIQUE
Fecha: 2021.12.08
19:42:11 -05'00'

Mg. Wilmer Enrique MONCADA SOSA
Presidente

Lic. Marco Adolfo CASTILLO JARA
Jurado

Mg. Walter Mario SOLANO REYNOSO
Jurado - Asesor

Firmado
digitalmente por
LEZAMA CUELLAR
CHRISTIAN

Mg. Ing. Christian LEZAMA CUELLAR
Secretario del Proceso



UNSCH

FACULTAD DE
INGENIERÍA
DE MINAS, GEOLOGÍA Y CIVIL

“Año del Bicentenario del Perú: 200 años de Independencia”

CONSTANCIA DE ORIGINALIDAD DE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

El que suscribe; responsable verificador de originalidad de trabajos de tesis de pregrado en segunda instancia para las **Escuelas Profesionales** de la **Facultad de Ingeniería de Minas, Geología y Civil**; en cumplimiento a la Resolución de Consejo Universitario N° 039-2021-UNSCH-CU, Reglamento de Originalidad de Trabajos de Investigación de la UNSCH y Resolución Decanal N° 158-2021-FIMGC-UNSCH-D, deja constancia que Sr./Srta.

Apellidos y Nombres : ALFARO ALFARO, Jhonatan
Escuela Profesional : CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
Título de la Tesis : Propiedades ópticas de nanopartículas de CdTe/MnS producidas en una solución coloidal
Evaluación de la Originalidad : 8 % Índice de Similitud

Por tanto, según los artículos 12, 13 y 17 del Reglamento de Originalidad de Trabajos de Investigación, es **PROCEDENTE** otorgar la **Constancia de Originalidad** para los fines que crea conveniente.

Ayacucho, 03 de diciembre del 2021

Firmado digitalmente
por LEZAMA CUELLAR
CHRISTIAN

Mg. Ing. Christian LEZAMA CUELLAR
Verificador de Originalidad de Trabajos de Tesis de Pregrado
de la FIMGC

Numero de constancia: **157-2021-FIMGC**.

(X) Con depósito para Sustentación y Tramite de Titulo

Propiedades ópticas de nanopartículas de CdTe/MnS producidas en una solución coloidal

por Jhonatan Alfaro Alfaro

Fecha de entrega: 03-dic-2021 10:10a.m. (UTC-0500)

Identificador de la entrega: 1719459100

Nombre del archivo: Tesis_Jhonatan_Alfaro.pdf (2.28M)

Total de palabras: 18463

Total de caracteres: 92562

Propiedades ópticas de nanopartículas de CdTe/MnS producidas en una solución coloidal

INFORME DE ORIGINALIDAD

8%

INDICE DE SIMILITUD

8%

FUENTES DE INTERNET

1%

PUBLICACIONES

1%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1	es.scribd.com Fuente de Internet	3%
2	archive.org Fuente de Internet	1%
3	digital.cic.gba.gob.ar Fuente de Internet	1%
4	repositorio.unicamp.br Fuente de Internet	1%
5	edoc.ub.uni-muenchen.de Fuente de Internet	<1%
6	www.coursehero.com Fuente de Internet	<1%
7	core.ac.uk Fuente de Internet	<1%
8	www.alipso.com Fuente de Internet	<1%
9	www.grafiati.com Fuente de Internet	

<1 %

10

eprints.ucm.es

Fuente de Internet

<1 %

11

Submitted to Universidad Autónoma de Madrid

Trabajo del estudiante

<1 %

12

moam.info

Fuente de Internet

<1 %

13

repositorio.ulvr.edu.ec

Fuente de Internet

<1 %

Excluir citas

Activo

Excluir coincidencias < 30 words

Excluir bibliografía

Activo