

UNIVERSIDAD DE PANAMÁ
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y TECNOLOGÍA
ESCUELA DE FÍSICA

LICENCIATURA EN FÍSICA

ESTUDIO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SOBRE SUSTRATOS
DE VIDRIO CON CAPAS DELGADAS DE FERRITA DE BISMUTO
(BiFeO_3) PARA APLICACIONES EN CELDAS SOLARES.

ASESOR:
MARCIANO SANTAMARÍA LEZCANO

AMADO ARMANDO SAAVEDRA VARGAS

TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARA OPTAR POR EL
TÍTULO DE LICENCIADO EN FÍSICA

PANAMÁ, REPÚBLICA DE PANAMÁ
I SEMESTRE, 2022

Dedicación

Primeramente, quiero dedicarle este trabajo al Prof. Alfredo Campos Otero de la Universidad Tecnológica de Panamá quien fue mi guía, educador y fuente de motivación durante el trabajo de graduación dentro y fuera de Laboratorio Marie-Pierre Curie y en cuya ausencia no hubiese sido posible llevar a cabo este maravilloso trabajo.

En el ámbito personal, le dedico este trabajo a mis padres Amado Saavedra y Lorena Vargas quienes desde pequeño me inculcaron la importancia de la educación, a mi tía abuela Nuria Vargas quién ha sido una figura materna de gran influencia para mi y a mi invaluable amigo Kevin González quién ha sido de gran apoyo emocional y me motivó a seguir mis aspiraciones profesionales.

Agradecimientos

Agradezco de todo corazón el apoyo de todas aquellas personas quienes han fungido de guía, apoyo y amistad en esta etapa de mi viaje académico. En particular a los siguientes individuos e instituciones:

1. Apoyo económico:

- > Instituto para la Formación y Aprovechamiento de Recursos Humanos (IFARHU)
- > Centro De Estudios Multidisciplinarios En Ciencias, Ingeniería y Tecnología AIP (CEMCIT-AIP)
- > Secretaría Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (SENACYT)
- > Proyecto FID18-066 y Sistema Nacional de Investigación (SNI) de Panamá, SENACYT
- > Dennis Ortega || Transportista, Aeropuerto Internacional de Tocumen.

2. Formación académica y profesional:

- > Universidad de Panamá (UP)
- > Coursera
- > National Programme on Technology Enhanced Learning (NPTEL)
- > Youtube
- > Omayra Pérez || Docente, UP
- > Bernardo Fernández || Docente, UP
- > Orlando Concepción || Docente, UP
- > Alfredo Campos Otero || Investigador, UTP.

3. Gestión administrativa durante el trabajo de graduación:

- > Marciano Santamaría || Docente, UP
- > Miguel Silvera || Docente, UP.

4. Espacio y recursos utilizados durante el trabajo de graduación:

- > Universidad Tecnológica de Panamá (UTP)
- > Laboratorio Pierre y Marie Curie, UTP; a cargo del Dr. Eleicer Ching.
- > Instituto de Investigaciones Científicas y Servicios de Alta Tecnología de Panamá (INDICASAT)
- > Damián Montero || Estudiante, UTP
- > Héctor Miranda || Investigador, UTP
- > Rolando Gittens || Investigador, INDICASAT.

5. Apoyo académico, psicológico y social:

- > Caja de Seguro Social (CSS)
- > Kevin González || Educador y Administrativo, Fundación Ayudinga
- > Lorena Vargas || Arquitecta, Ministerio de Educación
- > Amado Saavedra Ortega || Transportista, Aeropuerto Internacional de Tocumen.
- > Nuria Vargas || Educadora, jubilada
- > Jazmín E. Cedeño Suman || Psiquiatra, CSS
- > Lisseth Santana || Estudiante, UP
- > Julio Chávez || Estudiante, UP
- > Luis Afranchi || Estudiante, UP
- > Felipe de León || Estudiante, UP
- > Yazmaly Samudio || Estudiante, UP
- > Jhaan Arrieta || Estudiante, UP
- > Maximiliano Labbé || Estudiante, UP
- > Dilio Long || Asistente educativo, UTP.

6. Motivación General:

- > Leonardo da Vinci || Polímata, figura histórica
- > Stephen Hawking || Científico, figura histórica
- > Neil deGrasse Tyson || Divulgador, Centro Rose para la Tierra y el Espacio
- > Alan Turing || Polímata, figura histórica
- > Brian Cox || Docente y divulgador, Universidad de Manchester.
- > Mark Edward Fischbach (aka Markiplier) || YouTuber y Comediante Estadounidense.
- > Raúl Álvarez Genes (aka AuronPlay) || Streamer y Humorista Español.
- > National Aeronautics and Space Administration (NASA)
- > Space Exploration Technologies Corp. (aka SpaceX)
- > International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER)
- > Organización de las Naciones Unidas (ONU)

Agradezco de igual forma a todos aquellos científicos, físicos, divulgadores e instituciones en los anales de la historia sobre los cuales fundamento mis conocimientos y cuyos hallazgos, escritos y/o presentaciones abrieron paso a la elaboración de esta tesis.

Índice

1. Introducción	18
1.1. Antecedentes	18
1.2. Problema a Estudiar	19
1.3. Objetivos	19
1.3.1. Objetivos Generales	19
1.3.2. Objetivos Específicos	19
1.4. Alcance del Trabajo	20
1.5. Justificación	20
1.6. Estructura de la Tesis	21
2. Marco Teórico	24
2.1. Las Leyes de Maxwell	24
2.1.1. Ley de Gauss	24
2.1.2. Ley de Gauss para el Magnetismo	26
2.1.3. Ley de Inducción de Faraday	26
2.1.4. Ley de Ampère-Maxwell	27
2.1.5. Ecuaciones de Maxwell en la materia	27
2.2. Propiedades Ópticas de los Materiales	28
2.2.1. Índice de refracción	28
2.2.2. Dispersión Refractiva y Energía Electromagnética	30
2.2.3. Transmitancia	32
2.2.4. Absorbancia	33
2.2.5. Reflectividad	33
2.3. Materiales Metálicos	34
2.3.1. Conceptos del Estado Sólido.	34
2.3.2. Cristales y Estructura de Perovskita	35
2.3.3. Propiedades Generales	37
2.3.4. La Ferrita de Bismuto ($BiFeO_3$)	37
2.4. Plasmones e Interacción Luz-Metales	38
2.4.1. Propiedades de los Plasmas	38
2.4.2. Conceptos Preliminares de la Física Cuántica	41
2.4.3. Teoría Atómica Clásica en los Sólidos y Gases	42
2.4.4. El Modelo de los Electrones Libres	45
2.4.5. Oscilaciones de Plasmas	48
2.4.6. Plasmones de Superficie	51

2.5.	Celdas Solares	54
2.5.1.	Fundamentos	54
2.5.2.	Eficiencia y Materiales	56
2.5.3.	Celdas Solares de Perovskita	58
2.5.4.	Celdas Solares Plasmónicas	59
3.	Etapa Experimental	62
3.1.	Técnicas Experimentales	62
3.1.1.	MATLAB y el Paquete MNPBEM17	62
3.1.2.	Método de Spin Coating	63
3.1.3.	Método de Drop-Casting	65
3.1.4.	Espectrofotometría Ultravioleta-Visible	65
3.1.5.	Software: Reffit y QtiPlot	67
3.2.	Metodología	69
3.2.1.	Simulaciones Pre-Experimentales	69
3.2.2.	Preparación de Sustratos con capas de $BiFeO_3$	71
3.2.3.	Insertando las nanopartículas metálicas	74
3.2.4.	Análisis espectral y Modelado de la $BiFeO_3$	75
3.2.5.	Simulaciones Post-Experimentales	76
4.	Resultados y Discusión	79
4.1.	Simulaciones con nanopartículas	79
4.1.1.	Esféricas	80
4.1.2.	Varillas Horizontales	94
4.1.3.	Varillas Horizontales (Rotado)	105
4.1.4.	Discos	120
4.2.	Pruebas experimentales con muestras de $BiFeO_3$ + nanopartículas.	125
4.2.1.	Lado Frontal: Superficie de $BiFeO_3$	125
4.2.2.	Lado Trasero: Superficie de Vidrio	128
4.3.	Análisis de $BiFeO_3$ con Reffit	131
4.3.1.	Transmitancia, Reflectancia y Espesor	132
4.3.2.	Índice de refracción	132
4.3.3.	Permitividad	133
4.4.	Simulaciones posteriores a la experimentación	134
4.4.1.	Esféricas	135
4.4.2.	Varillas Horizontales de Oro	142
4.4.3.	Varillas Horizontales (Rotado) de Oro	145

4.4.4. Disco de Plata	148
4.5. Simulaciones Especiales	151
4.5.1. Variando la Dirección de la Luz Incidente	151
4.5.2. Desplazando un disco sobre el eje 'z'	153
4.5.3. Pruebas con medios distintos al $BiFeO_3$	156
4.5.4. Caracterizando nanopartículas aglomeradas	160
5. Conclusiones	164
5.1. Sobre las Simulaciones	164
5.2. Sobre la Experimentación	164
5.3. Limitaciones y Recomendaciones	165
A. Curvas de Extinción y Absorción	186
A.1. Simulaciones con nanopartículas	186
A.1.1. Esferas	186
A.1.2. Varillas Horizontales	189
A.1.3. Discos de Plata	191
A.2. Simulaciones Post-Experimentales	192
A.2.1. Esferas	192
A.2.2. Varillas de Oro	194
A.2.3. Discos de Platas	195
A.3. Simulaciones de Esferas Aglomeradas (Dipolos)	197
B. Preparación de $BiFeO_3$	198
C. Observando las Nanopartículas	199
C.1. Ejemplos Comerciales	199
C.2. Ejemplos Provenientes de Académicos	201
C.2.1. Muestras llevadas a NanoComposix en EE.UU.	201
C.2.2. Muestras llevadas al INDICASAT en Panamá	201
D. Espectroscopía UV Visible de Soluciones Coloidales de Nanopartículas Metálicas	205

Índice de cuadros

0.1. Unidades fundamentales en el documento	15
0.2. Unidades derivadas en el documento	15
2.1. Espectro electromagnético[36]	32
2.2. Ejemplos de entidades cuantizadas [89]	49
3.1. Estructura, material y dimensiones de las nanopartículas simuladas.	70
3.2. Inventario de nanopartículas de <i>Au</i> disponibles	71
3.3. Inventario de nanopartículas de <i>Ag</i> disponibles	71
4.1. Símbolos presentes en la sección	80
4.2. Dispersión de esferas de <i>Au</i>	82
4.3. Comportamiento radiativo de esferas de <i>Au</i>	84
4.4. Dispersión de esferas de <i>Ag</i> (Dipolo)	86
4.5. Comportamiento radiativo de esferas de <i>Ag</i> (Dipolo)	88
4.6. Dispersión de esferas de <i>Ag</i> (Cuadrupolos)	90
4.7. Comportamiento radiativo de esferas de <i>Ag</i> (Cuadrupolos)	92
4.8. Dispersión de varillas de <i>Au</i>	95
4.9. Comportamiento radiativo de varillas de <i>Au</i>	98
4.10. Dispersión de varillas de <i>Ag</i>	100
4.11. Comportamiento radiativo de varillas de <i>Ag</i>	103
4.12. Dispersión de varillas de <i>Au</i>	106
4.13. Comportamiento radiativo de varillas de <i>Au</i>	109
4.14. Dispersión de varillas rotadas 90° de <i>Ag</i> (Dipolo)	112
4.15. Comportamiento radiativo de varillas rotadas 90° de <i>Ag</i> (Dipolo)	114
4.16. Dispersión de varillas de <i>Ag</i> rotadas 90° (Cuadrupolos)	116
4.17. Comportamiento radiativo de varillas de <i>Ag</i> rotadas 90° (Cuadrupolos)	118
4.18. Dispersión de discos de <i>Ag</i> con espesor de 10nm	121
4.19. Comportamiento radiativo de discos de <i>Ag</i>	123
4.20. Síntesis de resultados simulados pre-experimentales	125
4.21. Dispersión de esferas de <i>Au</i> (Dos interfases)	136
4.22. Comportamiento radiativo de esferas de <i>Au</i> (Dos interfases)	138
4.23. Dispersión de esferas de <i>Ag</i> (Dos interfases)	139
4.24. Comportamiento radiativo de esferas <i>Ag</i> (Dos interfases)	141
4.25. Dispersión de varillas de <i>Au</i> (Dos interfases)	143
4.26. Comportamiento radiativo de varillas de <i>Au</i> (Dos interfases)	144
4.27. Dispersión de varillas de <i>Au</i> rotadas 90° (Dos interfases)	146

4.28. Comportamiento radiativo de varillas de Au rotadas 90° (Dos interfases) .	147
4.29. Dispersión de disco Ag (Dos interfases)	149
4.30. Comportamiento radiativo de disco de Ag (Dos interfases)	150
4.31. Síntesis de resultados de simulaciones post-experimentales	150
4.32. Gráficos al variar la posición de la luz incidente	153
4.33. Mapas de $ \mathbf{E} ^2$ y $ \mathbf{S} $ al desplazar un disco de plata de $80nm$ sobre el eje 'z' .	155
4.34. Gráficas de pruebas en medios distintos al $BiFeO_3$ (I)	157
4.35. Gráficas de pruebas en medios distintos al $BiFeO_3$ (II)	159
4.36. Comportamiento radiativo de sistema con dos esferas de Ag (Dipolo) de 80nm	161
C.1. Composición química de un punto dentro de un cúmulo de nanopartículas .	205

Índice de figuras

2.1. Visualizando el flujo eléctrico[15]	25
2.2. Comportamiento de fuentes de campo magnético [18]	26
2.3. Visualizando la Ley de Inducción con un galvanómetro y bobina conductora [22].	27
2.4. Visualizando la Ley de Snell	30
2.5. Dispersión de luz blanca en un prisma dispersivo[32]	31
2.6. Visualizando los cuatro fenómenos ópticos comunes[41]	34
2.7. Diagrama arbitrario de las bandas electrónicas[46]	35
2.8. Estructuras sólidas[47]	35
2.9. Ejemplo de Redes de Bravais [50]	36
2.10. Estructura de Perovskita para óxidos ABO_3 [52]	36
2.11. Ejemplos de metales	37
2.12. Estructura de la $BiFeO_3$ [57]	38
2.13. Configuración de un cuerpo continuo[61]	39
2.14. Distribución Maxwell-Boltzmann [64]	40
2.15. Teoría cinética visualizada[77]	43
2.16. Electrones en el Modelo de Drude (azules) rebotando en cristales estacionarios (rojos) [79]	44
2.17. Ocupación de estados fundamentales para distintas distribuciones [82]	45
2.18. Visualizando el Principio de Exclusión de Pauli[83]	46
2.19. Curvas producidas por la distribución de Fermi-Dirac [85]	47
2.20. Oscilaciones de plasmas [88]	49
2.21. Visualizando una onda de densidad electrónica propagándose por una interfase metal-dieléctrico (ondas de superficie plasmón-polariton) [104]	52
2.22. Luz incidente sobre una nanopartícula metálica ocasionando la oscilación de electrones libres [105]	53
2.23. Aumento de amplitud cuando la frecuencia se acerca a la frecuencia de resonancia en un oscilador armónico simple amortiguado [108].	53
2.24. Nanopartículas de oro vistas con un microscopio electrónico de barrido [109]	54
2.25. Ejemplo de celda solar cristalina de silicio [112]	55
2.26. Efecto Fotovoltaico[114]	55
2.27. Flujo de Corriente y Electrones en una celda solar [116]	56
2.28. Esquema de un circuito abierto [120].	57
2.29. Cristales con estructura de Perovskita $CH_3NH_3PbX_3$ [126]	58

2.30. Límite de Shockley-Queisser para la eficiencia de una celda solar [128] . . .	58
2.31. Celda solar plasmónica con nanopartículas metálicas [132]	59
3.1. Interfaz de MATLAB [139]	62
3.2. Ejemplo de algunas nanopartículas 3D generadas con el toolbox MNPBEM [141]	63
3.3. Método del Spin Coating[143]	64
3.4. Método de Drop Casting [144]	65
3.5. Esquema simplificado de un Espectrofotómetro UV [147]	66
3.6. UV Probe - Software de Análisis Espectral conectado al Espectrofotómetro UV para caracterización óptica [148]	67
3.7. Interfaz de Reffit [150]	68
3.8. Interfaz de Qtiplot [152]	69
3.9. Modificando el código para las esferas	71
3.10. Sistema Spin-Coater y platos calientes	72
3.11. Solución de $BiFeO_3$	72
3.12. Horno inteligente de MKLab	74
3.13. Muestras de vidrio con capas delgadas de $BiFeO_3$ resultantes sin cinta adhesiva	74
3.14. Soluciones de nanopartículas utilizadas	75
3.15. Espectrofotómetro UV-Visible utilizado	76
4.1. Esfera ubicada sobre muestra con $BiFeO_3$	81
4.2. Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Au.	81
4.3. Superposición de Dispersión Angular para esferas de Au	85
4.4. Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Ag.	86
4.5. Superposición de Dispersión Angular para esferas de Ag (Dipolo)	89
4.6. Superposición de Dispersión Angular para esferas de Ag (Cuadрупolos) . .	93
4.7. Varilla ubicada sobre muestra con $BiFeO_3$	94
4.8. Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Au.	95
4.9. Superposición de Dispersión Angular para varillas de Au	99
4.10. Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Ag.	100
4.11. Superposición de Dispersión Angular para varillas de Ag	104
4.12. Varilla ubicada sobre muestra de $BiFeO_3$	105

4.13. Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas rotadas 90° de Au.	106
4.14. Superposición de Dispersión Angular para varillas de Au rotadas 90°	110
4.15. Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas rotadas de Ag.	111
4.16. Superposición de Dispersión Angular para varillas rotadas 90° de Ag (Dipolo)	115
4.17. Superposición de Dispersión Angular para varillas de Ag rotadas 90° (Cuadrupolos)	119
4.18. Disco ubicado sobre muestra de $BiFeO_3$	120
4.19. Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para discos de Ag.	120
4.20. Superposición de Dispersión Angular para discos de Ag	124
4.21. Primer Sistema Espectrofotómetro UV-Muestra	126
4.22. Resultados de la transmitancia de esferas por el lado frontal	126
4.23. Resultados de la transmitancia de varillas y platos por el lado frontal	127
4.24. Resultados experimentales de la reflectancia de esferas por el lado frontal	127
4.25. Resultados experimentales de la reflectancia de varillas y platos por el lado frontal	128
4.26. Segundo Sistema Espectrofotómetro UV-Muestra	129
4.27. Resultados experimentales de la transmitancia de esferas por el lado trasero.	129
4.28. Resultados experimentales de la transmitancia de varillas y platos por el lado trasero.	130
4.29. Resultados experimentales de la reflectancia de esferas por el lado trasero.	130
4.30. Resultados experimentales de la reflectancia de varillas y platos por el lado trasero.	131
4.31. Superposición de modelo y resultado experimental para la transmitancia y reflectancia del $BiFeO_3$	132
4.32. Índice de Refracción modelado de la $BiFeO_3$	133
4.33. Permittividad modelada de la $BiFeO_3$	134
4.34. Sistema: esfera + $BiFeO_3$ + SiO_2 (Vidrio) + Aire	135
4.35. Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Au (Dos interfases)	135
4.36. Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Ag (Dos interfases)	139
4.37. Sistema: varilla + $BiFeO_3$ + SiO_2 (Vidrio) + Aire	142

4.38. Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Au (Dos interfases)	143
4.39. Sistema: varilla (rotada 90^0) + $BiFeO_3$ + SiO_2 (Vidrio) + Aire	145
4.40. Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Au rotadas 90^0 (Dos interfases)	146
4.41. Sistema: disco + $BiFeO_3$ + SiO_2 (Vidrio) + Aire	148
4.42. Sección Eficaz de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para disco de Ag (Dos interfases)	149
4.43. Superposiciones de disco de diámetro de $80nm$ a distintas distancias de la muestra	154
4.44. Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para sistema con dos esferas de Ag de $80nm$ sobre una muestra de $BiFeO_3$	160
4.45. Superposición de Dispersión Angular para dos esferas de $80nm$ a diferentes distancias entre si	162
A.1. Secciones Eficaces de Absorción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Au.	186
A.2. Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Au.	187
A.3. Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Au.	187
A.4. Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Ag.	188
A.5. Secciones Eficaces de Absorción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Au.	189
A.6. Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Au.	189
A.7. Secciones Eficaces de Absorción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Ag.	190
A.8. Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Ag.	190
A.9. Secciones Eficaces de Absorción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para discos de Ag.	191
A.10. Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para discos de Ag.	191
A.11. Secciones Eficaces de Absorción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Au - II	192

A.12. Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Au - II	192
A.13. Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Ag - II	193
A.14. Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Ag - II	193
A.15. Secciones Eficaces de Absorción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Au - II	194
A.16. Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Au - II	194
A.17. Secciones Eficaces de Absorción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para discos de Ag - II	195
A.18. Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para discos de Ag - II	196
A.19. Secciones Eficaces de Absorción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas aglomeradas de plata de $80nm$	197
A.20. Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas aglomeradas de plata de $80nm$	197
B.1. Químicos utilizados en la preparación de $BiFeO_3$	198
B.2. Rotoevaporadora utilizada	199
C.1. Nanopartículas desarrolladas por NanoComposix	199
C.2. Varillas con longitud de $40nm$ y espesor de $10nm$ desarrolladas por SigmaAldrich	200
C.3. Captura de nanopartículas esféricas de plata y oro, respectivamente, con distintos diámetros por Damián Montero	201
C.4. Capturas de nanoesferas de plata de aproximadamente $31nm$	202
C.5. Capturas de nanoesferas de oro de aproximadamente $63nm$	203
C.6. Captura química de un punto en la muestra con nanoesferas de plata de $31nm$	204
C.7. Transiciones energéticas halladas en la muestra	205
D.1. Muestras preparadas por el colega	206
D.2. Absorbancia normalizada obtenida por el colega	206

Nomenclatura: Unidades

Se utilizarán las unidades del Sistema Internacional.

Unidad	Naturaleza	Definición
m	longitud	metro
kg	masa	kilogramo
s	tiempo	Segundo
A	corriente eléctrica	Ampère
K	temperatura	Kelvin

Cuadro 0.1: Unidades fundamentales en el documento

Unidad	Naturaleza	Definición	Equivalente Fundamental
N	Fuerza	Newton	$kg \cdot m \cdot s^{-2}$
C	Carga Eléctrica	Coulomb	$A \cdot s$
V	Voltaje	Volt	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
T	Inducción Magnética	Tesla	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
rad^*	Ángulo	radián	X
F	Capacitancia	faradio	$kg^{-1} \cdot m^{-2} \cdot s^4 \cdot A^2$
Wb	Flujo Magnético	Weber	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
Hz	Frecuencia	Hertz	s^{-1}
W	Potencia	Watts	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3}$
J	Energía	Joules	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$
Å	Longitud	Armstrong	$10^{-10}m$
eV	Energía Cinética	Electrón-volt	$1,602 \times 10^{-19} kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$

Cuadro 0.2: Unidades derivadas en el documento

-> El radian es una unidad especial que no se deriva directamente de las unidades fundamentales.

-> Las unidades de las magnitudes físicas se expresarán entre corchetes a lo largo del trabajo: [U].

Resumen

Se planteó el objetivo de estudiar las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas sobre sustratos de vidrio con capas delgadas de $BiFeO_3$ y ver como se puede mejorar la captura de luz por parte del sistema para futuras aplicaciones en celdas solares. Para ello se llevaron a cabo simulaciones con nanopartículas de distintas geometrías y dimensiones utilizando un toolkit de MATLAB denominado MNPBEM (Metallic Nanoparticle Boundary Element Method). Adicionalmente se prepararon muestras de vidrio- $BiFeO_3$ con nanopartículas en el laboratorio por medio del método de drop casting a las cuales se les hizo un análisis espectral. Eventualmente, se concluyó que las partículas de plata y con geometría esférica presentan un alto potencial para el objetivo planteado. Paralelamente, se pudo observar como las nanopartículas alteran las propiedades ópticas de la muestra por medio de espectroscopia ultravioleta-visible. Se recomienda repetir y mejorar la experiencia utilizando el método de spin coating para la colocación de nanopartículas sobre los sustratos, además de expandir las simulaciones aplicando más interfaces y variando distintos parámetros como el ángulo de incidencia de la luz con respecto a la muestra.

Abstract

The main goal of this undergraduate thesis project was to study the optical properties of metallic nanoparticles over substrates of glass with thin layers of $BiFeO_3$ and to see how we can improve the trapping of light on such a system for future applications to solar cells research. In order to pursue this endeavor, multiple simulations of metallic nanoparticles of different materials and geometries were made by using a MATLAB toolkit called MNPBEM (Metallic Nanoparticle Boundary Element Method). Additionally, multiple samples of $BiFeO_3$ with nanoparticles were prepared in the laboratory via the drop casting method which were later subject to a spectral analysis with a UV spectrophotometer. Eventually, it was concluded that silver nanoparticles with a spherical geometry show the highest promise of all the candidate materials for the objective of trapping solar energy. Parallel to the previous finding, we observed how nanoparticles altered the optical properties of a $BiFeO_3$ -glass sample via UV spectrophotometry. It is recommended to any interested researcher to repeat and improve the experience by using the spin coating method to deposit the nanoparticles into the substrates, apart from expanding the simulations by applying more interfaces and varying parameters such as the angle of incidence of the light with respect to the sample.

CAPITULO I:
INTRODUCCIÓN

1. Introducción

1.1. Antecedentes

A finales del año 1956, en el congreso de la Sociedad Americana de Física realizada en el Instituto de Tecnología de California (Caltech), Richard Feynman impartió su conferencia bajo el título “Hay mucho espacio en el fondo”, donde invitó a los oyentes a adentrarse en un nuevo campo de la Física [1]. Este hecho es históricamente descrito como el inicio de la **Nanociencia** y **Nanotecnología**, además ha abierto un amplio campo de investigación científica y desarrollo de aplicaciones tecnológicas en los últimos años.

Dentro de estas áreas de estudio se puede destacar la **nano-óptica** o **nano-fotónica**, estudio del comportamiento de la luz en la escala nanométrica, así como su interacción con nanoobjetos, de este campo se ha podido observar sorprendentes fenómenos ópticos y electromagnéticos. En particular, se ha observado que a frecuencias particulares, denominadas frecuencias de resonancia, ocurren excitaciones en la superficie de nanopartículas metálicas: oscilaciones que surgen del movimiento de electrones libres en la superficie de las nanopartículas. A estas excitaciones se les conoce como plasmones de superficie.

Una de las ramas de la nano-óptica, dentro de la cual se desarrollará esta investigación, es conocida como la **Plasmónica**, área de estudio muy prometedora por sus aplicaciones en diversos campos del conocimiento, los cuales están siendo explorados alrededor del mundo, colocando así a la plasmónica como área de estudio emergente. La plasmónica se centra en el estudio de los “**plasmones**”, estos son cuasipartículas producto de la cuantización de las oscilaciones de plasmas [2].

El fenómeno de **resonancia de plasmones** de superficie domina las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas y su frecuencia de resonancia depende del tipo de metal, del tamaño y geometría de la nanopartícula, así como también del medio en el que están inmersas. Estas características han permitido sintonizar la frecuencia de resonancia de los plasmones de superficie a diferentes energías, lo cual ha permitido utilizar las nanopartículas metálicas en diferentes aplicaciones tecnológicas tales como: celdas solares [3, 4], biosensores [5], agricultura [6], dispersión Raman de superficie amplificada [7], terapia para el tratamiento del cáncer [8], fotocatalisis [9], tecnología de la información [10], entre otras. Recientemente se ha utilizado los plasmones de superficie para hacerle batalla a la pandemia COVID-19 [11, 12].

En las aplicaciones en celdas solares, las nanopartículas metálicas han mostrado especial relevancia debido a las propiedades de absorción y dispersión a longitudes de onda en el visible e infrarrojo cercano [3]. La capacidad de sintonizar estos fenómenos de luz a longitudes de onda específicas permite acoplar la dispersión y absorción de la luz de las nanopartículas a la longitud de onda de absorción de la celda solar y de esta manera aumentar la eficiencia.

1.2. Problema a Estudiar

En este trabajo se plantea simular y depositar nanopartículas metálicas de oro y plata, de diferentes formas y tamaño, sobre capas delgadas de Perovskita ($BiFeO_3$) colocadas sobre sustratos de vidrio. Se busca conocer las propiedades antireflectantes de las nanopartículas y la distribución de luz alrededor y dentro de las muestras, las cual se utilizarán a futuro como base para construir celdas solares alternativas a las de silicio convencional.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivos Generales

Explorar las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas de plata y oro de diferentes formas y tamaños sobre capas delgadas de Perovskita ($BiFeO_3$) mediante simulaciones numéricas BEM (Método de Elementos de Frontera) y experimentalmente a través de Espectrofotometría UV-visible para futuras aplicaciones en la investigación de celdas solares plasmónicas.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Analizar a través de simulaciones numéricas BEM, mediante el programa MATLAB y el toolbox MNPBEM, el comportamiento óptico de nanoesferas, nanorods, nanoplates (discos y triángulos) de oro y plata sobre capas delgadas de Perovskita ($BiFeO_3$), haciendo variaciones de tamaño de las nanopartículas.
- Depositar las nanopartículas sobre Perovskita ($BiFeO_3$) por el método de drop-casting.
- Caracterizar las muestras a través de espectrofotometría UV-Visible para conocer la transmitancia y reflectancia de la luz, así como las propiedades de la $BiFeO_3$.
- Comparar las simulaciones numéricas con los resultados experimentales.

1.4. Alcance del Trabajo

Este trabajo se centra en una configuración donde las nanopartículas se colocan sobre la superficie de la celda solar. Bajo esta configuración se pretende obtener un efecto anti-reflector para mantener la luz por más tiempo dentro de la celda solar. La deposición de las nanopartículas se realizará bajo la técnica de drop-casting. Otro tipo de configuraciones, como colocar la partícula dentro de la celda solar, queda fuera del alcance de la tesis por requerir métodos más complejos de deposición.

1.5. Justificación

En los últimos años, las nanopartículas metálicas han sido objeto de estudio, debido a sus propiedades únicas de absorción y dispersión de la luz en el rango visible e infrarrojo cercano y ha generado un gran interés en la comunidad científica para un amplio rango de aplicaciones ópticas y fotónicas. La aplicación a explorar en este trabajo de tesis es en eficiencia energética en celdas solares emergentes.

Una celda solar permite la conversión de la energía proveniente del sol (la cual es una energía renovable) en energía eléctrica. Estas celdas son en su mayoría basadas en Silicio monocristalino o policristalino, las cuales han logrado las más altas eficiencias. La problemática de estas celdas solares basadas en silicio es el alto costo de su fabricación, lo cual no las hace muy factibles.

Diferentes alternativas emergentes han sido propuestas como es el caso de las celdas solares orgánicas o a base de Perovskitas. En este caso el material activo es remplazado por un semiconductor de tipo orgánico o de tipo Perovskita. Estas celdas han cobrado un gran interés en la comunidad científica debido a sus múltiples ventajas, como es su bajo costo de fabricación, peso ligero y buena flexibilidad mecánica. Sin embargo, uno de los inconvenientes de estas celdas solares es su baja eficiencia energética comparada a la del Silicio. Una de las alternativas más recientes para mejorar la eficiencia de estas celdas solares emergentes es la introducción de nanopartículas metálicas dentro o sobre la celda solar (celda solar plasmónica) [3]. Con el uso de las nanopartículas metálicas, la radiación electromagnética puede ser absorbida de manera más eficiente en el semiconductor orgánico o en la Perovskita.

Las celdas solares plasmónicas han mostrado un aumento de la eficiencia, sin embargo, queda mucho trabajo por desarrollar para optimizar estas celdas. Panamá está en el desarrollo de energías renovables por lo que este proyecto de tesis contribuirá a la generación de conocimiento básico en este tema.

1.6. Estructura de la Tesis

Capítulo 2: Marco Teórico.

Se discuten los fundamentos teóricos necesarios para comprender el trabajo realizado.

La sección comienza discutiendo las leyes de Maxwell que representan la base de las ondas electromagnéticas y propiedades ópticas encontradas en el documento. A continuación se describen las propiedades ópticas de los materiales tales como transmisividad, reflectividad y absorbanza. Luego se discuten las propiedades de los metales, haciendo un hincapié particular al $BiFeO_3$, los cristales y la estructura Perovskita. Posteriormente se le da un vistazo a la teoría de los plasmas y algunos modelos atómicos que resultan ser la base para estudiar el concepto de los plasmones. Finalizamos el capítulo introduciendo a las celdas solares y como los plasmones pueden jugar un papel significativo en el desarrollo de las mismas.

Capítulo 3: Etapa Experimental.

En esta sección se explica los fundamentos detrás de las técnicas experimentales aplicadas durante la investigación, se discuten metodologías como el spin coating, el drop casting y algunos software utilizados durante la experiencia.

Posteriormente se detalla el procedimiento seguido durante el trabajo: comenzando por simulaciones con MATLAB y el toolkit MNPBEM, pasando por las pruebas experimentales y cerrando con simulaciones más avanzadas que fueron desarrolladas posterior a la experimentación.

Capítulo 4: Resultados y Discusión.

En este capítulo se plasmaron todos los resultados obtenidos durante la experiencia y observaciones inferidas de los mismos.

Primeramente se discuten las simulaciones con nanopartículas realizadas utilizando una sola interfase. Luego, se detallan los gráficos y resultados obtenidos al hacer las pruebas en el laboratorio con muestras de $BiFeO_3$ y nanopartículas metálicas de oro y plata. Consecuentemente se realizaron simulaciones con dos interfases utilizando las dimensiones y geometría de las nanopartículas disponibles en el laboratorio, esto con el objetivo de complementar los resultados obtenidos con los datos computacionales. Finalmente, se cierra el capítulo detallando los resultados de algunas simulaciones especiales que se llevaron a cabo con el objetivo de estudiar propiedades complementarias del sistema $BiFeO_3$ -nanopartículas.

Capítulo 5: Conclusiones.

Se detallan los hallazgos y perspectivas futuras más importantes del trabajo, tomando en consideración las simulaciones y las pruebas experimentales llevadas a cabo en el laboratorio. El documento finaliza detallando algunas limitaciones significantes que fueron encontradas durante la experiencia y comentando algunos puntos con la finalidad de mejorar el trabajo, si en un futuro desea repetirse.

Anexos.

En esta sección complementaria se plasmaron gráficos adicionales obtenidos durante el desarrollo de las simulaciones, en particular, curvas de absorción y extinción en función de la longitud de onda incidente sobre las nanopartículas.

Adicionalmente, se describe el procedimiento seguido para preparar la solución de $BiFeO_3$ que fue llevada a cabo previo al inicio de este trabajo por otro equipo de científicos.

Finalmente, se muestran visualmente algunas nanopartículas que fueron observadas en un laboratorio local con ayuda de un microscopio electrónico.

CAPITULO II:
MARCO TEÓRICO

2. Marco Teórico

2.1. Las Leyes de Maxwell

Para entender las bases de este trabajo es necesario abordar las **ecuaciones de Maxwell** puesto que son estas las que establecen los fundamentos del electromagnetismo y la óptica [13], campos sobre los cuales se construyó este trabajo.

Estas ecuaciones se pueden expresar de manera integral o diferencial y se explican en los siguientes apartados.

2.1.1. Ley de Gauss

La Ley de Gauss se construye sobre el concepto de **flujo eléctrico**, Φ_E : magnitud definida como el producto escalar del campo eléctrico, \mathbf{E} [Vm], con la componente del área perpendicular al campo eléctrico, \mathbf{A} [m^2] [14].

Para un área plana infinitesimal en particular, el modelo matemático de flujo esta dado:

$$d\Phi_E \equiv \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A}_\perp \quad (2.1)$$

Para una superficie irregular arbitraria, podemos aplicar una integral de superficie que abarque todo el área:

$$\Phi_E = \iint_S \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A}_\perp \quad (2.2)$$

Por la definición de un producto escalar, la ec. 2.2 se puede expresar como:

$$\Phi_E = \iint_S E \cos(\theta) dA \quad (2.3)$$

donde $\theta[rad]$ es el ángulo entre el campo eléctrico y el área de la superficie.

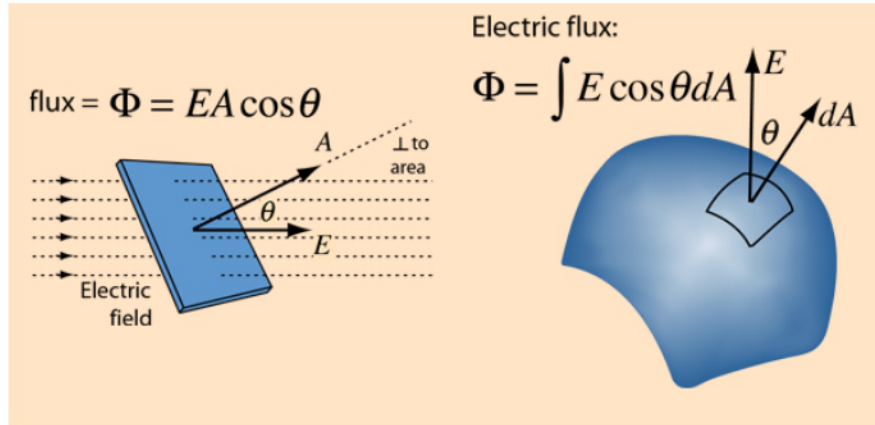


Figura 2.1: Visualizando el flujo eléctrico[15]

Habiendo definido el concepto de flujo, podemos plantear la **Ley de Gauss**. Esta ley nos dice que el flujo neto del campo eléctrico, Φ_E , saliendo de toda superficie cerrada es proporcional a la carga total encerrada, Q [C], dentro de la superficie, A [16].

A) En su forma integral,

$$\Phi_E \propto Q$$

$$\oiint_S \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A} = \frac{Q}{\epsilon_0} \quad (2.4)$$

donde $\epsilon_0 \approx 8,85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ es la **constante de permitividad eléctrica** en el vacío. La ecuación 2.4 es útil para medir la carga encerrada por una superficie cerrada. Nótese que en general, la permitividad eléctrica (o **función dieléctrica**) en un material se denota por ϵ [Fm^{-1}].

B) En su forma diferencial:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.5)$$

donde $\rho \equiv \frac{dQ}{dV}$ [Cm^{-3}] es la densidad de carga volumétrica. Esta forma de la ley resulta conveniente para determinar la densidad de carga de una fuente de campo eléctrico.

2.1.2. Ley de Gauss para el Magnetismo

Esta ley establece que el flujo magnético, Φ_B [Wb], a través de toda superficie cerrada es nulo [17].

$$\oiint_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A} = 0 \quad (2.6)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.7)$$

donde \mathbf{B} [T] es el flujo de campo magnético.

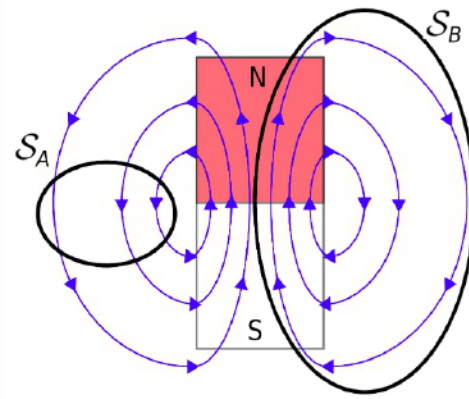


Figura 2.2: Comportamiento de fuentes de campo magnético [18]

Esto implica que no parecen existir monopolos magnéticos, ya que de lo contrario la integral en la ecuación 2.6 tendría que tener un valor particular distinto de cero [19].

2.1.3. Ley de Inducción de Faraday

La integral del línea del campo eléctrico alrededor de un circuito cerrado es equivalente al negativo de la razón de cambio del flujo magnético a través del área encerrada por dicho circuito [20].

$$\oint_C \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = -\frac{d\Phi_B}{dt} \quad (2.8)$$

Y la expresión 2.8 se puede expresar en su forma diferencial como:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.9)$$

Físicamente, la integral de línea corresponde a la fuerza electromotriz (o fuente de voltaje) que se genera en el circuito [21].

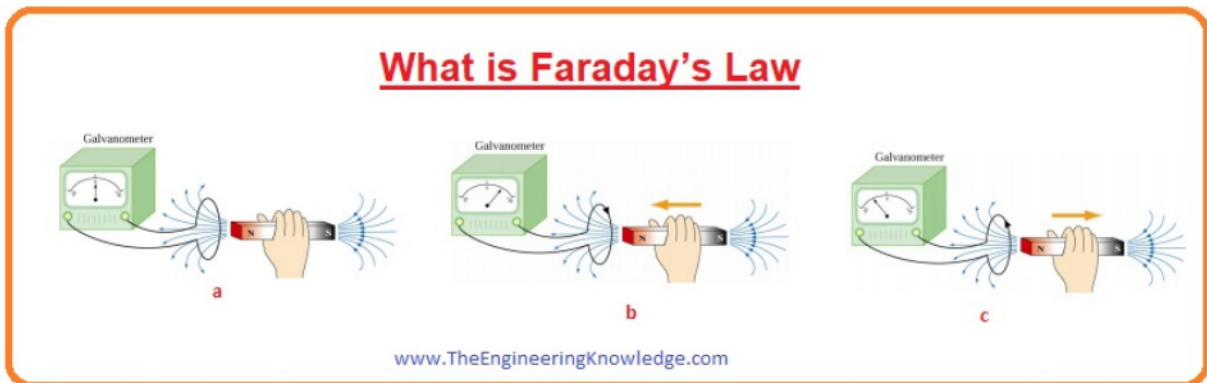


Figura 2.3: Visualizando la Ley de Inducción con un galvanómetro y bobina conductora [22].

Dicho de otra forma, esta ley describe como un campo magnético variable induce un voltaje en un circuito cerrado.

2.1.4. Ley de Ampère-Maxwell

El campo magnético se puede generar como producto de una corriente eléctrica (representado por el primer término de la expresión a la derecha en las ec. 2.10 y 2.11) o por un campo eléctrico variable (expresado por el segundo término de la expresión a la derecha también en las ec. 2.10 y 2.11, también llamado corriente de desplazamiento): [23]

$$\oint_C \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \iint_S (\mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}) \cdot d\mathbf{S} \quad (2.10)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.11)$$

donde $\mathbf{J} \equiv \rho \mathbf{v}$ [Am^2] es la densidad de corriente pasando por un área de un circuito con una velocidad \mathbf{v} , y $\mu_0 \approx 4\pi \times 10^{-7} NA^{-2}$ es la constante de *permeabilidad magnética* en el vacío.

2.1.5. Ecuaciones de Maxwell en la materia

Nos interesa estudiar las propiedades ópticas dentro de un material, es por ello que es conveniente conocer la forma generalizada que toman las ecuaciones 2.5, 2.7, 2.9 y 2.11 dentro de los materiales. A continuación se listan las ecuaciones que experimentan cambios para medios materiales: [24]

1. *Ley de Gauss para la Electricidad.*

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (2.12)$$

Donde $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ [Cm^{-2}] se denomina el **desplazamiento eléctrico** y es una generalización del campo eléctrico para los materiales que toma en cuenta tanto las cargas libres como las cargas intrínsecas (ligadas) de un material, ε_0 es la permitividad eléctrica del vacío, y $\mathbf{P} = \frac{d\mathbf{p}}{dV}$ [Cm^{-2}] se denomina la **densidad de polarización** y expresa la densidad de los momentos dipolos eléctricos, \mathbf{p} , ya sea permanentes o inducidos dentro de un material.

2. *Ley de Ampère-Maxwell.*

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.13)$$

donde $\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M}$ [Am^{-1}] se denomina la **intensidad del campo magnético** y a diferencia del vector de inducción magnética, \mathbf{B} , toma en cuenta la magnetización, \mathbf{M} , de un material en cada uno de sus puntos.

Las ecuaciones de Maxwell revolucionaron nuestro conocimiento del electromagnetismo y, en conjunto con la **Fuerza de Lorentz** [25], \mathbf{F} [N]:

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (2.14)$$

La cual describe como los campos eléctricos y magnéticos actúan en conjunto sobre una carga, nos proveen una base teórica para la teoría electromagnética, la óptica clásica y los circuitos eléctricos así como todas las aplicaciones y tecnologías contemporáneas basadas en estos campos, dentro de las cuales destaca este trabajo.

2.2. Propiedades Ópticas de los Materiales

2.2.1. Índice de refracción

El **coeficiente de refracción** indica la tendencia de la luz a refractarse dentro de un material, concretamente, es una razón que nos dice como se reduce la rapidez de la luz dentro de un material [26]. Se define como:

$$n \equiv \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \quad (2.15)$$

de donde $c \approx 3 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$ es la **rapidez de la luz en el vacío**, $v [\text{ms}^{-1}]$ corresponde a la **velocidad de fase** de la luz en el medio, ϵ_0 es la **permitividad del vacío**, μ_0 es la **permeabilidad del vacío**, ϵ es la **permitividad de un material** y μ es la **permeabilidad de un material**.

Es importante destacar que $n \in \mathbb{C}$ y en el caso de los metales, la componente imaginaria, que está relacionada a la absorción del material, juega un rol significativo en el comportamiento óptico del mismo.

Para el caso del vidrio, $n = 1,5$, esto implica que la luz viaja 1,5 veces más lento en el vidrio en contraste con el vacío.

Paralelamente, la velocidad de fase [27] es la razón con que una onda se propaga por un medio y está definida por:

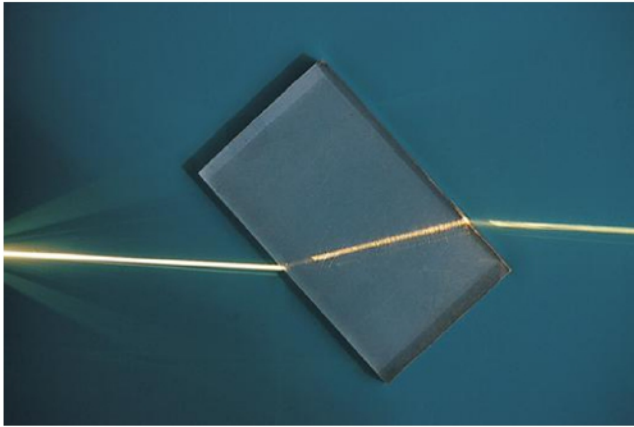
$$v \equiv \frac{\lambda}{T} \quad (2.16)$$

donde $\lambda [m]$ se refiere a la longitud de onda de la onda y $T [s]$ se refiere al periodo de la onda.

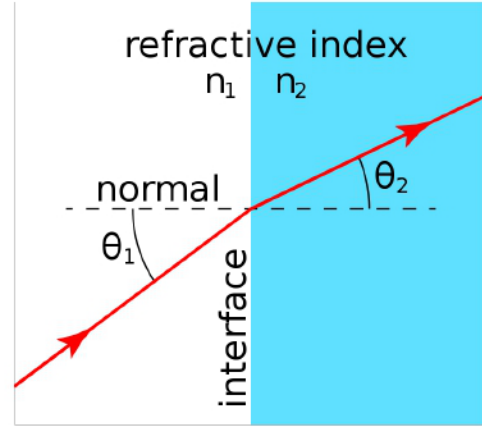
El coeficiente de refracción de un material también nos permite conocer que tanto se curva o «refracta» la luz al entrar por dicho material, esto se modela a través de la famosa **Ley (de Refracción) de Snell** [28]:

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2) \quad (2.17)$$

donde n_1 es el índice de refracción del medio incidente, n_2 es el índice de refracción del medio por el que se refracta la luz, θ_1 es el ángulo con que incide el rayo de luz entrante sobre la interfase entre los dos medios, y θ_2 es el ángulo con que sale la luz después de incidir contra la interfase.



(a) Esquema visual[29]



(b) Refracción de la Luz[30]

Figura 2.4: Visualizando la Ley de Snell

2.2.2. Dispersión Refractiva y Energía Electromagnética

El fenómeno de **dispersión refractiva** consiste en la dependencia de la velocidad de fase de la luz, v , de una onda electromagnética, con otro parámetro tal como la frecuencia óptica, f [Hz], o longitud de onda, λ , dentro de un medio [31].

Recordemos que para una onda:

$$\lambda \propto \frac{1}{f}$$

$$\lambda = \frac{c}{f} \tag{2.18}$$

Una interpretación física que puede resultar más sencilla de comprender es que la dispersión óptica de la luz no es más que la refracción de la luz blanca incidente sobre un medio, mostrando los colores constituyentes del haz incidente.

Un ejemplo que ilustra esto es un prisma dispersivo. Si tomamos un haz de luz blanca y lo direccionamos hacia el prisma, observaremos que las longitudes de onda más cortas (cerca del color violeta) se desviarán más que aquellas longitudes de onda largas (cerca del color rojo).

El resultado es un **espectro** de colores saliendo del prisma, demostrando la descomposición de la luz blanca.

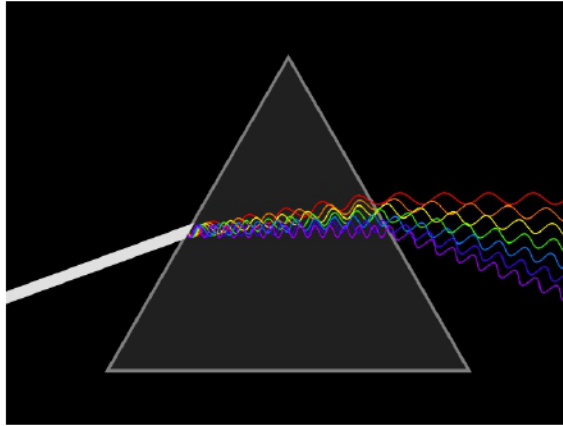


Figura 2.5: Dispersión de luz blanca en un prisma dispersivo[32]

La dispersión es muy importante al momento de estudiar **espectroscopia** [33], que es una técnica en donde estudiamos distintas propiedades de la radiación electromagnética que emiten, o absorben los cuerpos bajo ciertas condiciones y que se llegará a utilizar dentro de las técnicas experimentales.

La dispersión no solo está limitada a la luz (ondas electromagnéticas), sino que le puede ocurrir a cualquier tipo de onda en cualquier material.

Por ejemplo, ondas sonoras en la atmósfera y ondas gravitatorias en el vacío. En tal caso hablamos de la separación de ondas (arbitrarias) de distinta frecuencia al atravesar un material.

Pasando al concepto de energía electromagnético, se hace necesario introducir el **vector de Poynting**, \mathbf{S} [Wm^{-2}], este vector es importante puesto que nos brinda la dirección de flujo energético de un campo electromagnético [34]. Definimos este vector como:

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H} \quad (2.19)$$

donde \mathbf{E} no es más que el campo eléctrico y \mathbf{H} es el vector auxiliar de campo magnético [35].

El promedio de la magnitud de \mathbf{S} , $\langle \mathbf{S} \rangle$, nos brinda la intensidad con que la energía electromagnética fluye perpendicular a la dirección de propagación de la onda electromagnética en cuestión.

Adicionalmente, debemos estar atentos de los rangos en los que se encuentra cada tipo de radiación dentro del espectro electromagnético:

Nombre	Longitud de Onda	Frecuencia	Energía Fotónica
Rayos gamma	$< 0,01nm$	$> 30EHz$	$> 124keV$
Rayos X	$0,01nm - 10nm$	$30PHz - 30EHz$	$124keV$
Ultravioleta	$10nm - 400nm$	$750THz - 30PHz$	$124keV - 3,3eV$
Visible	$400nm - 700nm$	$430THz - 750THz$	$3,3eV - 1,7eV$
Infrarrojo	$700nm - 1mm$	$300GHz - 430THz$	$1,7eV - 1,24meV$
Microondas	$1mm - 1m$	$300MHZ - 300GHz$	$1,24meV - 1,24\mu eV$
Radio	$> 1m$	$< 300MHZ$	$< 1,24\mu eV$

Cuadro 2.1: Espectro electromagnético[36]

2.2.3. Transmitancia

El fenómeno de **transmisión** se refiere al paso de radiación electromagnética a través de un medio, este fenómeno está complementado matemáticamente por la **transmitancia**, T , la cual es una magnitud física que describe cuanta energía pasa a través de un cuerpo por unidad de tiempo [37].

En un contexto óptico, es la fracción de luz incidente, dada una longitud de onda específica, que logra pasar a través de una muestra:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.20)$$

donde T es la transmitancia óptica, I_0 [Wm^{-2}] es la intensidad del rayo incidente y I [Wm^{-2}] es la intensidad de la luz que sale de la muestra.

Cabe notar que la transmitancia es una cantidad adimensional y suele expresarse en términos de porcentaje, es decir,

$$T_{\%} = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \%$$

Adicionalmente, expresamos la **intensidad luminosa** [38], en el vacío como:

$$I = \frac{c\varepsilon_0}{2} |E_0|^2 \quad (2.21)$$

Es decir que la intensidad luminosa es proporcional al cuadrado de la magnitud del campo eléctrico,

$$I \propto |\mathbf{E}_0|^2$$

2.2.4. Absorbancia

La **absorción** no es más que la captura de radiación electromagnética por un material y consiste en la transformación de energía radiante en otro tipo de energía (usualmente calor) al entrar en contacto con un material. Matemáticamente podemos cuantificar este fenómeno a través de la **absorbancia**, A , la cual se define a partir de la transmitancia como:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T) \quad (2.22)$$

siguiendo la mismas definiciones que la sección anterior [39].

Cabe destacar que la absorbancia no está limitada exclusivamente a medir la absorción sino que también puede medir la **atenuación** (pérdida de potencia lumínica al pasar por un medio) de la luz transmitida producto no solo de la absorción, sino también de reflexión, dispersión, etc.

2.2.5. Reflectividad

La **reflexión** consiste en el rebote (reflejo) de radiación electromagnética ya sea en la interfase entre dos medios o en el interior de un medio.

Matemáticamente, se cuantifica por medio de la **reflectividad** que es la fracción de energía radiante que se refleja de una superficie [40]. Existen diversas maneras de definir la reflectancia dependiendo de como organicemos el sistema, pero la definición más común es en términos de la **reflectividad espectral hemisférica**:

$$\rho(\lambda) = \frac{G_{ref}(\lambda)}{G_{inc}(\lambda)} \quad (2.23)$$

donde $G_{ref}(\lambda)$ [Wm^{-2}] es la intensidad espectral reflejada por una superficie, mientras que $G_{inc}(\lambda)$ [Wm^{-2}] es la intensidad espectral incidente en una superficie.

Esta definición establece la reflectividad como un promedio de la energía radiante reflejada a partir de un hemisferio.

Experimentalmente se puede medir la reflectancia difusa y la reflectancia especular. Esta última es la utilizada en este trabajo.

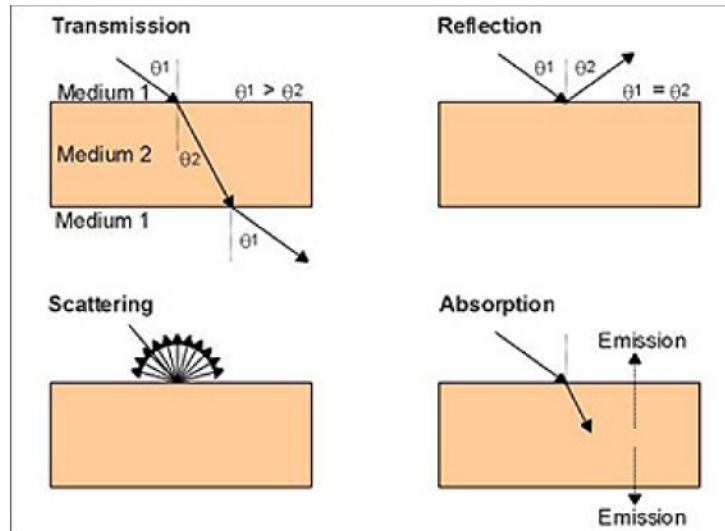


Figura 2.6: Visualizando los cuatro fenómenos ópticos comunes[41]

2.3. Materiales Metálicos

2.3.1. Conceptos del Estado Sólido.

Al hablar de los materiales es necesario entrar en jerga de ciencia de materiales y estado sólido. A continuación discutiremos algunos conceptos que servirán de puente para comprender los fundamentos de los metales.

Primeramente debemos comprender que es un **sólido**. Este no es más que un material cuyas moléculas están fuertemente entrelazadas, agrupadas, y con un bajo nivel de energía cinética entre sí. Los sólidos se caracterizan por ser rígidos, resistentes a fuerzas externas y no pueden ser comprimidos a menos que se ejerza una presión lo suficientemente grande sobre los mismos [42].

En un sentido amplio, tenemos el denominado **Nivel de Fermi**, E_F [eV], el cual es la diferencia energética entre los estados más altos y bajos ocupados en un sistema cuántico de fermiones no interactuantes cuando la temperatura es el cero absoluto [43]. En el contexto del estado sólido, podemos interpretar el Nivel de Fermi como aquel nivel de energía hipotético de un electrón tal que en equilibrio termodinámico dicho nivel tenga un 50 % de probabilidad de encontrarse ocupado en un instante arbitrario.

Dentro de los sólidos, existen la denominada **estructura electrónica de bandas**, que se utiliza para modelar los niveles energéticos que un electrón puede o no tener dentro de un sólido [44].

Aquellas bandas (niveles) que se encuentran más cerca del nivel de Fermi se les denomina **banda de valencia** (ubicada debajo de E_F) y **banda de conducción** (ubicada

sobre E_F), en los metales, éstas determinan la conductividad eléctrica de un sólido [45].

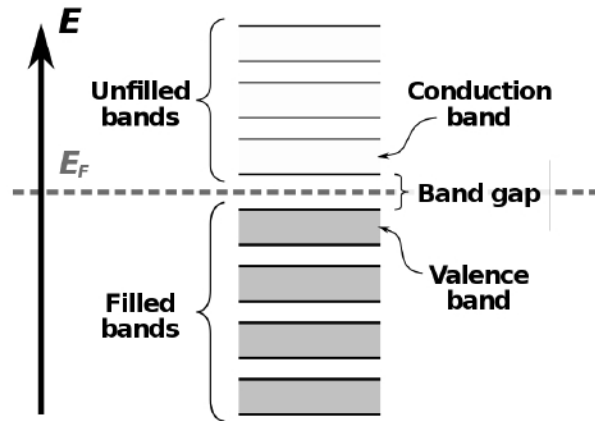


Figura 2.7: Diagrama arbitrario de las bandas electrónicas[46]

Obsérvese que las bandas anteriormente mencionadas pueden estar separadas por una **banda prohibida**, en este rango energético no pueden existir estados electrónicos producto de la cuantización de la energía a esta escala.

La banda prohibida nos ayuda a determinar que tan conductivo, semiconductor o aislante es un material y, describe la energía necesaria para pasar un electrón de valencia (electrón en la capa externa de un átomo y ligado al mismo) a un estado de electrón conductivo (banda de conducción), el cual tiene libertad de moverse a través del sólido.

2.3.2. Cristales y Estructura de Perovskita

Los sólidos pueden tener una estructura amorfa o cristalina.

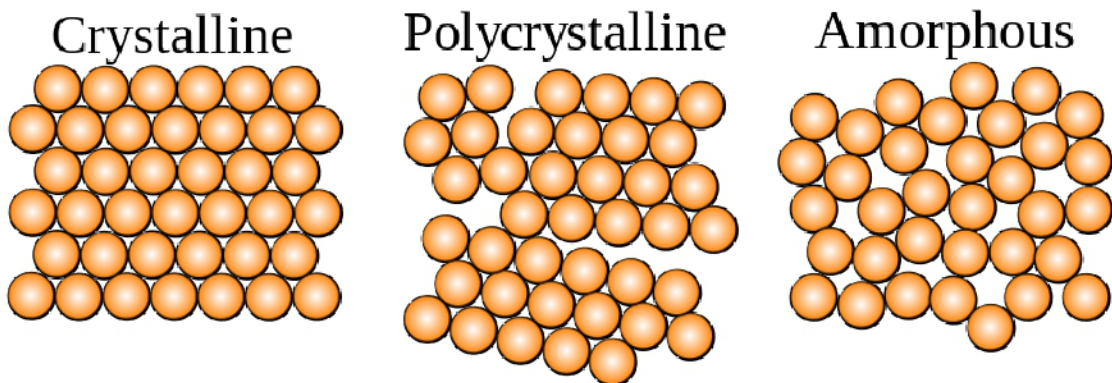


Figura 2.8: Estructuras sólidas[47]

Los sólidos amorfos como el nombre lo indica son aquellos que presentan una estructura molecular irregular, mientras que los **cristales** [48] presentan una estructura altamente

ordenada y simétrica a nivel microscópico, formando una red isotrópica denominada **Red de Bravais** [49].

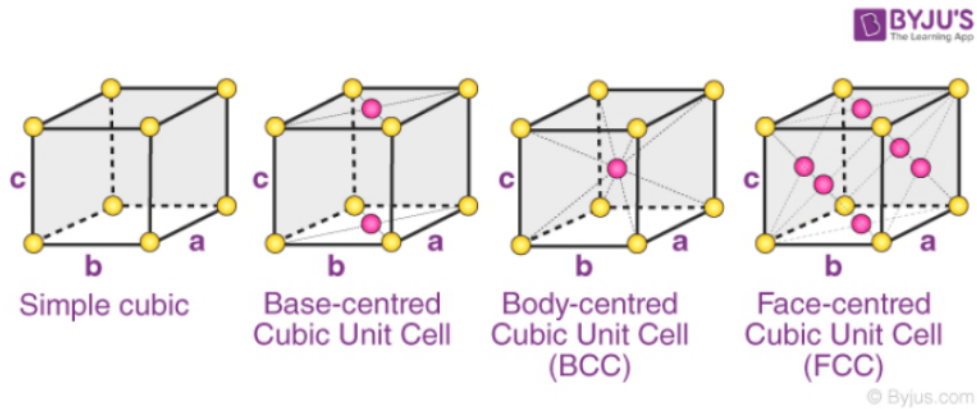


Figura 2.9: Ejemplo de Redes de Bravais [50]

Dentro de las estructuras cristalinas existe una en particular denominada **Perovskita**. Este nombre se le da a cualquier material cristalino que comparta una estructura del mismo tipo que el $CaTiO_3$ [51].

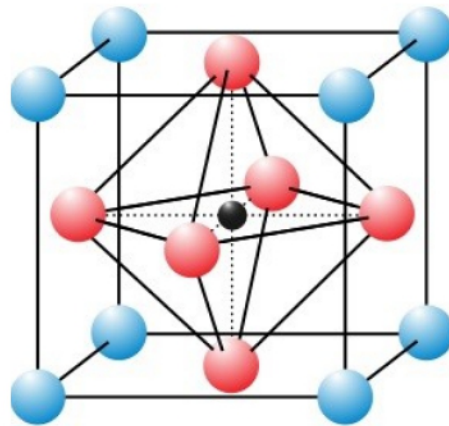


Figura 2.10: Estructura de Perovskita para óxidos ABO_3 [52]

Estos materiales son reconocidos por tener varias propiedades que pueden ser explotadas en el mundo real, entre ellos:

1. Una magnetorresistencia muy alta: cambios considerables en la resistencia del material frente a campos magnéticos,
2. Ferroelectricidad: reversión de polarización eléctrica a partir de un campo eléctrico externo,
3. Superconductividad: habilidad para conducir corriente eléctrica sin resistencia ni pérdida de energía,

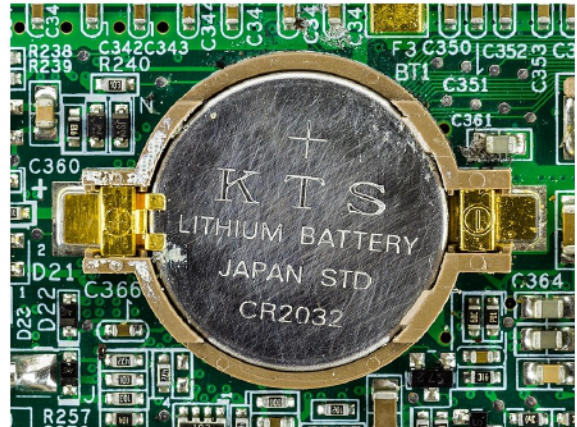
4. Alto poder térmico: Alta liberación de energía en reacciones químicas, etc.

2.3.3. Propiedades Generales

Definimos un **metal** [53] como todo material en donde la banda de valencia y la banda de conducción se entrecruzan, este hecho provoca que los metales sean altamente conductivos tanto de calor como de electricidad y le brinda un aspecto brillante (en ocasiones) a los mismos producto de la reflexión de la luz sobre su superficie.



(a) Espadas de bronce[54]



(b) Batería de litio [55]

Figura 2.11: Ejemplos de metales

Algunas propiedades que vale la pena mencionar son

1. Maleabilidad: Son capaces de deformarse ante compresiones significantes sin llegar a un punto de ruptura (daño) permanente.
2. Ductilidad: Son capaces de deformarse ante fuerzas de tensión significantes sin llegar a un punto de ruptura (daño) permanente.
3. Tenacidad: Son resistentes a romperse frente a fuerzas bruscas significantes.
4. Resistencia Mecánica: Son capaces de resistir compresión, torsión, flexión y tracción sin romperse ni deformarse.
5. Tienen alta densidad y punto de fusión alto.

2.3.4. La Ferrita de Bismuto ($BiFeO_3$)

Para este trabajo nos interesa conocer la **Ferrita de Bismuto** ($BiFeO_3$) [56]. Este es un metal ferroso y presenta una estructura de perovskita.

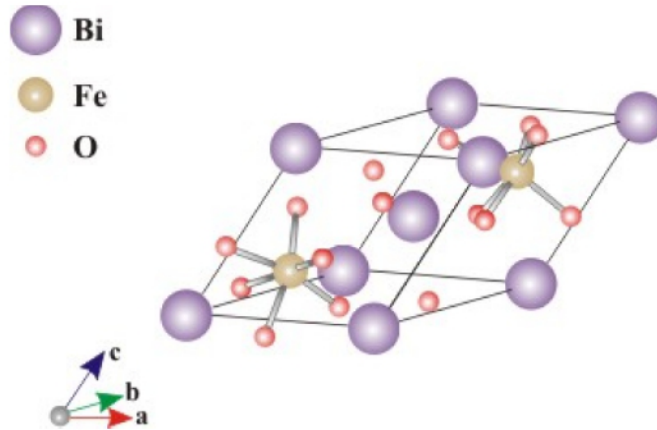


Figura 2.12: Estructura de la $BiFeO_3$ [57]

Los metales ferrosos son aquellos que contienen hierro y tienen la peculiaridad de ser densos y bastante rígidos al combinarse con carbono, sin embargo suelen ser altamente susceptibles a campos magnéticos y corrosión [58].

Este material no es natural, típicamente se crea en el laboratorio y el mismo presenta propiedades **multiferroicas** a temperatura ambiente.

Un material multiferroico muestra características ferroeléctricas (o anti-ferroeléctricas) en conjunto con propiedades ferromagnéticas (magnetismo permanente) en una misma fase [59].

2.4. Plasmones e Interacción Luz-Metales

2.4.1. Propiedades de los Plasmas

Para comprender que es un plasma debemos tener claro algunos conceptos.

Partamos definiendo que es un **medio continuo**, cuyas propiedades mecánicas se describen matemáticamente asumiendo un modelo de masa continua en vez de discreto [60].

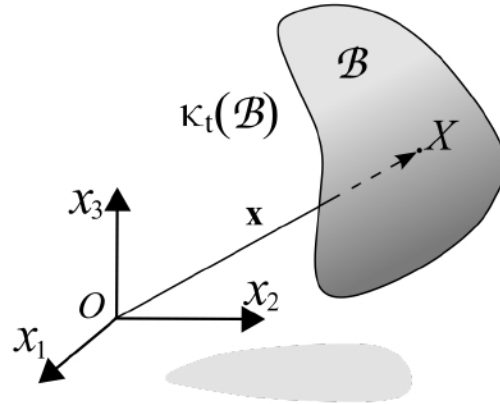


Figura 2.13: Configuración de un cuerpo continuo[61]

Ejemplos de medios continuos incluyen los sólidos, gases y plasmas. Estos dos últimos forman los denominados **fluidos** que clásicamente se definen como aquellos estados de la materia que se deforman al experimentar fuerzas externas, usualmente, fuerzas de tensión cortante [62].

Las propiedades más importantes de un fluido son:

1. La ausencia de resistencia a una deformación permanente.
2. Su alta compresibilidad.
3. Alta viscosidad.
4. Habilidad para ocupar el volumen de un contenedor.

Debido a la naturaleza de este trabajo, nos interesa estudiar el estado de agregación de la materia y fluido denominado **plasma** [63].

Una de las propiedades que diferencia a los plasmas de un gas estándar es el hecho de que una parte significativa de los mismos contienen partículas cargadas, ya sea electrones y/o iones. La presencia de éstas partículas provocan que los plasmas sean conductivos y sensibles a campos electromagnéticos externos.

Otras propiedades intrínsecas de los plasmas en contraste con los gases son:

1. *Interacciones.*

-> Gases: Las colisiones son binarias, es decir, se dan entre dos partículas.

-> Plasmas: El movimiento es colectivo, las partículas se mueven en sincronía formando un comportamiento ondulatorio.

2. *Conductividad Eléctrica.*

-> Gases: Son mayormente aislantes.

-> Plasmas: Son altamente conductivos.

3. Independencia particular:

-> Gases: Todas las partículas que lo componen siguen un comportamiento similar, influenciado por colisiones entre las mismas y la gravedad.

-> Plasmas: Cada partícula cargada presenta diferente carga y masa, provocando distintos comportamientos frente a distintas configuraciones.

4. Distribución de velocidades:

-> Gases: La velocidad de las partículas obedece el comportamiento de una distribución de Maxwell-Boltzmann.

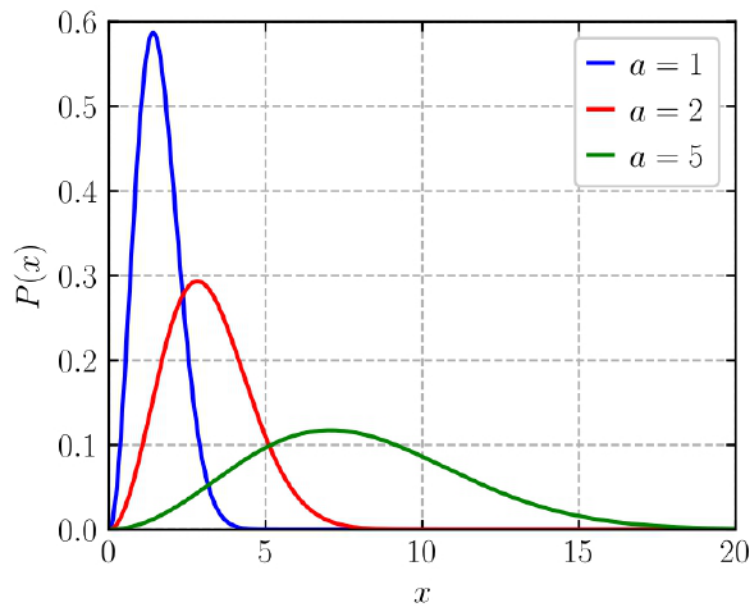


Figura 2.14: Distribución Maxwell-Boltzmann [64]

-> Plasmas: Tienen comportamientos distintos a la distribución de Maxwell-Boltzmann.

Todo plasma requiere de un vigoroso proceso de **ionización** [65]. Definimos el **grado de ionización**, α , de un plasma como la fracción de partículas neutras que logran ser ionizadas [66]:

$$\alpha \equiv \frac{n_i}{n_i + n_n} \quad (2.24)$$

donde n_i es la densidad de los iones [*partículas*· m^{-3}] y n_n densidad neutral [*partículas*· m^{-3}].

Usualmente la existencia de plasmas requiere altas temperaturas, esto se debe a que solo a estas temperaturas es posible mantener una ionización estable.

Paralelamente, el hecho de que un plasma contenga partículas cargadas provoca que sean sensibles a los campos magnéticos. Si el campo es lo suficientemente grande entonces es posible que la dinámica de las partículas cargadas se encuentre magnetizada [67].

Para comprender la magnetización, debemos saber que es el **momento magnético**, m [Am^2]. Este es un vector que determina la intensidad de una fuente de campo magnético y la orientación de su dipolo magnético resultante [68]. En el caso de un material espiral conductor, el **momento dipolar magnético**, \mathbf{m} , se define como [69]:

$$\mu \equiv I \mathbf{A} [JT^{-1}] \quad (2.25)$$

donde I es la intensidad y \mathbf{A} corresponde al vector de área.

La magnetización, M [Am], se define entonces como la variación del momento dipolar magnético a lo largo de un volumen [70]:

$$\mathbf{M} \equiv \frac{d\mathbf{m}}{dV} \quad (2.26)$$

De la ecuación anterior podemos entonces decir que el momento magnético neto de un cuerpo no es más que:

$$\mathbf{m} = \iiint \mathbf{M} dV \quad (2.27)$$

2.4.2. Conceptos Preliminares de la Física Cuántica

Hemos visto el concepto de los plasmas el cual es importante para entender los plasmones, sin embargo, antes de poder continuar es necesario tener claros algunos conceptos de la física cuántica.

Primeramente, debemos saber que en la escala cuántica, las partículas no se encuentran localizadas (puntuales) en un punto, sino que están deslocalizadas sobre una región y modeladas a través de una densidad de probabilidad. Esto se debe al **Principio de Incertidumbre de Heisenberg** el cual muestra (en el contexto de posición y momento) que no podemos conocer la posición, \mathbf{r} , o momento, \mathbf{p} , de una partícula cuántica simultáneamente sin perder precisión en la medida de la otra cantidad [71]:

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.28)$$

donde $\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$ [$kg \cdot m^2 \cdot s^{-1}$] es la **constante de Planck reducida**.

Definimos la **densidad electrónica** $\rho(\mathbf{r}, t) \in \mathbb{R}^+$ [$e\text{\AA}^{-3}$] como la probabilidad de hallar un electrón en la posición \mathbf{r} dado un tiempo t [72].

La integral de la magnitud anterior nos lleva a obtener el número total de partículas, N , en un sistema :

$$N = \int \rho(x) dx \quad (2.29)$$

En un contexto cuántico, es posible también determinar la densidad electrónica a partir de la función de onda para un sistema de N partículas, $\Phi^{(N)}$, como:

$$\rho = \int |\Phi^{(N)}(x, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_2 \dots dx_N \quad (2.30)$$

Las **funciones de onda**, $\Phi(\mathbf{r}, t)$, representan el estado físico para un sistema de partículas cuántico [73] y matemáticamente se suelen hallar como la solución de la **ecuación de Schrödinger**, ecuación de movimiento para sistemas cuánticos [74]. En su forma general, esta ecuación está dada por la forma mostrada a continuación:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Phi(\mathbf{r}, t) \quad (2.31)$$

donde \hat{H} es un operador lineal denominado el **operador Hamiltoniano** y este describe la energía total del sistema estudiado [75].

2.4.3. Teoría Atómica Clásica en los Sólidos y Gases

Más adelante nos vamos a encontrar estudiando entes físicos denominados plasmones cuya compresión requiere conocer ciertos modelos que estudiaremos a continuación.

El **Modelo cinético de los gases** es un modelo clásico que nos permite explicar las propiedades termodinámicas macroscópicas de un gas tal como volumen, presión, temperatura, viscosidad, conductividad térmica y difusividad másica [76].

Suposiciones:

1. El gas está compuesto por partículas muy pequeñas. Esta «pequeñez» es tal que la suma total del volumen individual de las moléculas de gas es insignificante en contraste con el volumen de su contenedor.

2. Tenemos un número elevado de partículas, al punto que se justifica un tratamiento

estadístico del problema.

3. Las partículas colisionan elástica y constantemente entre sí y con las paredes del contenedor, i.e. se comportan como pequeñas esferas completamente elásticas

4. Las fuerzas entre moléculas son consideradas como despreciables, a excepción de los casos on donde se presentan colisiones.

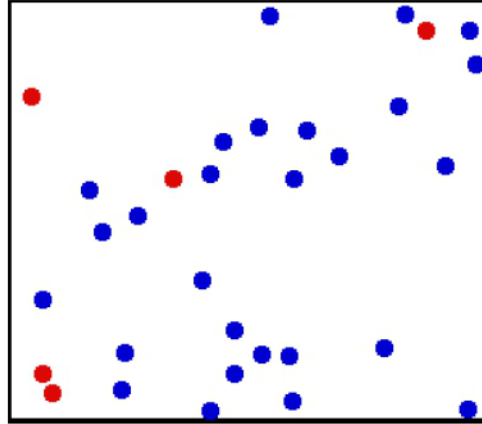


Figura 2.15: Teoría cinética visualizada[77]

Algunos hallazgos importantes de este modelo son los siguientes:

1) Nos permite derivar una ecuación relacionando la presión, $P [N \cdot m^{-2}]$, con la energía cinética traslacional, $K [J]$, de las moléculas dado un cierto volumen, $V [m^{-3}]$:

$$PV = \frac{2}{3}K \quad (2.32)$$

2) La energía cinética promedio molecular es proporcional a la temperatura absoluta, $T [K]$, del **Modelo del Gas Ideal**:

$$K = \frac{3}{2}Nk_B T \quad (2.33)$$

donde $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \frac{m^2 kg}{s^2 K}$ es la **constante de Boltzmann** y N es el número de partículas.

Recordemos que la Ley del Gas Ideal esta dada por:

$$PV = \eta RT \quad (2.34)$$

donde η son los moles de sustancia y R es la Constante de Gas Universal.

3) La rapidez promedio, v_{rms} , de las partículas está dada por:

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (2.35)$$

El desarrollo de la teoría cinética de gases llevó a Paul Drude a inicios del Siglo XX a proponer el **Modelo de Drude** [78].

Este modelo expande el modelo clásico de la teoría cinética asumiendo ciertas condiciones adicionales:

1. En la ausencia de un campo electromagnético, las colisiones entre partículas cargadas se da en línea recta y se ignoran los efectos de las interacciones electrón-electrón y electrón-ion.

2. El tiempo medio entre colisiones esta dado por τ , de donde: τ será independiente de la rapidez y posición del electrón, $\frac{1}{\tau}$ será la probabilidad de colisión por unidad de tiempo, y $d\tau \frac{1}{\tau}$ será la probabilidad de colisión por unidad de tiempo infinitesimal.

3. Los electrones logran el equilibrio térmico por colisiones con el resto de la red formando el material. Éstos emergen después de colisiones en direcciones aleatorias con una rapidez que es proporcional a la temperatura de la región de dichas colisiones.

4. En el caso de los metales, se asume que la mayor parte de las partículas cargadas del sólido son **electrones libres**, es decir, son partículas que no están fuertemente ligadas a átomos por lo que se pueden mover con facilidad en la superficie del material formando una "nube" de electrones.

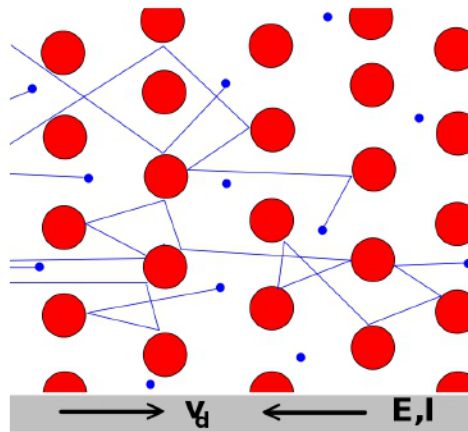


Figura 2.16: Electrones en el Modelo de Drude (azules) rebotando en cristales estacionarios (rojos) [79]

Los dos resultados más importantes de este modelo son:

1. Nos brinda una ecuación electrónica del movimiento dada por

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{p}(t) \rangle = q[\mathbf{E} + \frac{\langle \mathbf{p}(t) \rangle \times \mathbf{B}}{m}] - \frac{\langle \mathbf{p}(t) \rangle}{\tau} \quad (2.36)$$

donde t es el tiempo y parámetro de evolución, $\langle \mathbf{p} \rangle$ [$kg \cdot m \cdot s^{-1}$] es el momentum o cantidad de movimiento promedio por electrón, q [C] es la carga de electrón, $n = \frac{N}{V}$ es la densidad numérica (número total de objetos, N , contenidos en un volumen V), m [kg] es la masa, τ es el tiempo libre medio entre colisiones iónicas, \mathbf{E} es la intensidad del campo eléctrico, \mathbf{B} es el vector de inducción magnética.

2. Presenta una relación lineal entre la densidad de corriente \mathbf{J} , y el campo eléctrico, \mathbf{E} :

$$\mathbf{J} = \frac{nq^2\tau}{m}\mathbf{E} \quad (2.37)$$

2.4.4. El Modelo de los Electrones Libres

Para comprender el modelo que sobrepasó al modelo de Drude, es necesario comprender que es la **Estadística de Fermi-Dirac** [80]. Las partículas que obedecen este modelo estadístico se denominan **fermiones**.

Este tratamiento matemático fue desarrollado por Fermi y Dirac en 1926 y es aplicable a sistemas de partículas idénticas siempre y cuando obedezcan el **Principio de Exclusión de Pauli** [81].

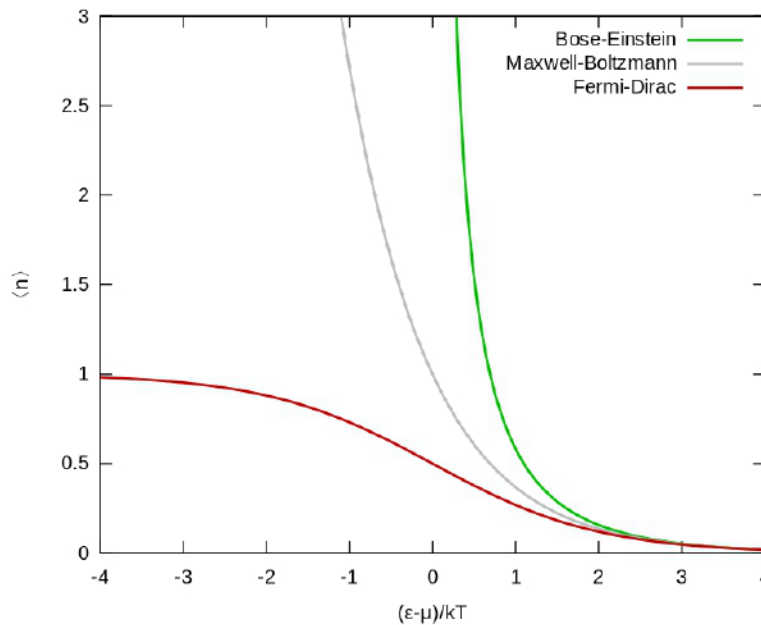


Figura 2.17: Ocupación de estados fundamentales para distintas distribuciones [82]

No olvidemos que el principio anteriormente descrito establece que dos fermiones, partículas con espín medio entero, no puede ocupar el mismo estado cuántico en un sistema cuántico simultáneamente.

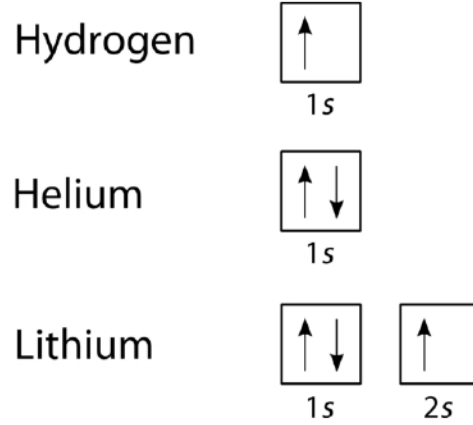
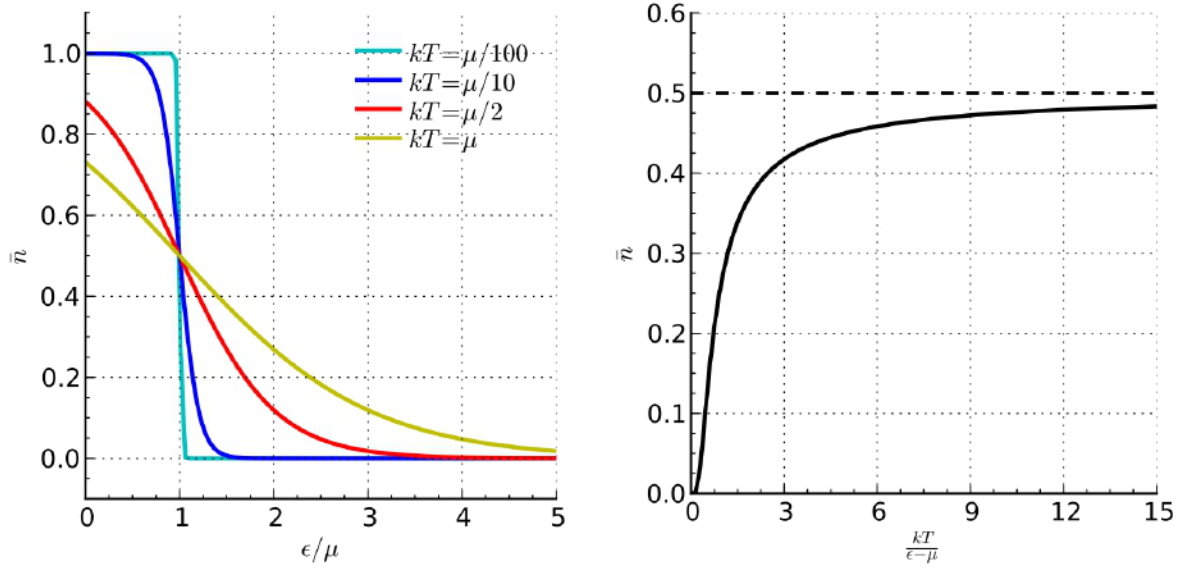


Figura 2.18: Visualizando el Principio de Exclusión de Pauli[83]

La estadística de Fermi-Dirac establece que para un sistema de fermiones idénticos y en equilibrio termodinámico (**Gas de Fermi**), el número medio de fermiones en un estado uniparticular i está descrito por la **distribución de Fermi-Dirac** [84]:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (2.38)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, ε_i corresponde a la energía del estado uniparticular i y μ es el potencial químico total.



(a) Dependencia energética de la \bar{n}_i

(b) Dependencia de temperatura de \bar{n}_i para $\epsilon > \mu$

Figura 2.19: Curvas producidas por la distribución de Fermi-Dirac [85]

A partir de la ecuación 2.38 podemos hallar la varianza, V , del número de partículas en el estado i :

$$V(n_i) = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \bar{n}_i$$

$$V(n_i) = \bar{n}_i(1 - \bar{n}_i) \quad (2.39)$$

En el año 1927, Sommerfeld desarrolló un nuevo modelo cuántico después de fusionar la Estadística de Fermi-Dirac con el Modelo de Drude, dicho modelo lo denominó el **Modelo de los Electrones Libres** [86].

Las suposiciones planteadas en este modelo son las siguientes:

1. Aproximación de electrones libres.

La interacción entre iones y electrones de valencia es ignorado, a excepción de las condiciones de frontera, y los iones mantienen una carga neutral en el metal y no son necesariamente la fuente de colisiones.

2. Aproximación de electrones independientes.

La interacción entre electrones es ignorada y el apantallamiento eléctrico ocasiona que los campos electrostáticos dentro de los metales sea débil.

3. Aproximación de tiempo de relajación.

Existe un proceso desconocido de dispersión tal que la probabilidad de colisión de los electrones es inversamente proporcional al tiempo de relajación τ , que es el tiempo medio entre las colisiones, adicionalmente, las colisiones son independientes de la configuración electrónica.

4. Principio de Exclusión de Pauli.

Algunos resultados fundamentales de este modelo son:

1. Energía de Fermi para un gas.

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad (2.40)$$

2. Densidad de Estados.

Definido como la proporción de estados ocupados por el sistema en cada nivel energético.

$$g(E) = \frac{m_e}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_e E}$$

$$g(E) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \sqrt{\frac{E}{E_F}} \quad (2.41)$$

donde $E \geq 0$ corresponde a la energía de un electrón dado.

2.4.5. Oscilaciones de Plasmas

De la teoría del electromagnetismo y el estado sólido, sabemos que a todo material distinto del vacío le corresponde una función dieléctrica ε [87].

En el caso de los plasmas, hay ocasiones en donde ocurren oscilaciones muy rápidas de la densidad electrónica de los mismos, a este fenómeno lo denominamos **oscilaciones de plasmas** (u **Ondas de Langmuir**) y estos surgen como producto de inestabilidades en la función dieléctrica de un gas de electrones libres.

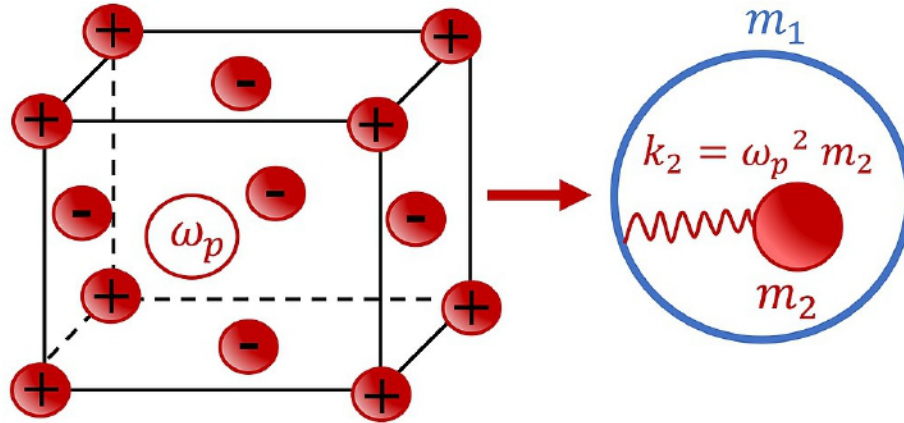


Figura 2.20: Oscilaciones de plasmas [88]

La cuantización de oscilaciones de plasma implica la existencia de cuasipartículas que denominamos **plasmones**. No olvidemos que un **cuanto** representa la mínima cantidad de una entidad física involucrada en una interacción.

Fenómeno	Cuanto
Luz	Fotón
Vibraciones Mecánicas	Fonón
Oscilaciones de Plasmas	Plasmón

Cuadro 2.2: Ejemplos de entidades cuantizadas [89]

Por lo tanto, un plasmón no es más que el cuanto de la oscilación de un plasma y representan oscilaciones colectivas de la densidad de un gas de electrones libres.

Teóricamente, se puede demostrar, tal como lo hicieron Pines y Bohm en 1952, que los plasmones surgen matemáticamente del Hamiltoniano para correlaciones a larga distancia entre electrones. Adicionalmente, ya que los plasmones aparecen a partir de la cuantización de oscilaciones de plasmas clásicos, la mayor parte de sus propiedades se pueden derivar directo de las Ecuaciones de Maxwell [90].

Comprender los plasmones es indispensable en este trabajo puesto que aparece al momento de estudiar las propiedades ópticas de materiales metálicos y semiconductores, que es precisamente el objetivo.

Supóngase que tenemos un plasma eléctricamente neutro y en equilibrio, compuesto por un gas de iones positivamente cargados y electrones negativamente cargados.

Si provocamos un pequeño desplazamiento de los electrones entonces la Fuerza de Coulomb va a actuar y buscará que los electrones regresen a su ubicación original.

Asumiendo que el movimiento térmico de los electrones es insignificante, se puede demostrar que la densidad de carga de los mismos oscila siguiendo la denominada **frecuencia de plasma**, ω_p [91]:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m^* \cdot \varepsilon_0}} \left[\frac{rad}{s} \right] \quad (2.42)$$

donde n_e es la densidad numérica de los electrones, e es la carga eléctrica, m^* es la masa efectiva de un electrón y ε_0 es la permitividad del vacío.

En los sólidos y plasmas es común encontrar el fenómeno de **apantallamiento eléctrico**. Este consiste en la atenuación de un campo eléctrico producto de la presencia de portadores de carga eléctrica móviles en un material [92].

En el caso de los sólidos, este efecto describe el campo electrostático y el potencial de Coulomb de un ion ubicado dentro de un sólido. En el caso de los plasmas, el efecto se manifiesta por una capa electrostática que se encuentra en contacto con el plasma de un material.

Si tenemos luz incidente sobre un material con una frecuencia debajo de la frecuencia del plasma entonces dicha luz será reflejada por el material debido a que los electrones apantallarán el campo eléctrico de la luz incidente.

Si la luz incidente tiene una frecuencia superior a la plasmática entonces los electrones del material no podrán apantallar satisfactoriamente la luz incidente por lo que esta se verá transmitida a través del material.

Usualmente la frecuencia plasmática para los metales en estado macroscópico se ubica en el rango del ultravioleta, dándoles un aspecto brillante (comportamiento reflectivo) en el rango de luz visible.

La energía de un plasmón de volumen se puede estimar utilizando el Modelo de los electrones libres, de acuerdo a la ecuación 2.43 [93]:

$$E_p = \hbar \sqrt{\frac{n e^2}{m \varepsilon_0}} [J]$$

$$E_p = \hbar \omega_p \quad (2.43)$$

donde n es la densidad de los electrones de conducción, e es la carga elemental, m corres-

ponde a la masa del electrón, ε_0 es la permitividad del vacío, \hbar es la constante de Planck reducida, ω_p es la frecuencia del plasmón.

2.4.6. Plasmones de Superficie

Una aproximación al estudio de las propiedades de los materiales es el **Modelo de Drude-Lorentz** el cual fue una expansión del Modelo de Drude original [94, 95, 96, 97]. Este modelo demuestra que podemos expresar la función dieléctrica, ε , en una componente real que toma en cuenta los efectos de «intrabanda», así como una componente imaginaria que toma en cuenta los efectos de «interbanda» [98]:

$$\varepsilon = \varepsilon_R + i\varepsilon_I \quad (2.44)$$

donde ε_R representa la habilidad de un material de almacenar energía eléctrica y se asocia a la polarización del material, mientras que ε_I es el término responsable de la atenuación de ondas en un material así como la disipación de energía.

La componente de los efectos de intrabanda está descrita por el modelo de Drude, mientras que la componente de interbandas lo describe un oscilador semicuántico parecido al resultado de Lorentz para materiales aislantes [99, 100]:

$$\varepsilon_R(\omega) = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega(\omega - i\Gamma_o)} \quad (2.45)$$

$$\varepsilon_I(\omega) = \sum_{j=1}^k \frac{f_j \omega_p^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) + i\omega\Gamma} \quad (2.46)$$

donde ω_p es la frecuencia plasmática, k es el número de osciladores con frecuencia ω_j , intensidad f_j , y tiempo de vida $\frac{1}{\Gamma_j}$. Adicionalmente, $\Omega_p = \sqrt{f_o} \omega_p$ es la frecuencia plasmática asociada a las transiciones de intrabanda con una intensidad oscilatoria f_o y constante de amortiguamiento Γ_o .

Por lo tanto, nuestro modelo toma la siguiente forma:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega(\omega - i\Gamma_o)} + i \sum_{j=1}^k \frac{f_j \omega_p^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) + i\omega\Gamma} \quad (2.47)$$

Los **plasmones de superficie** son oscilaciones electrónicas no localizadas y coherentes que se presentan en la interfase entre dos materiales donde la parte real de la función dieléctrica cambia de signo al pasar por la superficie [101]: $\varepsilon_R \rightarrow -\varepsilon_R$.

En este trabajo se nos presenta una s metal-dieléctrico que consiste en la superficie de una nanopartícula metálica rodeada de aire.

El movimiento de un plasmón de superficie induce campos electromagnéticos tanto dentro como fuera de un metal.

El acoplamiento entre una onda electromagnética y los plasmones de superficie en una interfase metal-dieléctrico se le denomina **plasmón de superficie polaritón** [102], o **plasmón de superficie localizado** si tenemos una superficie cerrada de una pequeña partícula [103].

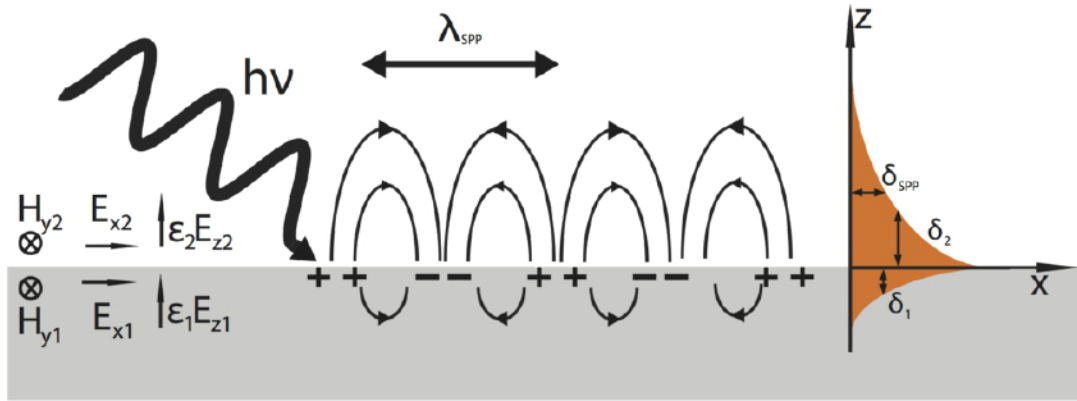


Figura 2.21: Visualizando una onda de densidad electrónica propagándose por una interfase metal-dieléctrico (ondas de superficie plasmón-polaritón) [104]

Para efectos de este trabajo, nos interesa conocer a mayor detalle los plasmones de superficie localizados puesto que vamos a trabajar con nanopartículas metálicas.

Un plasmón de superficie localizado surge como resultado del confinamiento de un plasmón de superficie sobre una nanopartícula, cuya longitud de onda sea igual o menor que la longitud de onda aplicada para excitar un plasmón.

En el caso de una pequeña esfera metálica, por ejemplo, la irradiación de luz (campo eléctrico oscilatorio) sobre su superficie provoca que los electrones de conducción oscilen coherentemente, estos constituyen el plasmón de superficie localizado.

La frecuencia de oscilación de un plasmón de superficie localizado dependerá de la densidad electrónica, la masa efectiva de los electrones, el tamaño y la estructura de la distribución de carga.

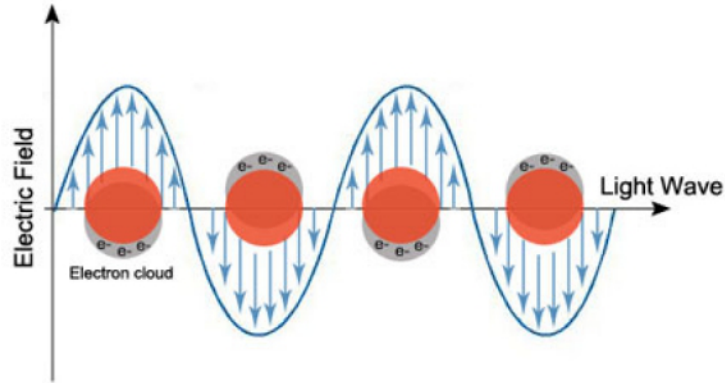


Figura 2.22: Luz incidente sobre una nanopartícula metálica ocasionando la oscilación de electrones libres [105]

Recordemos que la **resonancia** describe aquel fenómeno por el cual la amplitud se ve incrementando producto de la frecuencia de una fuerza periódica aplicada estando cerca o igual a la frecuencia natural del sistema en el cual actúa [106]. Aquellas frecuencias en donde la amplitud es un máximo relativo se denominan **frecuencias resonantes**, este parámetro suele ser bastante sensible al índice de refracción del medio para los plasmones [107].

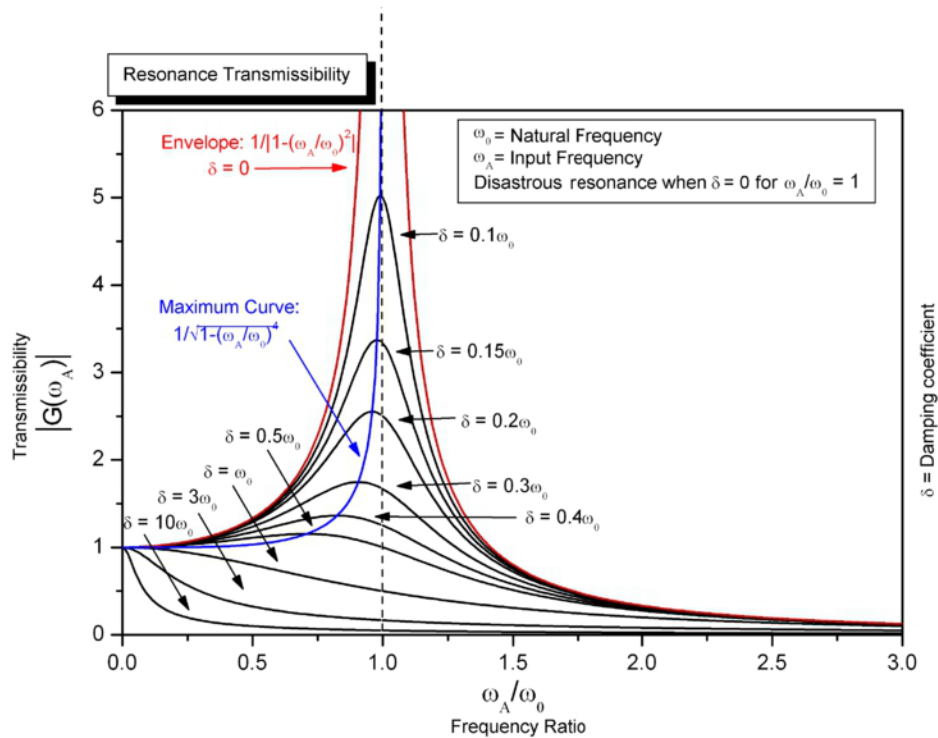


Figura 2.23: Aumento de amplitud cuando la frecuencia se acerca a la frecuencia de resonancia en un oscilador armónico simple amortiguado [108].

Los plasmones de superficie localizados provocan dos efectos de gran importancia:

1. Los campos eléctricos cerca de la superficie de la partícula se ven incrementados, y dicho incremento se desvanece con la distancia de la superficie.
2. La absorción óptica de la partícula alcanza un máximo en la frecuencia resonante del plasmón, dicha frecuencia está relacionada a la función dieléctrica del metal y estructura de la misma. Para los metales nobles como el oro y la plata, los picos de resonancia se observan en longitudes de onda visibles e infrarrojo cercano.

En el caso de metales como el oro y la plata, la frecuencia de oscilación del plasmón de superficie localizado también dependerá de los electrones ubicados en el orbital 'd'.

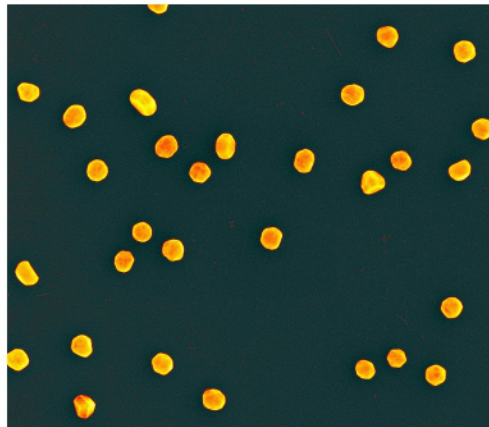


Figura 2.24: Nanopartículas de oro vistas con un microscopio electrónico de barrido [109]

Comúnmente se utiliza la plata en la plasmónica puesto que pueden soportar plasmones de superficie localizados en un amplio rango de longitudes de onda $(300 - 1200)nm$ y es fácil cambiar su pico de absorción [110].

2.5. Celdas Solares

2.5.1. Fundamentos

Una **celda solar** es un dispositivo eléctrico que transforma energía radiante en el electricidad por medio del **Efecto Fotovoltaico** [111], el cual es una fenómeno físico muy similar al reconocido **Efecto Fotoeléctrico** [113].



Figura 2.25: Ejemplo de celda solar cristalina de silicio [112]

La luz es absorbida por el material causando la excitación de un portador de carga (e.g. electrón) a un nivel energético superior. La diferencia con el Efecto Fotoeléctrico es que en en dicho caso un electrón es liberado del material, pero en el Efecto Fotovoltaico el electrón permanece dentro del material.

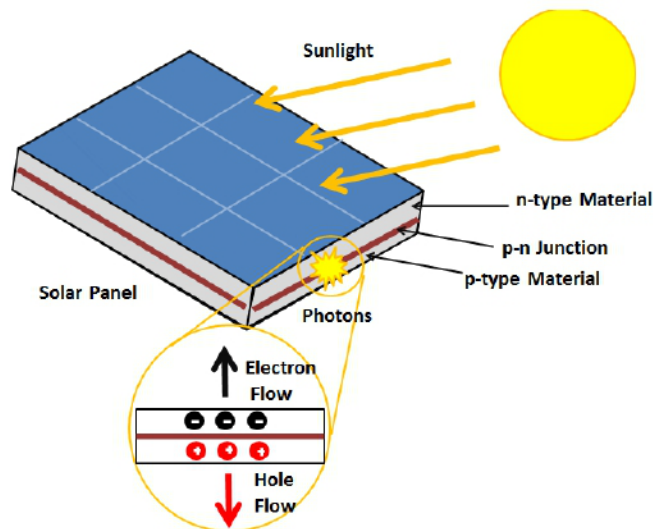


Figura 2.26: Efecto Fotovoltaico[114]

Las celdas solares son el bloque base sobre el cual se construyen los paneles solares.

El funcionamiento básico de una célula solar se describe a continuación [115]:

1. Fotones solares inciden sobre el panel solar y son absorbidos utilizando un material semiconductor como el silicio.
2. Los electrones dentro del panel solar se excitan de su posición orbital. Una vez ocurrido lo anterior, los electrones:

- a) Disipan calor y regresan a su orbital.
 - b) Viajan por la celda solar hasta alcanzar un electrodo. Dicho movimiento genera una corriente que es capturada para generar energía eléctrica.
3. Un conjunto de celdas solares transforman entonces energía solar en energía eléctrica por corriente directa (DC).
 4. De ser necesario, se puede colocar un inversor para que la electricidad generada tome una forma de corriente alterna (AC).

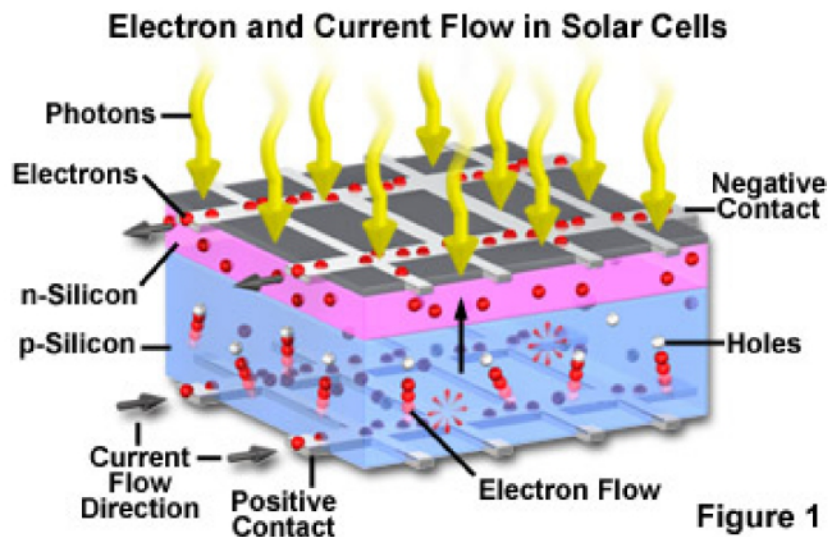


Figura 2.27: Flujo de Corriente y Electrones en una celda solar [116]

2.5.2. Eficiencia y Materiales

Al hablar de **eficiencia** en una celda solar nos referimos a aquella porción de la energía radiante que logra convertirse satisfactoriamente en energía eléctrica [117].

La eficiencia de una celda solar se ve modificada por distintos factores incluyendo:

- > Reflectancia,
- > Eficiencia termodinámica,
- > La separación en el movimiento de cargas,
- > Colección en el movimiento de cargas,
- > Eficiencia en la conducción.

Medir estos parámetros es muy complicado por lo que se miden otros parámetros asociados a los mismos tales como:

1. Eficiencia cuántica, η .

$$\eta = \frac{(\text{corriente})/(\text{carga de un electrón})}{(\text{potencia total de los fotones})/(\text{energía de un fotón})} \left[\frac{A \cdot J}{C \cdot W} \right] \quad (2.48)$$

Este se define como el porcentaje de fotones que chocan contra la superficie de la celda solar, produciendo un **par electrón-hueco**. Un par electrón-hueco consiste en cargas conductoras libres inducidas por la excitación de electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción [118].

2. Tensión de circuito abierto, V_{OC} [119].

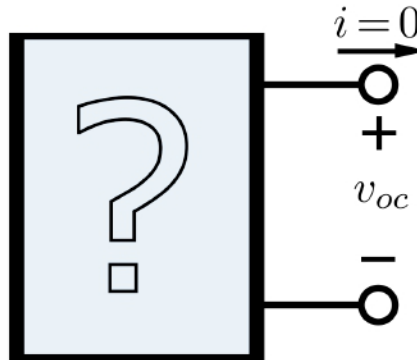


Figura 2.28: Esquema de un circuito abierto [120].

Este es la diferencia de potencial entre dos terminales de un dispositivo al ser desconectados de un circuito general.

3. Factor de llenado [121].

$$FF = \frac{P_m}{V_{OC} \cdot I_{SC}} [W \cdot V^{-1} \cdot A^{-1}] \quad (2.49)$$

Este factor, FF , mide la calidad de una celda solar, se define como la potencia disponible en el punto de máxima potencia, P_m , dividido por el voltaje de circuito abierto, V_{OC} , y la corriente en corto circuito, I_{SC} . Típicamente este factor se encuentra entre (50 – 82) %.

Comúnmente se utiliza silicio cristalino (c-Si) como material para fabricar las celdas solares [122] por presentar el rendimiento más alto, sin embargo, investigadores en el área de materiales han estado investigando otros materiales más económicos y accesibles que éste.

Es aquí donde entran en juego las celdas solares con estructura de Perovskita .

2.5.3. Celdas Solares de Perovskita

Las **celdas solares de Perovskita**, como el nombre, lo indica tienen estructura de Perovskita, ABX_3 , y han logrado alcanzar una eficiencia de hasta casi 30 %, sobrepasando la eficiencia típica de una celda de silicio de unión única [123, 124]. Su bajo costo, alto rendimiento, y facilidad para obtener los materiales lo hacen un excelente candidato para competir con las celdas de silicio convencionales [125].

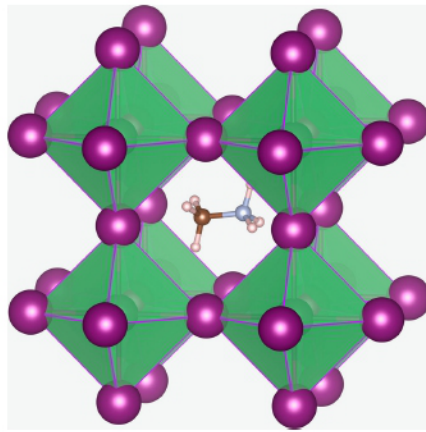


Figura 2.29: Cristales con estructura de Perovskita $CH_3NH_3PbX_3$ [126]

La eficiencia de estas celdas está limitada por el **límite de Shockley-Queisser** que es la máxima eficiencia teórica que se puede alcanzar por una celda solar regular [127].

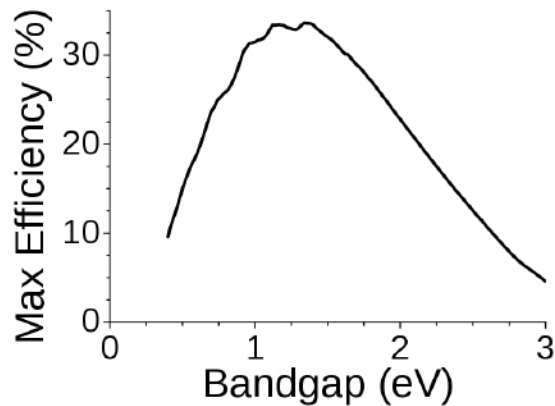


Figura 2.30: Límite de Shockley-Queisser para la eficiencia de una celda solar [128]

En este trabajo utilizaremos sustratos de vidrio con capas delgadas de $BiFeO_3$, un

medio con estructura de Perovskita, que fungirá como celda solar en las pruebas experimentales.

2.5.4. Celdas Solares Plasmónicas

Las celdas con las cuales vamos a trabajar en esta investigación no solo utilizan un medio con estructura de Perovskita, sino que van a estar complementadas por plasmones.

Las **celdas solares plasmónicas** no son más que un tipo de celda solar que, a diferencia de las celdas solares estándares, transforman energía radiante en energía eléctrica con ayuda de plasmones [129, 130, 131].

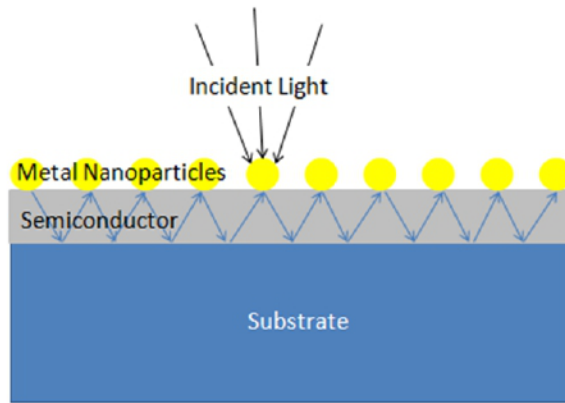


Figura 2.31: Celda solar plasmónica con nanopartículas metálicas [132]

El principio básico de estas celdas se denomina **light-trapping** y consiste en la deposición de nano-partículas sobre una muestra con el objetivo de atrapar energía radiante incidente entre el medio de la muestra y las nano-partículas [133]. Las nanopartículas se encuentran suspendidas en un material sobre el sustrato que, como se muestra en la figura 2.31, es un semiconductor (e.g. Si , Si_3N_4). Usualmente, en simulaciones y experimentos se utiliza como material de referencia el aire.

Recordemos que es en este contexto que los plasmones de superficie surgen como las excitaciones de los electrones conductores en la interfase entre las nanopartículas metálicas y el medio dieléctrico, producto de la energía radiante incidente sobre las nano-partículas. Las nano-partículas entonces se pueden manipular para acoplar y atrapar las ondas resultantes en la muestra.

Estas observaciones son la motivación de múltiples científicos hoy en día quienes están investigando los plasmones de superficie localizados sobre nano-partículas metálicas y los polaritones de plasmones en la interfase entre las nanopartículas y el semiconductor (medio dieléctrico) [134].

Ahora, es evidente que el funcionamiento de una celda solar plasmónica involucra dispersión y absorción de luz producto de la deposición de nanopartículas. Ya que una celda solar típica no absorbe la luz adecuadamente, las nano-partículas metálicas entran en escena como un buen candidato para ayudar a dispersar la radiación incidente sobre la muestra y consecuentemente, aumentar su absorción.

Existen algunos modelos rudimentarios para las secciones eficaces de dispersión y absorción [135]. Por ejemplo, si tenemos partículas cuyos diámetros se encuentra por debajo de la longitud de onda de la luz, entonces podemos aplicar el modelo de radiación dipolar para obtener la sección eficaz dispersión y absorción de la luz [136]:

$$C_{scat} = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) |\alpha|^2 \quad (2.50)$$

$$C_{abs} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}(\alpha) \quad (2.51)$$

donde α es la polarizabilidad de la partícula y esta definido por:

$$\alpha = 3V \frac{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} - 1}{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} + 2} \quad (2.52)$$

donde V es el volumen de la partícula; ε_p es la función dieléctrica de la partícula, ε_m es la función dieléctrica del medio.

Debemos saber que la polarizabilidad de la partícula [137], α , es la susceptibilidad de un material a formar un dipolo instantáneo frente a campos eléctricos externos. El plasmón de resonancia de superficie ocurre cuando $\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} \approx -2$, es decir, cuando la polarizabilidad de la partícula se hace muy grande.

CAPITULO III:
ETAPA EXPERIMENTAL

3. Etapa Experimental

3.1. Técnicas Experimentales

3.1.1. MATLAB y el Paquete MNPBEM17

MATLAB es un poderoso software desarrollado con el objetivo principal de realizar computación numérica. En particular, este permite manejar matrices, visualizar funciones y datos, implementar algoritmos y trabajar con interfaces ya sea con el usuario o con otros programas [138].

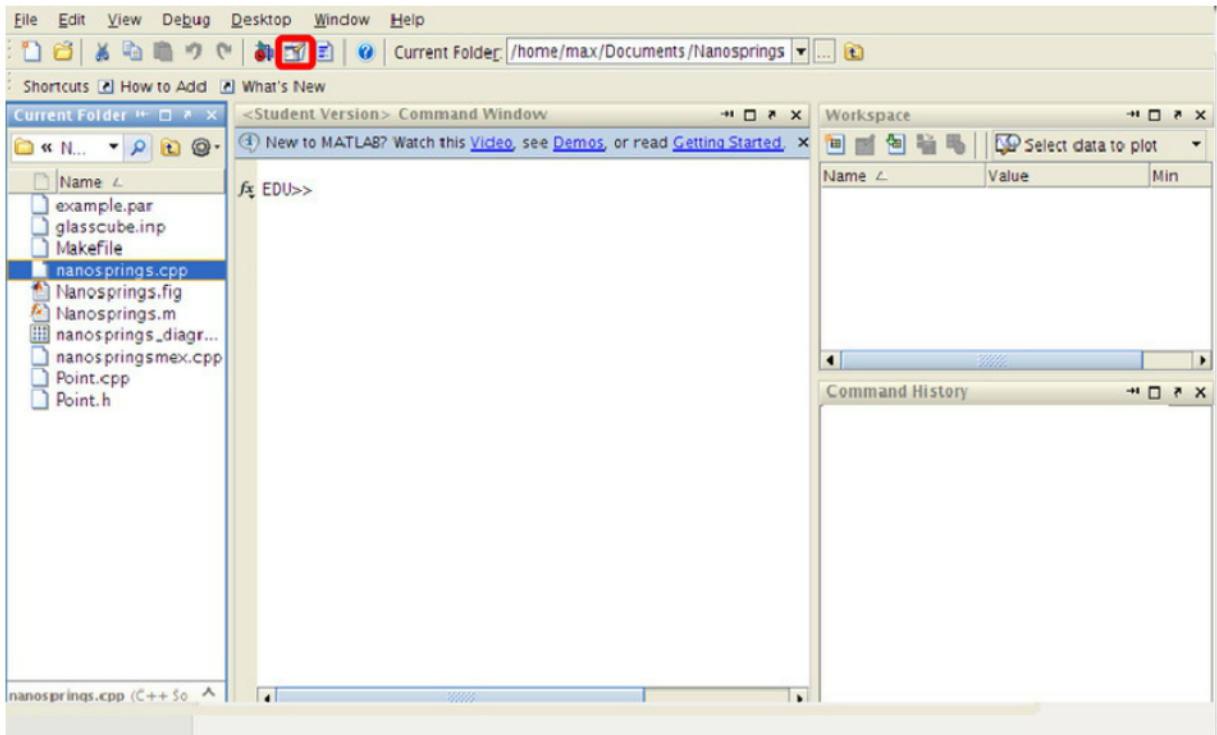


Figura 3.1: Interfaz de MATLAB [139]

De particular interés para nosotros es el paquete (o formalmente, toolbox) **MNP-BEM** el cual fue diseñado como una herramienta para poder simular la interacción luz-nanopartículas nanometálicas utilizando el método de elementos de frontera [140].

El objetivo de este toolbox es hallarle una solución a las Ecuaciones de Maxwell en un medio dieléctrico en donde se asume que tenemos cuerpos homogéneos y funciones dieléctricas separadas por una interfase abrupta, esto se hace con el propósito de calcular las propiedades electromagnéticas de nanopartículas plasmónicas.

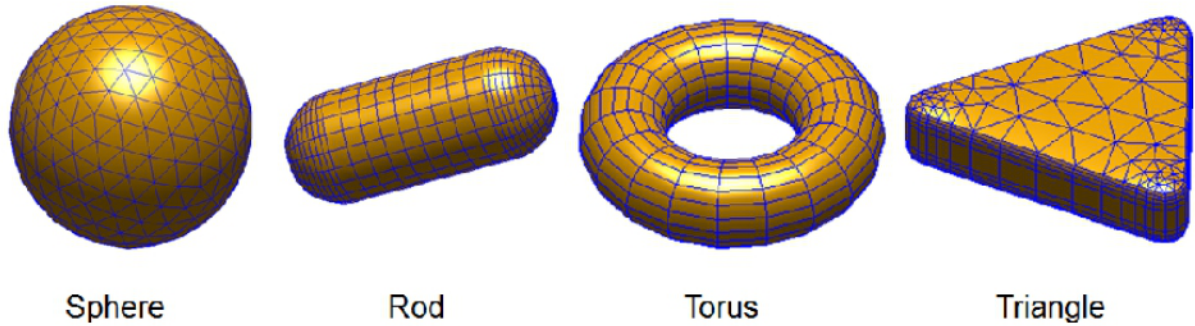


Figura 3.2: Ejemplo de algunas nanopartículas 3D generadas con el toolbox MNPBEM [141]

Algunas características interesantes de este toolkit se muestran a continuación:

1. *Excitación con ondas planas.*

Es posible inducir excitaciones de ondas planas sobre nanopartículas dieléctricas así como el cálculo de las secciones eficaces de absorción, dispersión, y extinción asociadas.

2. *Excitación dipolar.*

Excitación con haz de electrones. Permite estudiar la energía perdida por un haz de electrones al pasar cerca o dentro de una nanopartícula.

3. *Estructura por capas.*

Las excitaciones mencionadas en (1) y (2) están optimizados para estructuras con capa y sustratos.

4. *Soluciones iterativas y de matrices jerárquicas.*

Se utilizan métodos matemáticos avanzados para la simulación de nanopartículas enormes.

Dentro del toolbox existen materiales como el oro y la plata que están disponibles para el usuario, nanopartículas de distintas estructuras como se muestran en la figura 3.2, así como docenas de códigos demostrativos con distintos objetivos que el usuario puede utilizar como base para sus propósitos de investigación.

3.1.2. Método de Spin Coating

El **Método de Spin Coating** consiste en aplicar una película delgada y homogénea de una solución de algún sólido particular rodeado por un solvente, que comúnmente es H_2O , sobre un sustrato. La muestra, sustrato y solución depositada, luego se expone a una

rotación a altas velocidades, aprovechando los efectos de la fuerza centrípeta y la tensión superficial de la muestra. Una vez que la solución ha sido distribuida satisfactoriamente, nos deshacemos del solvente colocando la muestra sobre una superficie caliente para evaporar el solvente y asegurarse de que la muestra solo contenga la sustancia que se deseaba agregar al sustrato [142].

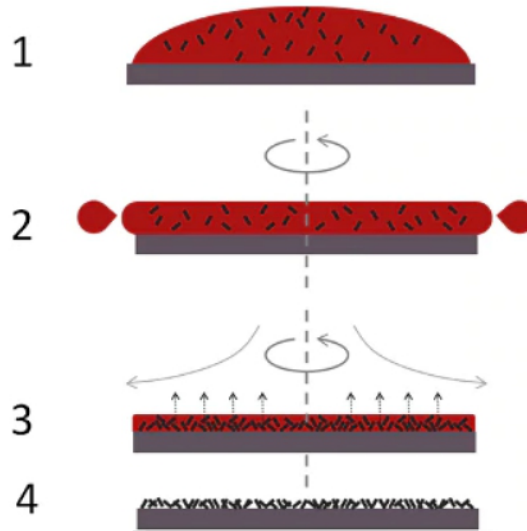


Figura 3.3: Método del Spin Coating[143]

El proceso de Spin coating se desglosa en cuatro pasos principales:

1. Deposición,
2. Rotación en incremento,
3. Rotación en decrecimiento,
4. Evaporación del solvente.

Descripción detallada:

Con una pipeta, se inserta una solución sobre un sustrato que puede estar rotando o quieto para luego ser rotado. En el segundo caso, se induce un movimiento de rotación a la muestra para que propague la solución por la capa superior del sustrato.

Para cuando la muestra llegue a la velocidad de rotación fijada, la solución se habrá repartido sobre el sustrato; es posible que la película delgada cambie de color producto de efectos de interferencia, una vez que la película no cambié más de color sabremos que la muestra esta prácticamente seca. La rapidez con que el solvente se evapore dependerá de la volatilidad, presión de vapor y condiciones ambientales del medio. Eventualmente, se espera observar una capa delgada sólida resultante sobre el sustrato.

3.1.3. Método de Drop-Casting

Este método representa una alternativa económica y mucho más accesible que el Método de Spin Coating.

Al igual que en el spin coating, el objetivo de este método es insertar una capa delgada sólida de una solución, manifestada como una solución acuosa, sobre un sustrato.

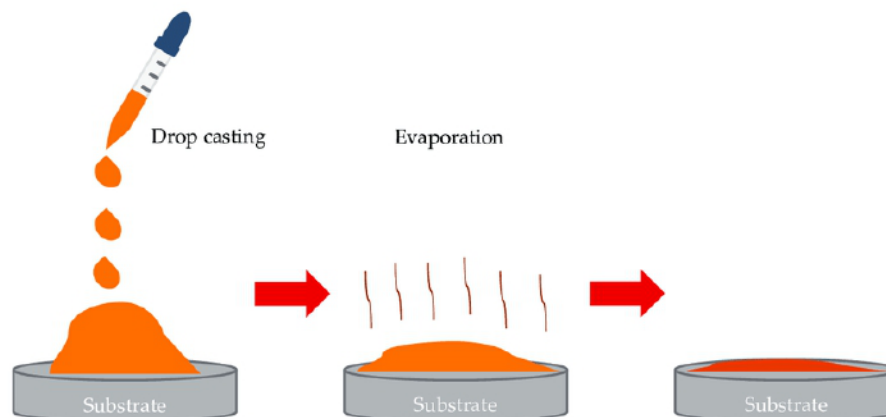


Figura 3.4: Método de Drop Casting [144]

El primer paso de este método consiste en simplemente colocar un sustrato sobre un plato caliente o superficie a una temperatura lo suficientemente alta como para evaporar los solventes deseados.

Luego, se libera una cantidad fija de solución sobre el sustrato, típicamente con un gotero y procurando una distribución lo más uniforme posible.

Finalmente, se deja evaporar la solución hasta que solo permanezca el sólido en la superficie del sustrato. Este procedimiento se repite múltiples veces y llevando un control apropiado hasta que se pueda apreciar una película delgada sobre el sustrato [145].

La principal desventaja de este método es que, a diferencia del método de spin coating, la propagación del sólido por el sustrato no se da de manera homogénea debido a la propagación irregular de la solución sobre el sustrato y la falta de un parámetro que asegure la distribución homogénea de la solución, como es el caso de la fuerza centrífuga en el método anterior.

3.1.4. Espectrofotometría Ultravioleta-Visible

Este es una técnica analítica que mide las longitudes de onda del rango ultravioleta o de luz visible que son absorbida o transmitidas a través de una muestra, relativo a una referencia [146].

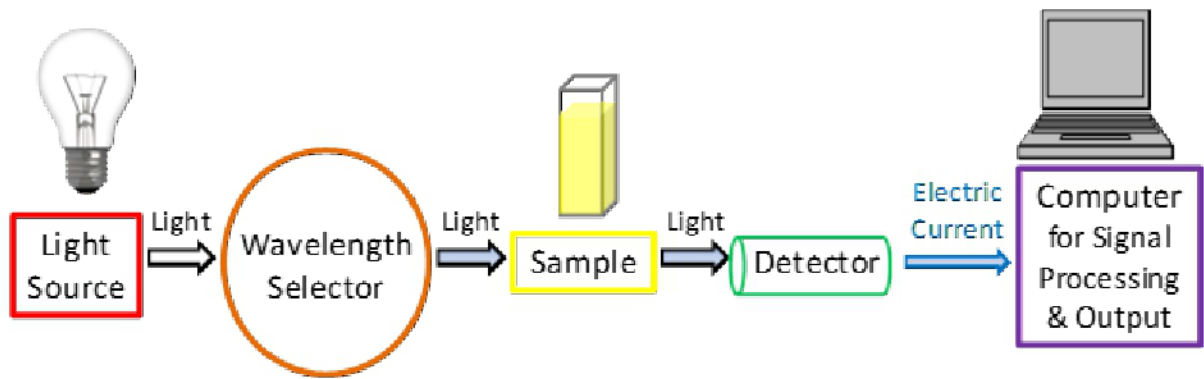


Figura 3.5: Esquema simplificado de un Espectrofotómetro UV [147]

Tal como se muestra en la figura 3.5, los componentes de un espectrofotómetro ultravioleta contiene los siguientes componentes y pasos:

1. La Fuente de Luz.

Elemento capaz de emitir luz sobre un amplio rango de longitudes de onda. Para sistemas con una sola fuente de luz se suelen utilizar lámparas de Xenón y para aquellos con dos lámparas suelen combinarse lámparas de tungsteno o halógenas, para la luz visible, con una lámpara de deuterio, para la luz UV.

2. Selección de la longitud de onda.

Con ayuda de software integrado o externo al espectrofotómetro, filtramos las longitudes de ondas tal que el sistema solo examine el espectro que nos interesa analizar. La manera más común de realizar esto es por medio de monocromadores, dispositivos ópticos que separan la luz en bandas estrechas de longitud de ondas, comúnmente con redes de difracción que pueden ser controladas.

3. Análisis de la muestra de referencia.

La luz proveniente de la fuente pasa por una muestra de referencia, usualmente un sustrato base como el vidrio.

4. Detección.

La luz que pasa por la muestra llega a un detector que transforma la luz incidente en una señal electrónica para un computador.

Generalmente los detectores están basados en una capa fotoeléctrica, en donde se eyectan electrones al ser expuestos a la luz o un semiconductor, el cual es expuesto a la luz. En ambos casos, se genera una corriente que es proporcional a la intensidad de la luz incidente sobre el detector.

5. Medición Computacional.

Posterior a la corriente generada por el detector, la señal resultante es enviada a un computador o una pantalla en donde se grafican el comportamiento óptico de la muestra tal como veremos en la metodología. En el caso de la muestra de referencia los datos no se muestran en pantalla si no que son almacenados por el software de análisis espectral como referencia para las mediciones de interés.

6. Se repiten los pasos anteriores con nuestras muestras a caracterizar ópticamente.

En la figura 3.6 se aprecia un ejemplo con UV Probe, el software para llevar a cabo la caracterización óptica.

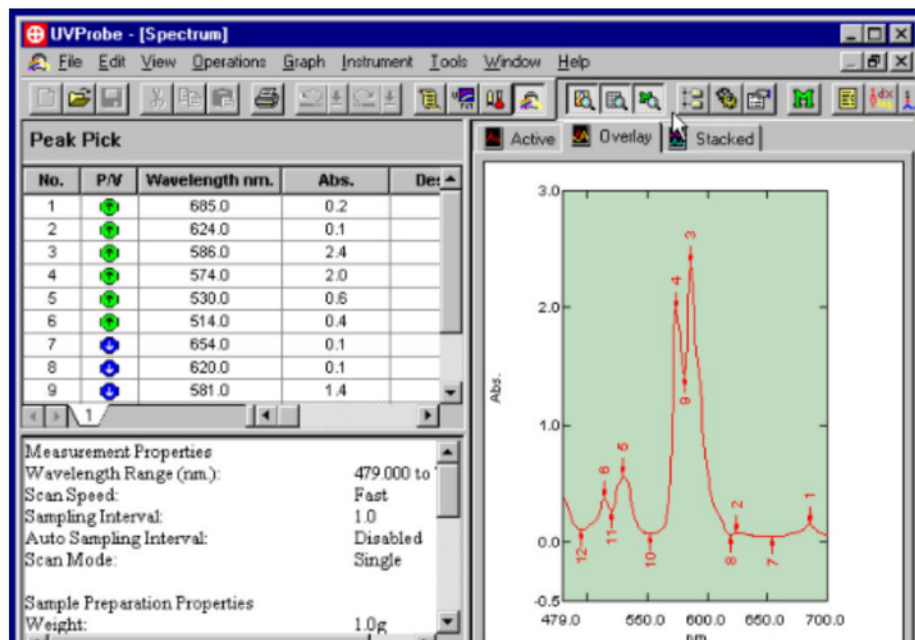


Figura 3.6: UV Probe - Software de Análisis Espectral conectado al Espectrofotómetro UV para caracterización óptica [148]

3.1.5. Software: Reffit y QtiPlot

Reffit es una herramienta de modelado diseñada con el objetivo de analizar el espectro óptico de sólidos, en particular, cantidades ópticas dependientes de la frecuencia como

1. Reflectividad $R(\omega)$,
 2. Conductividad óptica $\sigma(\omega)$,
 3. Índice de refracción n ,
 4. Función dieléctrica ϵ ,
- entre otros [149].

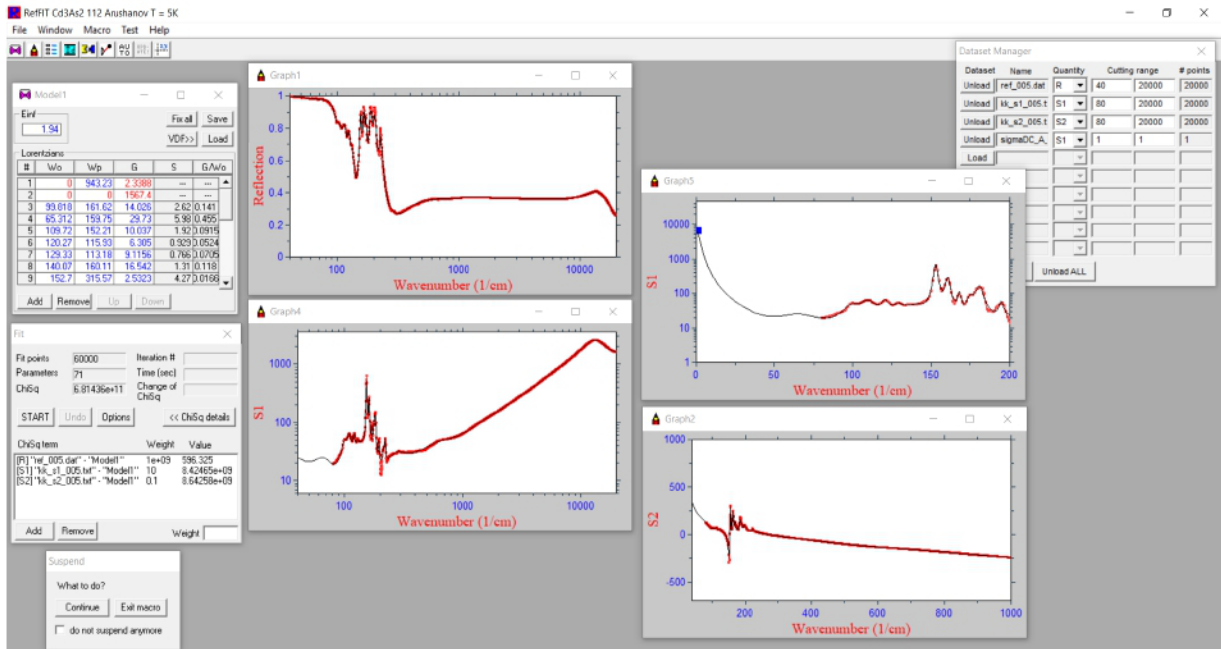


Figura 3.7: Interfaz de Reffit [150]

En su esencia, este programa busca modelar las componentes real e imaginaria de la función dieléctrica de un material ajustando distintos parámetros experimentales hasta obtener un modelo lo suficiente preciso.

El modelado de la función dieléctrica se puede hacer con fórmulas matemáticas (variando parámetros), o variacionalmente (variando la función dieléctrica)

En este trabajo no se discutirá la teoría detrás de este programa a detalle, pero se puede encontrar información detallada en el manual desarrollado por su creador [151].

Paralelo a Reffit, se empleará otro software denominado **Qtplot** que sigue una estructura similar a otros programas como OriginLab o SigmaPlot.

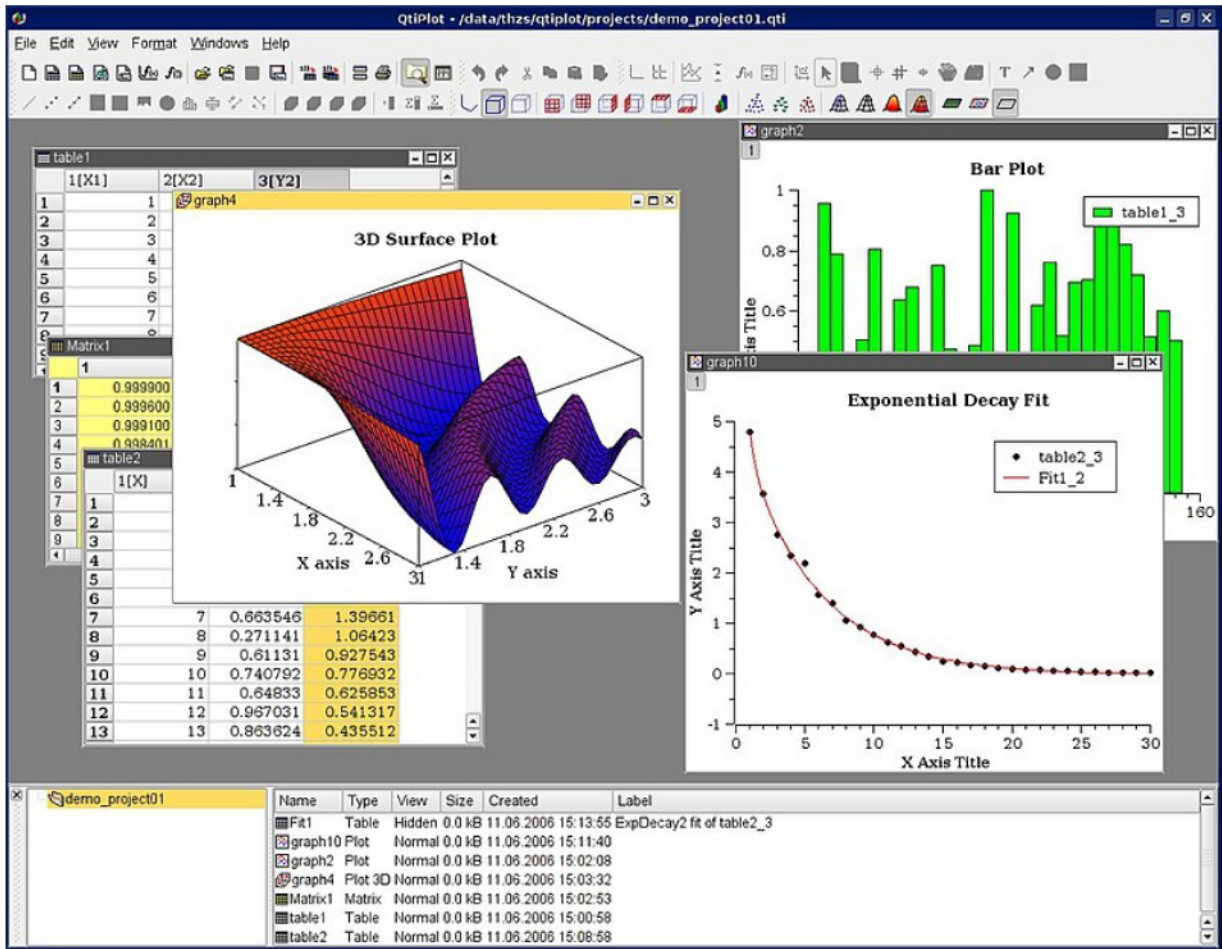


Figura 3.8: Interfaz de Qtiplot [152]

Qtiplot es un programa desarrollado para análisis y visualización de datos, y será el software de preferencia utilizado en este trabajo de graduación [153].

3.2. Metodología

3.2.1. Simulaciones Pre-Experimentales

En una primera etapa, se hicieron simulaciones con el toolkit MNPBEM de nanopartículas de *Au* y *Ag* en MATLAB con las estructuras y dimensiones listadas en el cuadro 3.1:

Estructura	Material	Dimensiones (nm)
Esfera	<i>Ag, Au</i>	$D : (20 - 120)nm$
Varilla Horizontal	<i>Ag, Au</i>	$L : (20 - 120)nm, W : 20nm$
Varilla Horizontal (Rotada)	<i>Ag, Au</i>	$L : (20 - 120)nm, W : 20nm$
Disco	<i>Ag</i>	$D : (20 - 120)nm, W : 10nm$

Cuadro 3.1: Estructura, material y dimensiones de las nanopartículas simuladas.

Donde W , D y L corresponden al grosor, diámetro y longitud de las nanopartículas, respectivamente. Adicionalmente, las dimensiones de las partículas fueron variadas en pasos de $20nm$ dentro del rango marcado en la tabla superior, de igual manera se utilizó $BiFeO_3$ como segundo medio en la simulación, de donde el medio superior se asumió que era aire.

Primeramente se utilizó el código apropiado para hallar los gráficos de sección eficaz de dispersión en función de longitud de onda, esto con el fin de hallar las longitudes de onda en donde ocurre la máxima sección eficaz de dispersión en las nanopartículas. El programa también nos brindó gráficos para la extinción y absorción los cuales fueron almacenados como referencia posterior y se pueden apreciar en los anexos.

Las longitudes de onda correspondientes al máximo de dispersión y halladas a partir de los gráficos de dispersión, así como sus dimensiones asociadas fueron introducidas en los códigos necesarios para hallar los mapas de campo eléctrico y la dispersión angular de la radiación incidente sobre las nanopartículas, y así poder conocer el comportamiento de la radiación en el sistema $BiFeO_3$ -nanopartícula.

Este procedimiento se llevo a cabo para cada estructura y material presentado en la tabla 3.1 modificando los parámetros necesarios dentro del código.

```

3 % tabla de funciones dieléctricas e interfaces.
14 - epstab = { epsconst( 1 ), epstable( 'silver.dat' ), epstable( 'BiFeO3_sin_k.dat' ) };
15 % ubicación de la interface del sustrato.
16 - ztab = 0;
17
18 % opciones por defectos con respecto a la estructura por capas del
19 % sistema.
20 - op = layerstructure.options;
21 % configuración de las estructuras por capas del sistema.
22 - layer = layerstructure( epstab, [ 1, 3 ], ztab, op );
23 % opciones concernientes a la simulación por el método de elementos de frontera (BEM).
24 %op1 = bemoptions( 'sim', 'stat', 'interp', 'curv', 'layer', layer );
25 - op = bemoptions( 'sim', 'ret', 'interp', 'curv', 'layer', layer );
26
27 % inicialización de nanoesfera.
28 - p = trisphere( 256, 60 );
29 % desplazamiento de nanoesfera sobre la interface.
30 %p = shift( p, [ 0, 0, - min( p.pos( :, 3 ) ) + 1 + ztab ] );
31 - p = shift( p, [ 0, 0, 31 ] );
32

```

Figura 3.9: Modificando el código para las esferas

Posterior a la recolección de datos, se llevó a cabo una superposición de todas las dispersiones angulares de la radiación incidente de cada nanopartícula respectivamente, tomando en cuenta las distintas dimensiones encontradas. Esto se hizo con el objetivo de determinar a cuales dimensiones los materiales propuestos presentaban mayor y menor dispersión angular de la radiación incidente.

3.2.2. Preparación de Sustratos con capas de $BiFeO_3$

Para poder avanzar con la etapa experimental fue necesario hacer un inventario de los recursos disponibles en el laboratorio, incluyendo los recursos de origen comercial y aquellos preparados en el laboratorio.

Forma	Tamaño (nm)	Concentración (mg/ml)	Cantidad Disponible (ml)	Pico de Resonancia (H20 - nm)	Lote (Proveedor)	Industrial
Esfera	17	X	180	518	EsferasDeOro#2 (UTP)	NO
	35	X	290	531	0.8mM (UTP)	NO
	40	0.8	3	524	XAUXR40-5M (NanoComposix)	SI
	46	X	290	550	0.6mM (UTP)	NO
	80	0.72	22	546	XAUXR40-5M (NanoComposix)	SI
Varilla	L:38-D:10	> 30 (micro_g/ml)	22	780	716812 (Aldrich)	SI
	L:41-D:10	> 30 (micro_g/ml)	22	808	716820 (Aldrich)	SI
	L:60-D:25	> 45 (micro_g/ml)	22	650	771686 (Aldrich)	SI

Cuadro 3.2: Inventario de nanopartículas de Au disponibles

Forma	Tamaño (nm)	Concentración (mg/ml)	Cantidad Disponible (ml)	Pico de Resonancia (H20 - nm)	Lote (Proveedor)	Industrial
Esfera	22	X	18	384	R-0.25 (UTP)	NO
	31	X	18	409	(UTP)	NO
	35	X	18	434	(UTP)	NO
	40	0.02	22	415	796204 (Aldrich)	SI
	80	0.02	22	460	795992 (Aldrich)	SI
Plato	E:10-D:80	0.02	22	750	796492 (Aldrich)	SI

Cuadro 3.3: Inventario de nanopartículas de Ag disponibles

Una vez hecho lo anterior, era necesario preparar todas las muestras necesarias para llevar a cabo las pruebas experimentales.

Como primer paso, se instaló un spin coater [12A Super Spin Coater, MXBAOHENG] en una cámara de gas, junto a dos platos calientes [IKA C-MAG HS 7]. El plato caliente mostrado a la izquierda se encontraba a 130°C , mientras que el de la derecha se encontraba a 260°C .



Figura 3.10: Sistema Spin-Coater y platos calientes

Una vez hecho lo anterior, se tomó una solución acuosa de BiFeO_3 preparada previamente por otro grupo de investigadores y se vertió sobre un vaso químico.

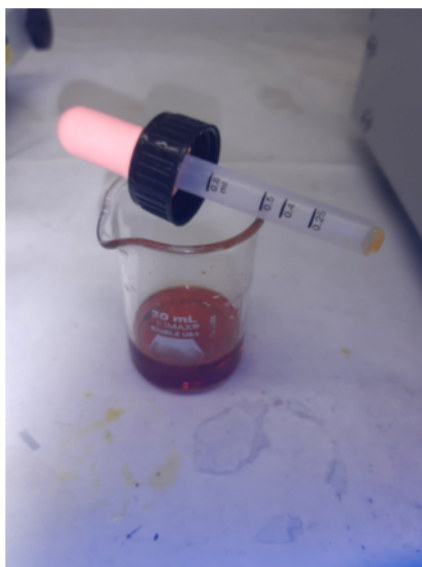


Figura 3.11: Solución de BiFeO_3

Para estas pruebas era evidente la necesidad de tener sustratos limpios, es por ello que fueron limpiados con agua destilada y se secados utilizando papel lente por su bajo

potencial como contaminante.

A continuación, se encendió la bomba de vacío [VIOT WVP5 Vacuum Pump] asociado al spin coater y se colocó un sustrato de vidrio sobre la abertura del spin coater, de esta manera el sustrato de vidrio queda fijado al equipo. El spin coater fue programado tal que realizara $3500 \frac{rev}{min}$ por 10s para cada inserción de $BiFeO_3$ sobre el sustrato.

Con un gotero, se insertó $0,25mL$ de $BiFeO_3$ al sustrato de vidrio y se encendió el spin coater por 10s con el objetivo de distribuir la solución uniformemente por el sustrato.

Luego de lo anterior, se tomó la muestra con una pinza y se colocó en el centro del plato caliente de $130^{\circ}C$ por $10min$. Inmediatamente, se pasó la muestra al plato caliente de $260^{\circ}C$ y se dejó reposar por otros $10min$.

Pasado el tiempo anterior, se colocó la muestra nuevamente en el spin coater y se repitió el mismo procedimiento otras cuatro veces para poder obtener cinco capas de $BiFeO_3$ sobre el sustrato de vidrio. Ya que no nos basta con solo una muestra, se prepararon más de diez para tener suficientes muestras para llevar a cabos las pruebas con nanopartículas.

Una vez terminada la inserción de capas de $BiFeO_3$ sobre todos los sustratos, era necesario darle una estructura de Perovskita a la sustancia, por lo que se colocaron las muestras en un horno tubular [MKLAB Tube Furnace SK2-MK-170-2A2] en donde las muestras fueron llevadas hasta $500^{\circ}C$ y luego se dejaron reposar en un extremo de la mufla para finalmente almacenarlos para su uso en las pruebas con nanopartículas. La cámara del horno tubular en donde se encontraban las muestras mantuvo un flujo de aire controlado de aproximadamente $0,2 \frac{L}{min}$.



Figura 3.12: Horno inteligente de MKLab

3.2.3. Insertando las nanopartículas metálicas

Una vez culminada la preparación de las muestras conteniendo vidrio y capas delgadas $BiFeO_3$, se pasó a la siguiente etapa.

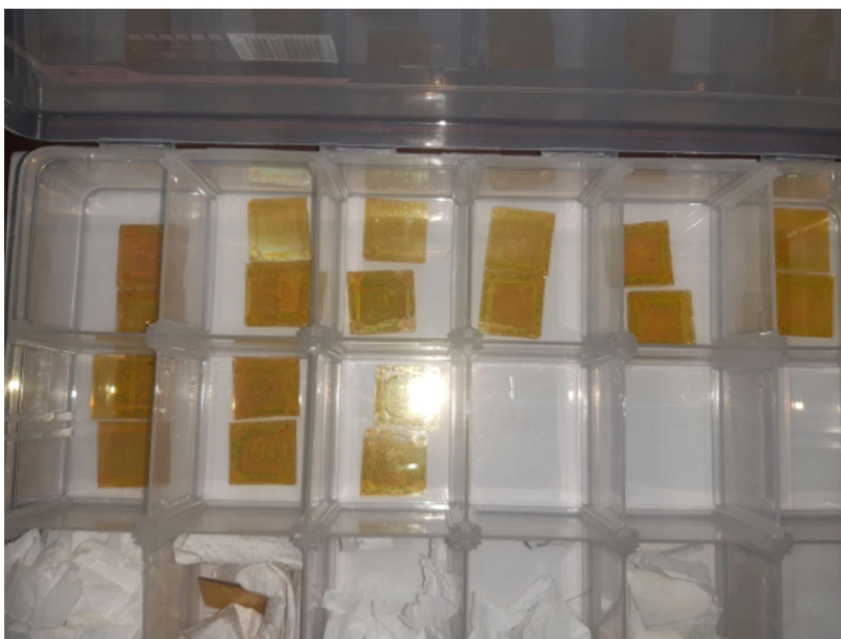


Figura 3.13: Muestras de vidrio con capas delgadas de $BiFeO_3$ resultantes sin cinta adhesiva

Luego, se colocó cinta adhesiva alrededor de todas las muestras con el objetivo de evitar el escape de la solución con nanopartículas fuera de las muestras al realizar el método de drop casting.

En la figura 3.14 se pueden apreciar las muestras utilizadas:



Figura 3.14: Soluciones de nanopartículas utilizadas

El Drop Casting se realizó repitiendo el mismo procedimiento intermitentemente. Primero, se liberó $0,25\text{mL}$ de la solución de nanopartículas con un gotero genérico sobre la muestra, luego se esperó a que el plato caliente provocara la evaporación del solvente tal que solo quedasen las nanopartículas sobre las muestras. El procedimiento se repitió hasta haber liberado $1,50\text{mL}$ de solución de nanopartículas y se llevó a cabo para cada solución disponible, de acuerdo al inventario, sobre las muestras. Las soluciones de oro comerciales de 40nm y 80nm se diluyeron un poco con agua destilada ya que las mismas presentaban una concentración muy alta.

3.2.4. Análisis espectral y Modelado de la BiFeO_3

El siguiente paso fue llevar las muestras a un espectrofotómetro UV [Shimadzu Spectrophotometer UV-1800] para obtener las curvas de reflectancia y transmitancia experimentales. La caracterización se realizó sobre ambas caras de las muestras, respectivamente, para observar como la luz cambiaba su comportamiento al incidir sobre el vidrio vs BiFeO_3 como primera interfase.

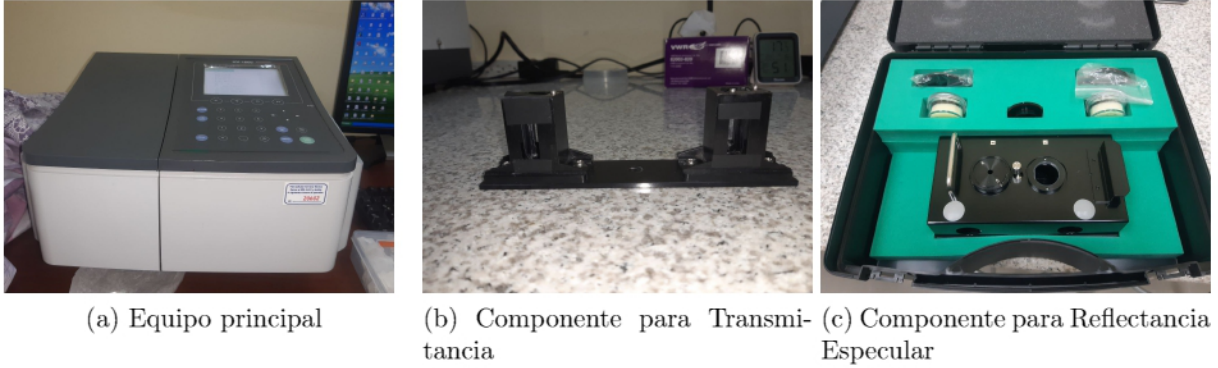


Figura 3.15: Espectrofotómetro UV-Visible utilizado

Los modelos se obtuvieron con ayuda del software 'UV Probe 2.51' el cual rápidamente graficaba el barrido de datos obtenidos por el espectrofotómetro.

Posterior a la recolección de los datos, resultaba importante conocer las propiedades ópticas de las muestras con $BiFeO_3$ que se utilizaron, es aquí en donde entró en juego el software de Reffit, el cual nos permitió utilizar una aproximación numérica para determinar estas propiedades.

Este programa tomó la transmitancia de la $BiFeO_3 + Vidrio$ obtenida por el espectrofotómetro UV y la modeló numéricamente utilizando múltiples curvas Lorentzianas.

Para ello, se tomó como base el modelo realizado por un investigador del laboratorio y se reajustó con el programa hasta llegar a un modelo aceptable para nuestros resultados experimentales.

3.2.5. Simulaciones Post-Experimentales

Para culminar el trabajo de investigación, se regresó al toolkit de MNPBEM17 en MATLAB para realizar las simulaciones de las muestras preparadas experimentalmente. Esto con el objetivo de complementar los datos experimentales con datos obtenidos computacionalmente.

A diferencia de los casos anteriores en los cuales se utilizó este toolkit, en esta ocasión el código fue modificado para:

1. Tomar en cuenta dos interfases: Aire- $BiFeO_3$ y $BiFeO_3$ -Vidrio.
2. Tomar los datos del $BiFeO_3$ obtenidos experimentalmente: espesor e índice de refracción del material.

Las modificaciones planteadas en los dos puntos anteriores fueron hechas con el objetivo de ajustar las simulaciones con mayor precisión a las condiciones experimentales.

Adicional a las simulaciones anteriores se llevó a cabo cuatro otras simulaciones particulares asumiendo esferas y un disco de *Ag*, respectivamente, y manteniendo un diámetro constante de $80nm$, con el objetivo de ver como el sistema respondía ante cambios particulares. Las simulaciones fueron:

-> Variación de la posición de la luz incidente sobre el sistema: un caso desde arriba del sistema y el otro desde debajo del mismo.

-> Desplazamiento de un disco horizontal con respecto al eje z .

-> Prueban con medios distintos al $BiFeO_3$.

-> Computación con dos esferas cercanas entre sí para simular el efecto de aglomeración de nanopartículas.

CAPITULO IV:
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. Resultados y Discusión

En esta sección se muestran los resultados y análisis de simulaciones numéricas de nanopartículas metálicas sobre sustratos de vidrio con capas delgadas de $BiFeO_3$ bajo distintas configuraciones. En adición, se presentan los resultados de transmitancia, reflectancia y propiedades ópticas obtenidas a partir de las muestras preparadas experimentalmente.

4.1. Simulaciones con nanopartículas

La estructura de esta sección se detalla en el siguiente orden:

1. Se presentan los gráficos de sección eficaz de dispersión superpuestos en función de la longitud de onda incidente, dicha onda presenta una polarización lineal a lo largo del eje x y su vector de onda \mathbf{k} está en dirección $-z$.
2. Se muestra una tabla por cada nanopartícula detallando los siguientes aspectos por columna:
 - a) 1ra columna: Dimensiones de la nanopartícula.
 - b) 2da columna: Magnitud del campo eléctrico, $|\mathbf{E}|$ alrededor de la partícula y su variación al incrementar sus dimensiones, tomando como referencia el plano x, z .
 - c) 3era columna: Dispersión de luz en tres dimensiones alrededor de la nanopartícula, los colores y sus rangos numéricos asociados representan el módulo del vector de Poynting, $|\mathbf{S}|$.
 - d) 4ta columna: Vista bidimensional de la dispersión angular de la luz en el plano x, z a partir del gráfico tridimensional de la columna anterior. Se utiliza una escala polar para poder trabajar en el espacio de los ángulos.
3. Se visualiza la superposición de la dispersión angular de la luz en 2D para las distintas dimensiones de la nanopartícula. La metodología se repite para el resto de las nanopartículas estudiadas.

Algunos puntos a tomar en cuenta son los siguientes:

-> Todos los materiales se analizaron de $20nm$ en $20nm$ en el rango entre los $20nm$ y $120nm$.

-> En algunos casos se presentan dos longitudes de onda por dimensión debido a que los curvas relevantes presentan tanto dipolos como cuadrupolos, es decir, dos picos de

resonancia. Lo anterior implica que es necesario estudiar la radiación incidente sobre la nanopartícula desde dos perspectivas diferentes: o dipolo y o cuadrupolo.

-> El eje y se muestra en escala logarítmica, $\log(y)$, ya que de esta manera se pueden apreciar con mayor detalle las curvas obtenidas.

-> La estructura del sistema es: Aire -> Nanopartícula -> $BiFeO_3$.

-> Leyenda utilizada:

Simbología presente	
L	Longitud del material
W	Espesor del material
D	Diámetro del material
\mathbf{E}_0	Campo eléctrico incidente sobre nanopartícula
\mathbf{E}	Campo eléctrico resultante debido a nanopartícula
$ \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{E}_0} ^2$	Amplificación del campo eléctrico producto de nanopartícula*
$ \mathbf{S} $	Magnitud del vector de Poynting
$A.T.$	Sección Eficaz de Dispersión
λ	Longitud de onda

Cuadro 4.1: Símbolos presentes en la sección

(*) Este factor corresponde al módulo de la razón entre el campo eléctrico resultante y el campo eléctrico incidente, por lo que nos brinda la amplificación relativa del campo eléctrico producto de la presencia de la nanopartícula.

4.1.1. Esferas

La muestra conteniendo nanopartículas esféricas fue configurada como se muestra en la figura 4.1, de donde la luz incidente (representada por el vector de onda \mathbf{k}) se encuentra en dirección perpendicular a la muestra. Se varía el diámetro de las esferas.

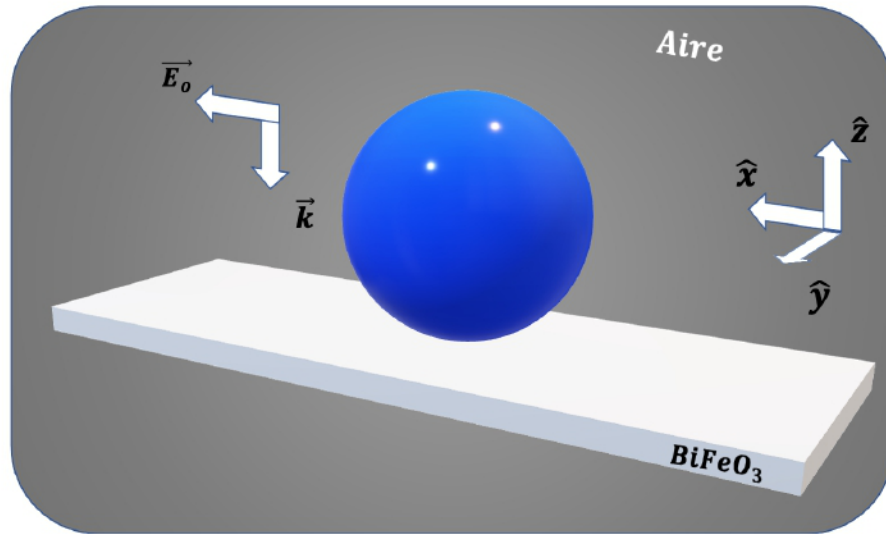


Figura 4.1: Esfera ubicada sobre muestra con $BiFeO_3$

A) Estructura de Oro

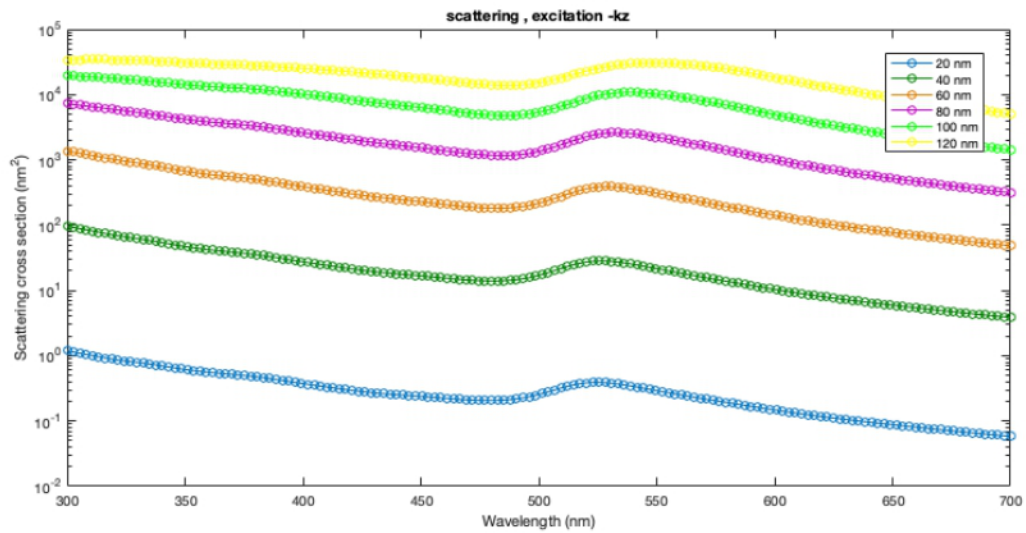


Figura 4.2: Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Au.

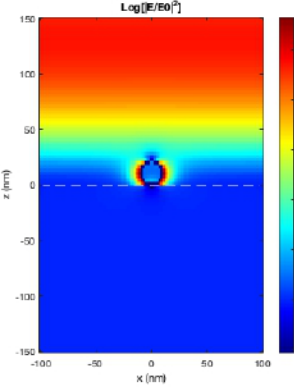
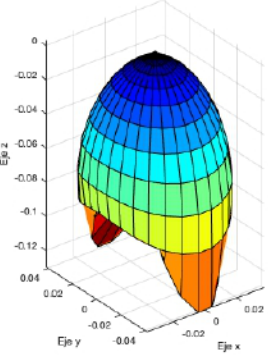
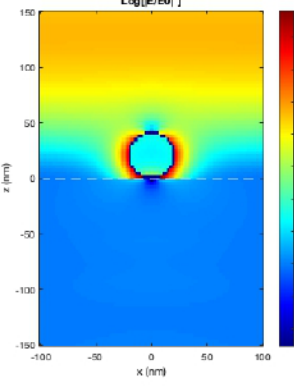
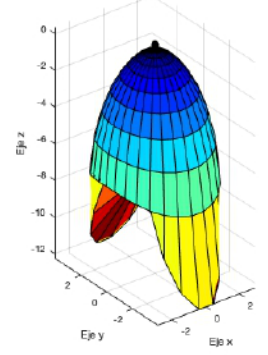
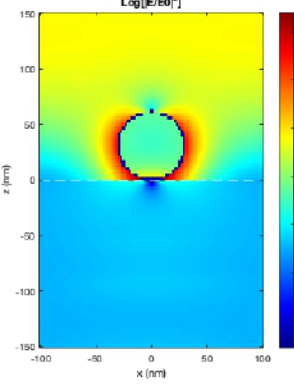
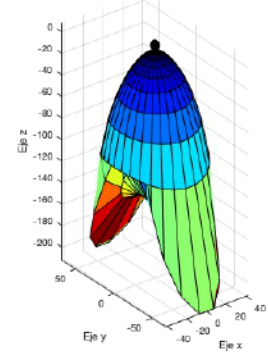
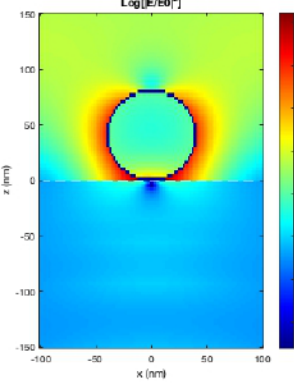
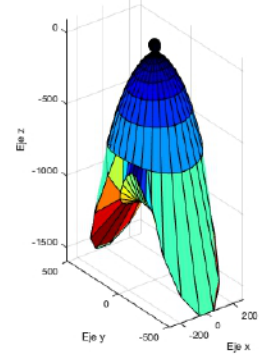
Tamaño (<i>nm</i>)	Longitud de Onda (<i>nm</i>)	A.T. (<i>nm</i> ²)	Dispersión (%)
20	525,5	$3,92 \times 10^{-1}$	1,1
40	525,5	$2,84 \times 10^1$	5,7
60	528,2	$3,90 \times 10^2$	13,3
80	533,6	$2,60 \times 10^3$	25,5
100	538,9	$1,08 \times 10^4$	38,2
120	549,7	$3,04 \times 10^4$	51,8

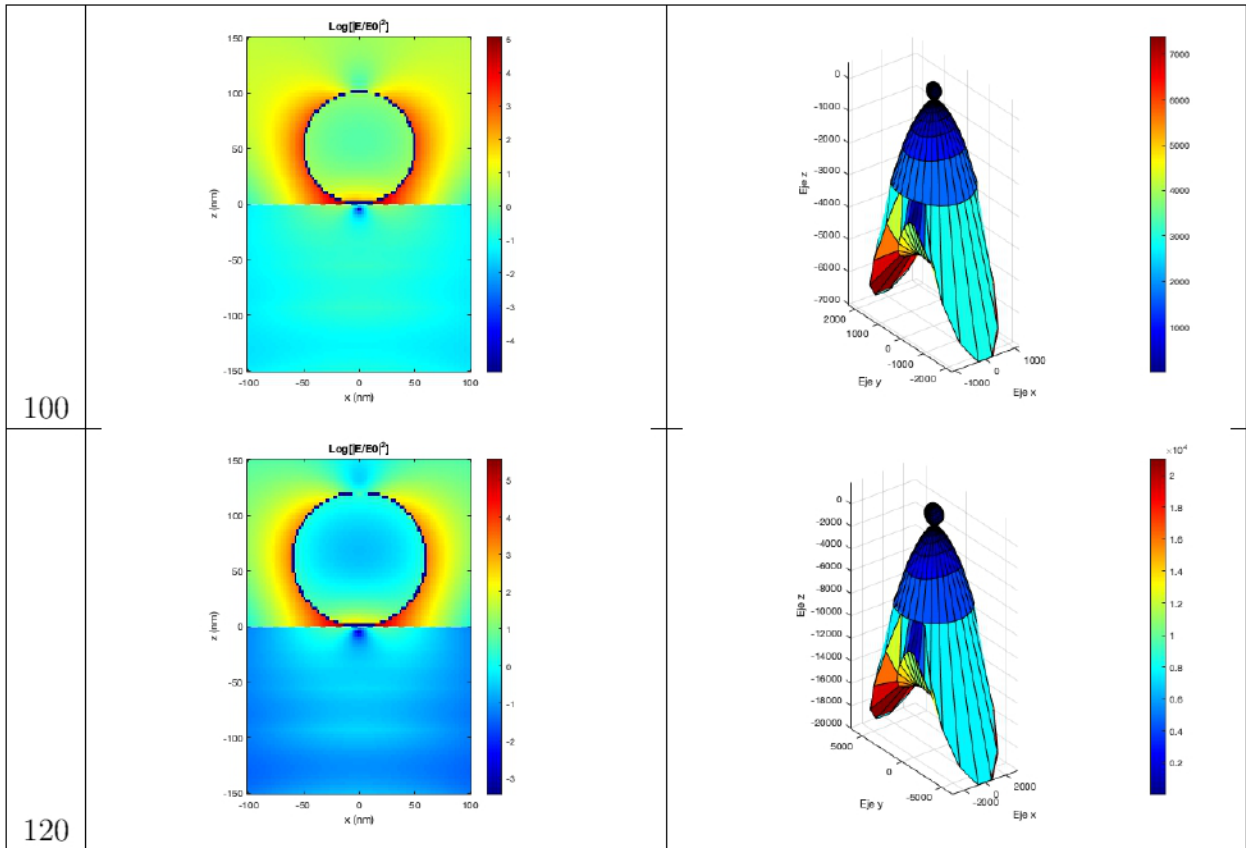
Cuadro 4.2: Dispersión de esferas de Au

De los resultados anteriores se observa que:

- A mayor diámetro esférico:
 - > Se desplaza el pico de resonancia a longitudes de onda mayores.
 - > Crece la sección eficaz de dispersión.
 - > La luz dispersada de las nanopartículas incrementa medianamente al aumentar el radio de la esfera. Este comportamiento se ha observado en otras publicaciones [160].
- La zona donde se presentan los picos de resonancia está entre los $(500 - 550)nm$, en el rango de la luz visible, esto se puede contrastar con los resultados de Anderson et al [163].

Las secciones eficaces de dispersión son comparables con los datos en el artículo de van Dijk et al [162].

T. (nm)	Mapa de $ E $ en 2D	Mapa de $ S $ en 3D
20		
40		
60		
80		



Cuadro 4.3: Comportamiento radiativo de esferas de Au

La dispersión angular superpuesta de todas las partículas en 2D nos brinda la siguiente curva polar:

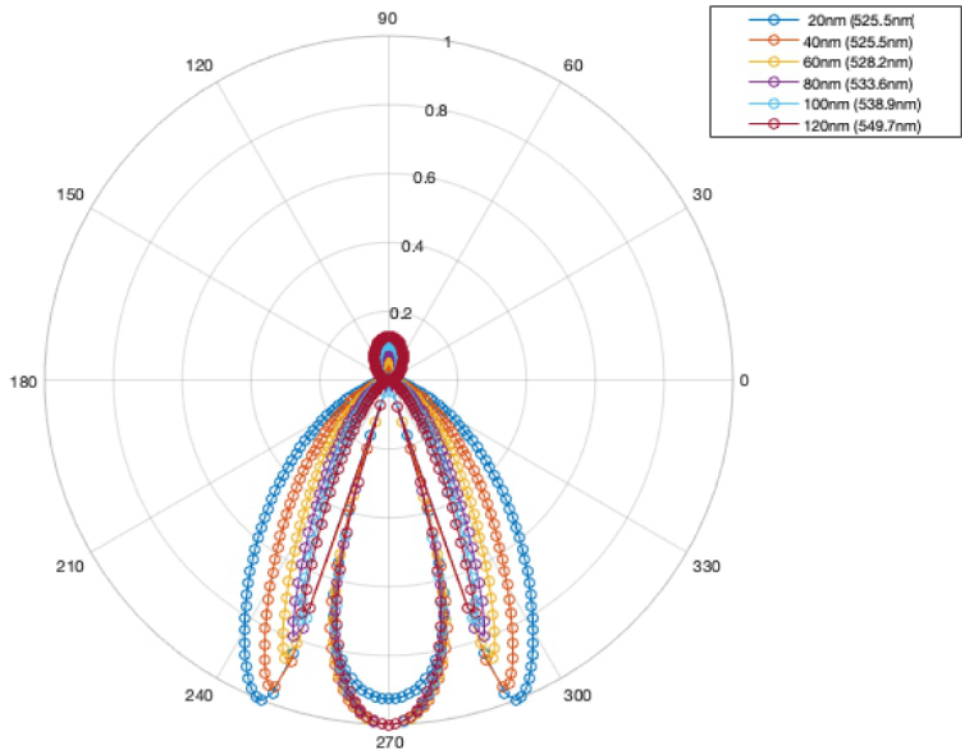


Figura 4.3: Superposición de Dispersión Angular para esferas de Au

De los resultados anteriores se observa que:

- Al incrementar el diámetro de la esfera:
 - > La magnitud del campo eléctrico es amplificado en la vecindad de la nanopartícula.
 - > Menor es la dispersión angular de la luz incidente sobre la nanopartícula.
 - > La dispersión se da en mayor medida dentro de la muestra.
 - > La intensidad del flujo de energía electromagnética hacia la muestra toma una geometría mucho más puntual de dos extremos e incrementando su magnitud.
- La absorción de energía disminuye por parte de la nanopartícula.
- El comportamiento de la dispersión radiativa es evidentemente dipolar.

B) Estructura de Plata

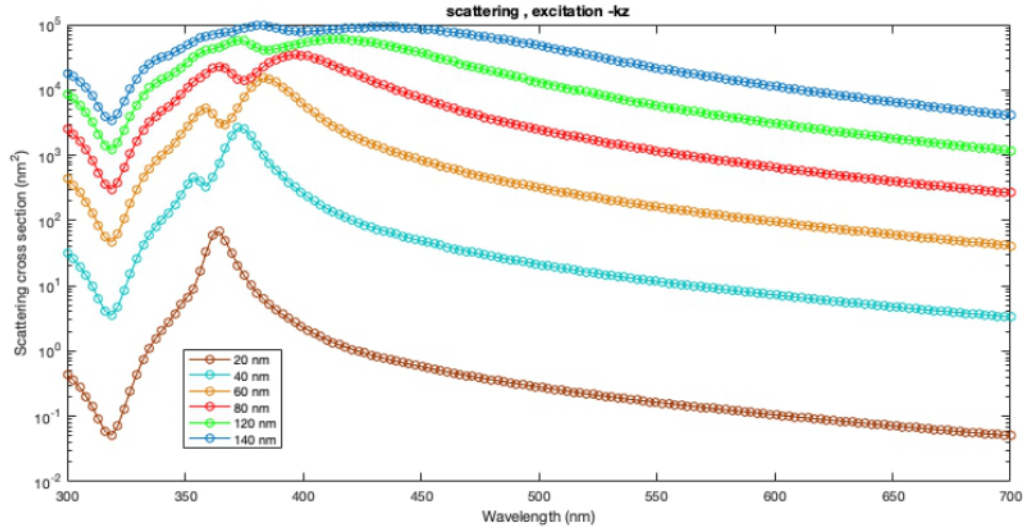


Figura 4.4: Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Ag.

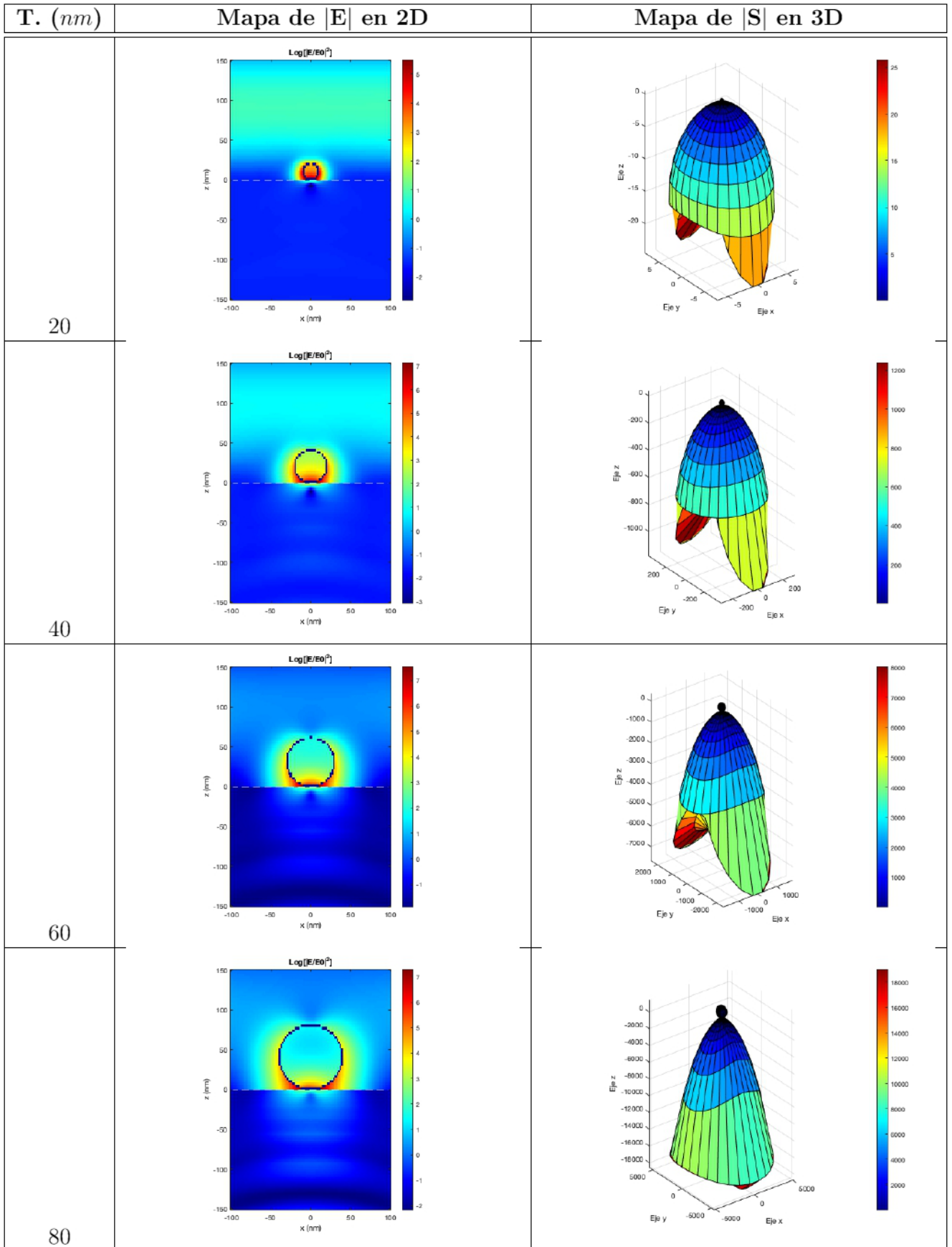
De los resultados anteriores se observa que a mayor diámetro esférico aparecen dos picos de resonancia, que se desplazan hacia longitudes de onda mayores y, como veremos más adelante, los dos picos de resonancia corresponden, de derecha a izquierda, a un modo dipolar y uno cuadrupolar. De igual manera, crece la sección eficaz de dispersión.

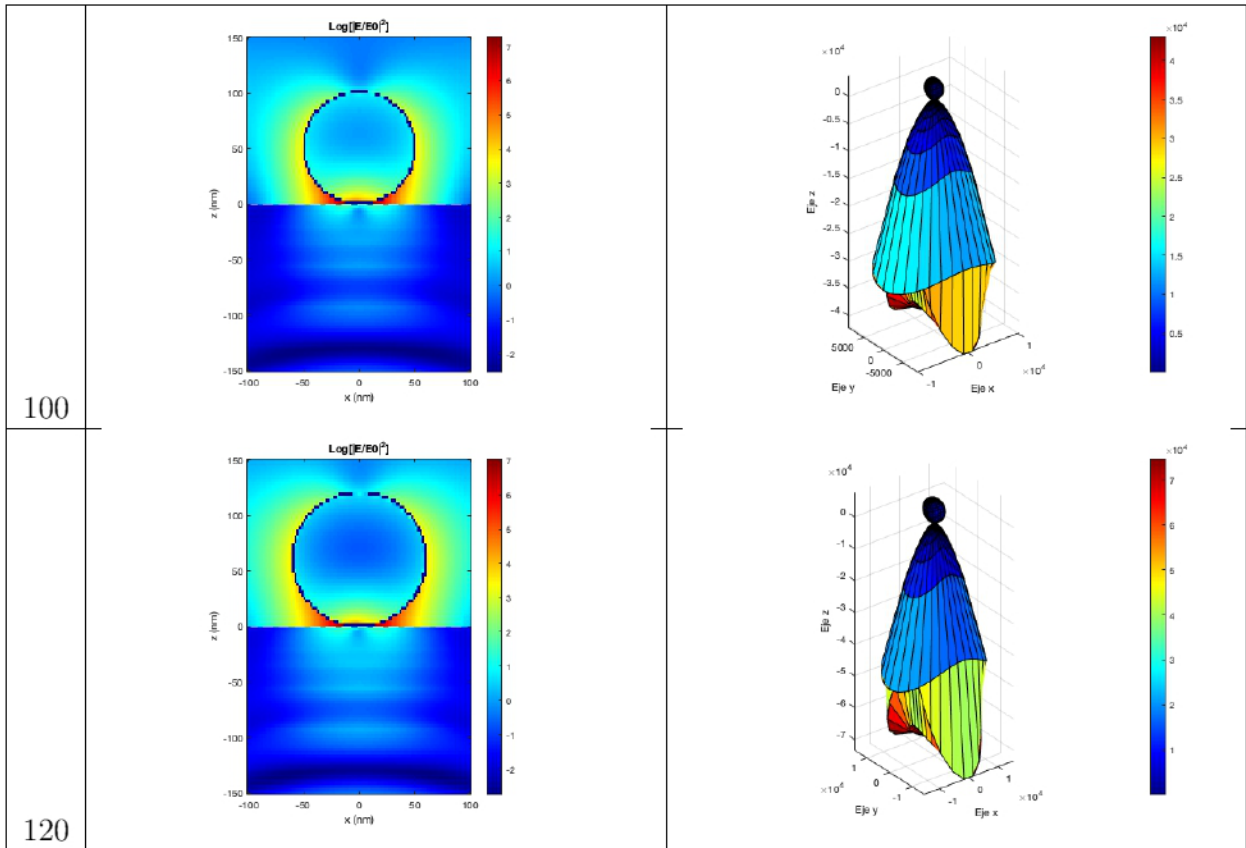
- La zona donde se presentan los picos de resonancia está entre los $(300 - 450)nm$, en el rango de la luz ultravioleta y tocando el espectro de luz visible, lo cual puede compararse con el documento publicado por Marhaba [164].

-> **Radiación Dipolar**

Tamaño (nm)	Longitud de Onda (nm)	A.T. (nm^2)	Dispersión (%)
20	364,4	68,2	9,1
40	372,5	2605	37,4
60	383,2	$1,50 \times 10^4$	65,8
80	396,6	$3,43 \times 10^4$	75,6
100	412,8	$5,97 \times 10^4$	79,4
120	431,5	$9,16 \times 10^4$	83,3

Cuadro 4.4: Dispersión de esferas de Ag (Dipolo)





Cuadro 4.5: Comportamiento radiativo de esferas de Ag (Dipolo)

La dispersión angular superpuesta de todas las partículas en 2D nos brinda la siguiente curva polar:

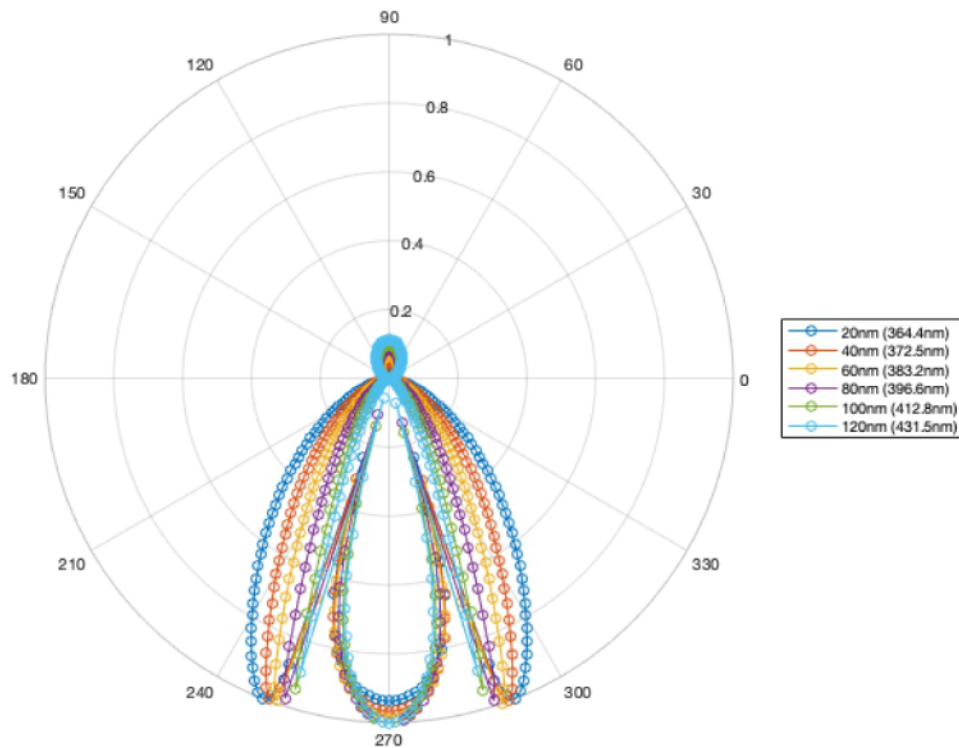


Figura 4.5: Superposición de Dispersión Angular para esferas de Ag (Dipolo)

De los resultados anteriores se observa que:

- Al incrementar el diámetro de la esfera de plata:
 - > La luz dispersada de las nanopartículas incrementa fuertemente y a mayor intensidad que las esferas de oro, como lo halló Ruffino [159].
 - > Se reduce la cantidad de energía absorbida por la nanopartícula.
 - > La dispersión se da en mayor medida dentro de la muestra.
 - > La magnitud del campo eléctrico permanece aproximadamente constante alrededor de la nanopartícula pero presenta una mayor intensidad en la interfase con el resto de la muestra.
 - > La dispersión angular se hace progresivamente menor.
 - > La intensidad del flujo de energía electromagnética hacia la muestra pasa de una geometría mucho más puntual de dos extremos a una elipsoidal e incrementa su magnitud.
- El comportamiento de la dispersión radiativa es dipolar.

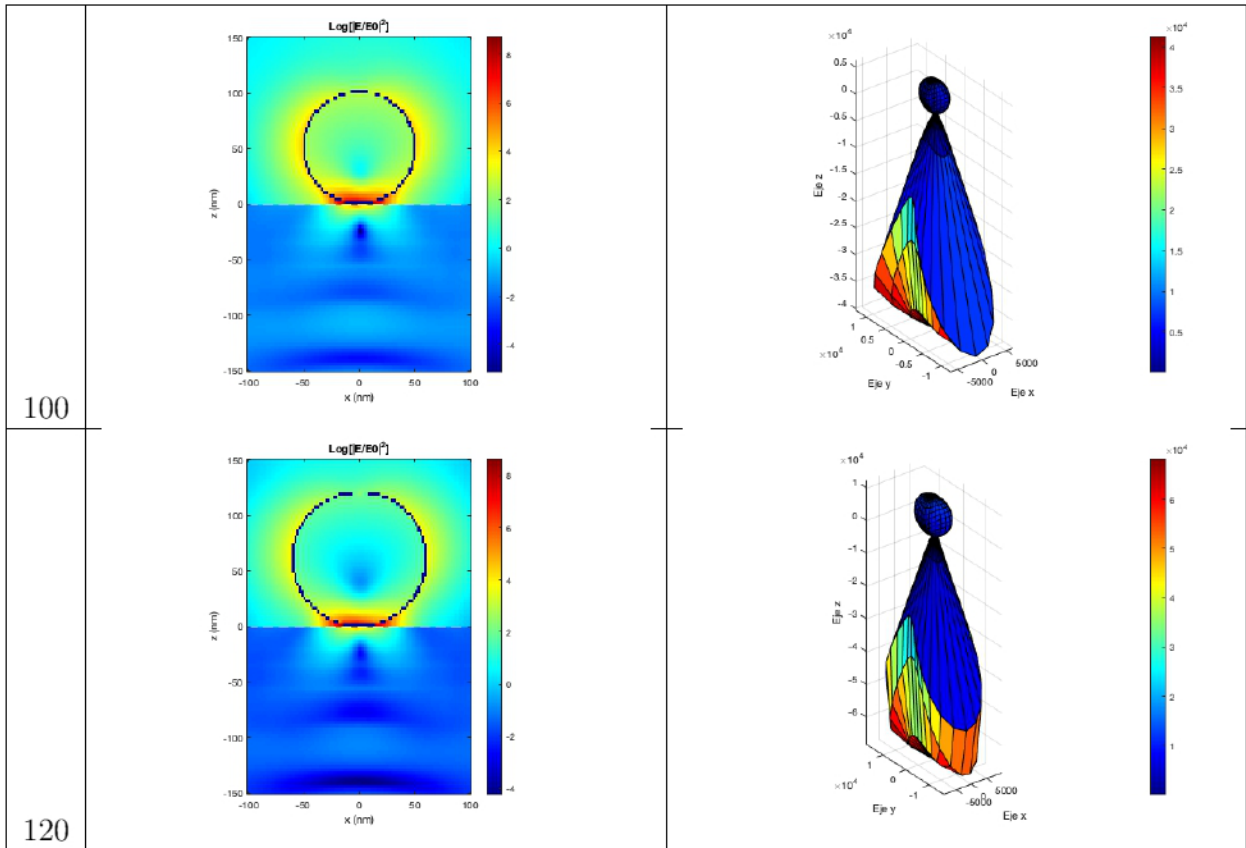
Los mapas de distribución del campo eléctrico alrededor de la esfera coinciden con los resultados hallados por Schmid et al [165].

-> **Radiación Cuadripolar**

Tamaño (<i>nm</i>)	Longitud de Onda (<i>nm</i>)	A.T. (<i>nm</i>²)	Dispersión (%)
20	364,4	68,2	9,1
40	353,7	455,6	12,1
60	359,1	5334	26,8
80	364,4	$2,32 \times 10^4$	44,4
100	372,5	$5,74 \times 10^4$	61,5
120	380,5	$9,82 \times 10^4$	75,0

Cuadro 4.6: Dispersión de esferas de Ag (Cuadrupolos)

T. (nm)	Mapa de $ E $ en 2D	Mapa de $ S $ en 3D
20		
40		
60		
80		



Cuadro 4.7: Comportamiento radiativo de esferas de Ag (Cuadrupolos)

La dispersión angular superpuesta de todas las partículas en 2D nos brinda la siguiente curva polar:

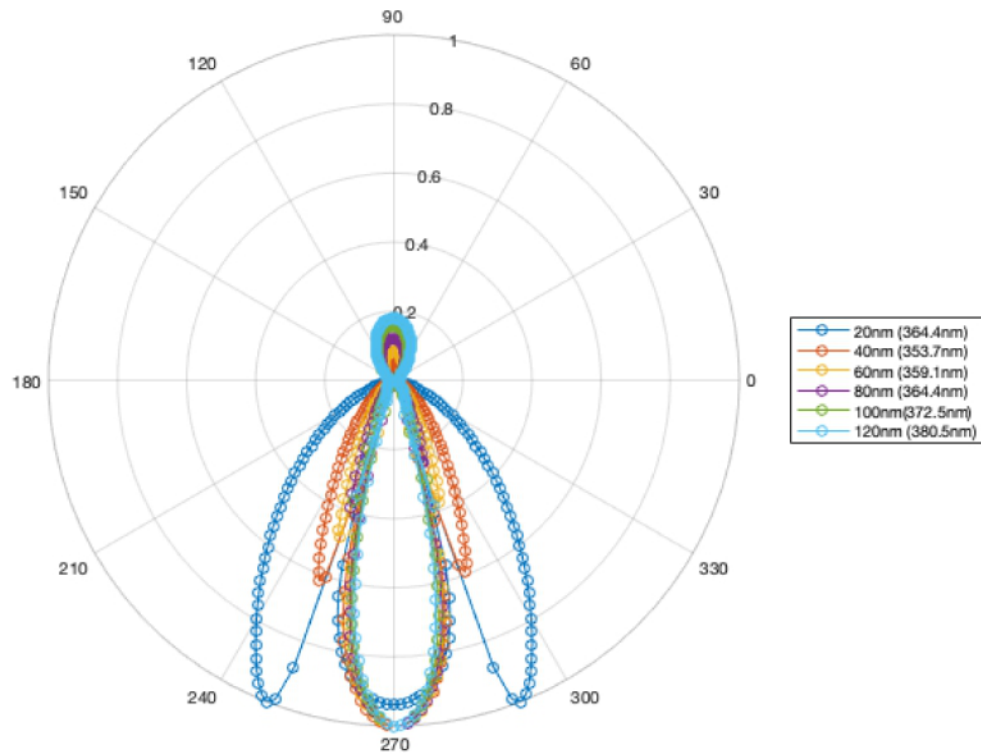


Figura 4.6: Superposición de Dispersión Angular para esferas de Ag (Cuadrupolos)

De los resultados anteriores se observa que:

- Al incrementar el diámetro de la esfera de plata:
 - > La luz dispersada de las nanopartículas incrementa medianamente al aumentar el radio de la esfera, pero con un menor porcentaje que en la radiación dipolar.
 - > Se reduce la cantidad de energía absorbida por la nanopartícula.
 - > La dispersión se da en mayor medida dentro de la muestra.
 - > La magnitud del campo eléctrico permanece aproximadamente constante alrededor de la nanopartícula, pero presenta una mayor intensidad en la interface con el resto de la muestra.
 - > La dispersión angular se hace rápidamente menor.
 - > La intensidad del flujo de energía electromagnética hacia la muestra pasa de una geometría mucho más puntual de dos extremos a una semi-piramidal e incrementa su magnitud.
- El comportamiento de la dispersión radiativa es cuadrupolar.

Más información sobre las secciones eficaces ópticas de nanopartículas esféricas de plata se puede hallar en el artículo de Hlaing et al [161], así como Burrows y Barnes [166].

4.1.2. Varillas Horizontales

La muestra con nanopartículas con forma de varilla fue configurada como se muestra en la figura 4.7, de donde la luz incidente (representada por el vector de onda \mathbf{k}) se encuentra en dirección perpendicular a la muestra, y la longitud de la varilla es paralela al campo eléctrico, \mathbf{E}_0 . Se asume un grosor de $10nm$ y se varía la longitud de las varillas.

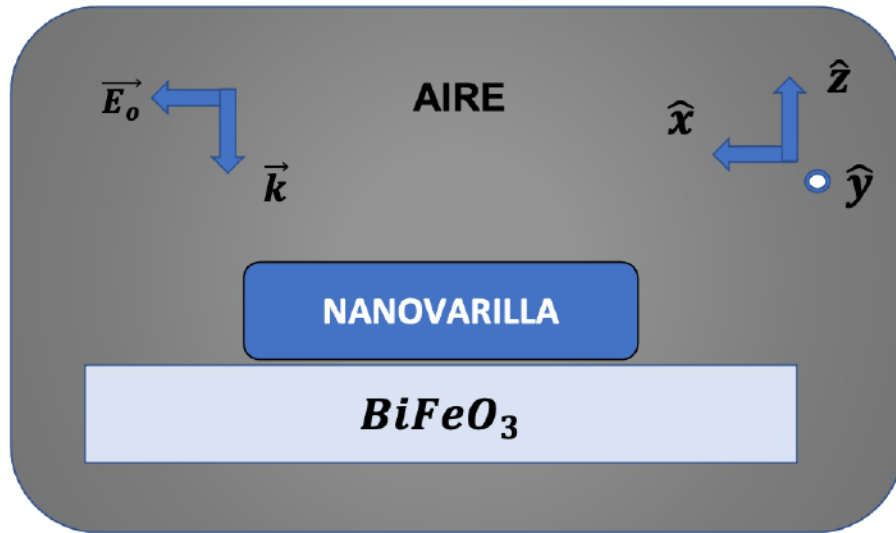


Figura 4.7: Varilla ubicada sobre muestra con $BiFeO_3$

A) Estructura de Oro

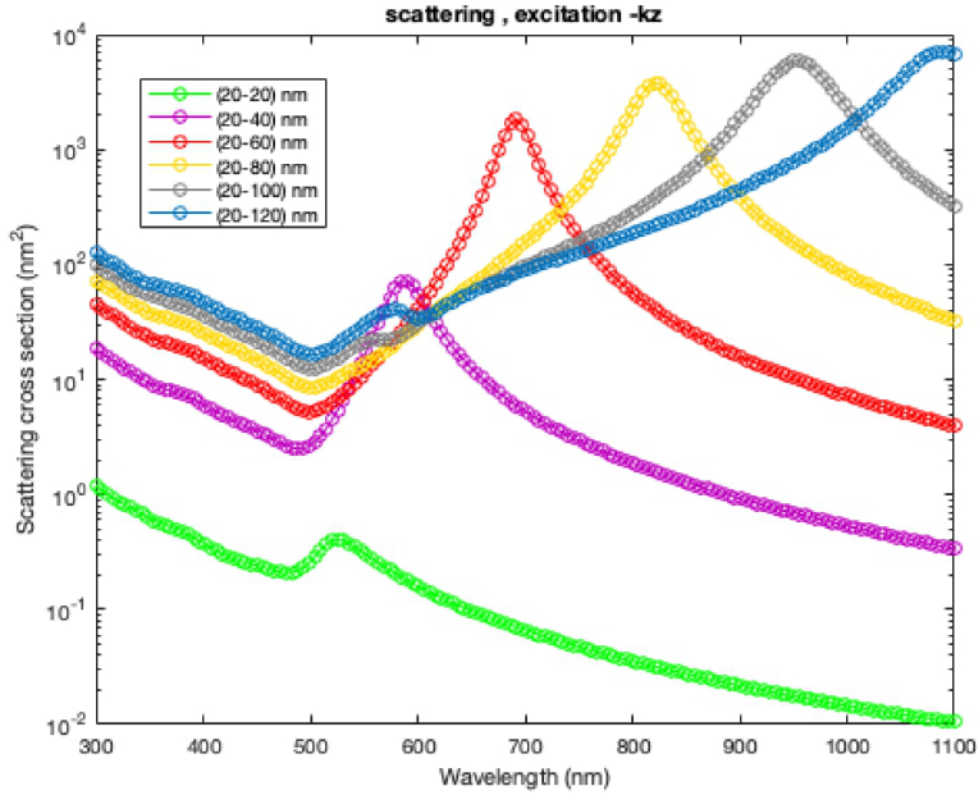


Figura 4.8: Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Au.

Tamaño (nm)	Longitud de Onda (nm)	A.T. (nm^2)	Dispersión (%)
20	525,5	$4,07 \times 10^{-1}$	1,1
40	589,9	$7,26 \times 10^1$	6,9
60	691,9	1814	25,3
80	820,8	$3,78 \times 10^3$	30,5
100	955	5897	32,8
120	1089	7144	31,6

Cuadro 4.8: Dispersión de varillas de Au

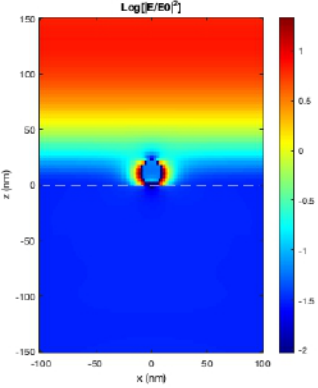
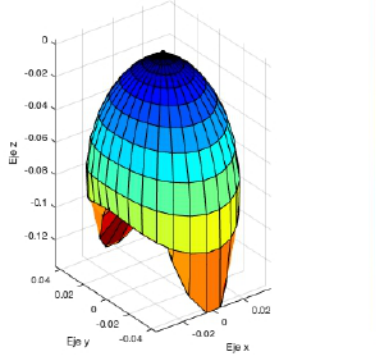
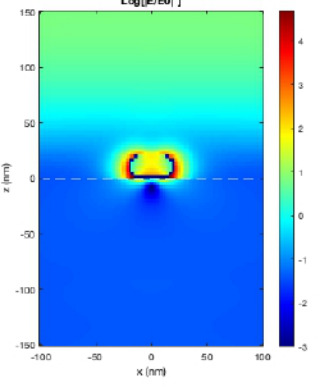
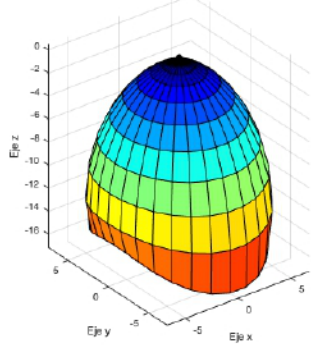
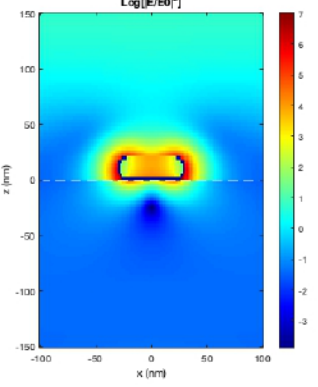
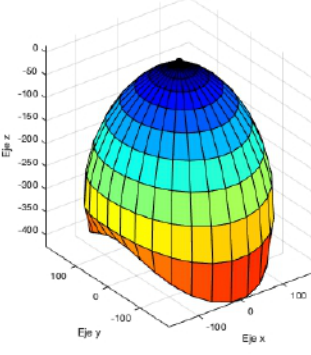
De los resultados anteriores se observa que:

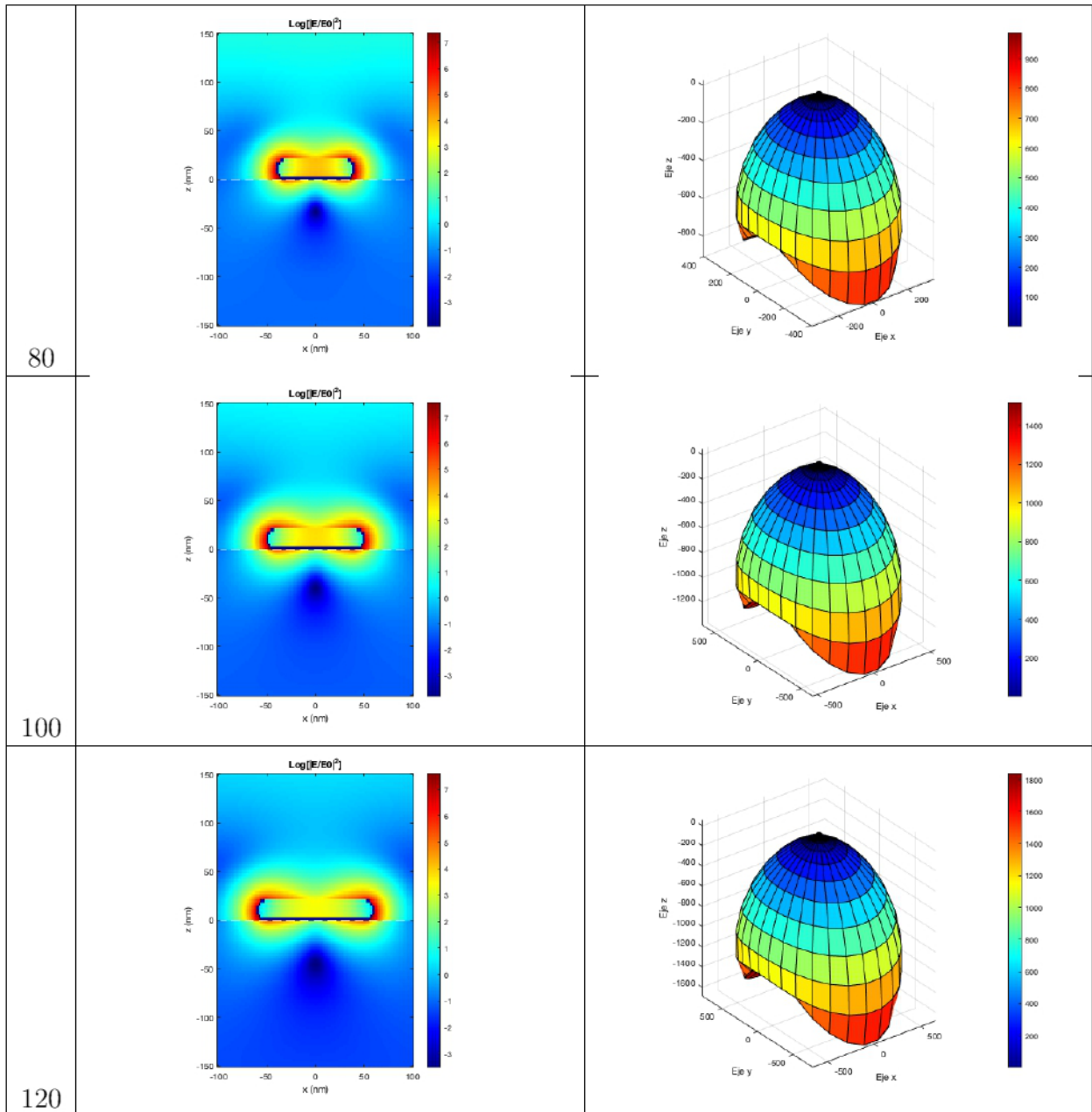
- A mayor longitud de las varillas:
 - > Aparecen un pico de resonancia, que se desplazan hacia longitudes de onda mayores.

- > La luz dispersada de las nanopartículas incrementa ligeramente.
- > Crece la sección eficaz de dispersión.

- El pico de resonancia correspondiente al dipolo se desplaza en gran medida desde los $500nm$ hasta los $1100nm$, cubriendo el espectro desde la luz visible hasta el infrarrojo cercano.
- Los picos de resonancia corresponden a modos dipolares.

Estos datos se pueden comparar con los hallazgos de Li, Song y Qiao [167].

T. (nm)	Mapa de $ E $ en 2D	Mapa de $ S $ en 3D
20		
40		
60		



Cuadro 4.9: Comportamiento radiativo de varillas de Au

La dispersión angular superpuesta de todas las partículas en 2D nos brinda la siguiente curva polar:

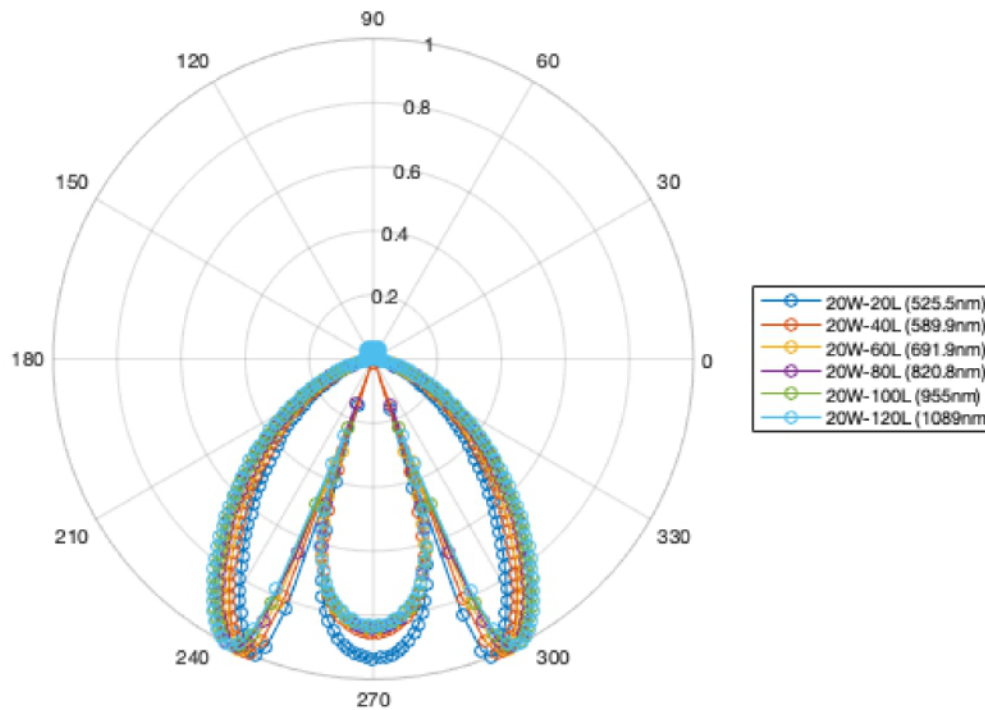


Figura 4.9: Superposición de Dispersión Angular para varillas de Au

De los resultados anteriores se observa que:

- Al incrementar la longitud de las varillas:
 - > La magnitud del campo eléctrico es amplificado en la vecindad de la nanopartícula.
 - > Mayor es la dispersión angular de la luz incidente sobre la nanopartícula.
 - > La dispersión se da en mayor medida dentro de la muestra.
 - > La intensidad del flujo de energía electromagnética hacia la muestra retiene una geometría elipsoidal.
 - > La nanopartícula absorbe una parte significativa de la energía incidente.
- El comportamiento de la dispersión radiativa es evidentemente dipolar y puede compararse con el trabajo de Yang, Sun, et al [168].

Harrison y Ben-Yakar hacen un trabajo interesante en donde colocaron nanovarillas de oro sobre una muestra con Si y midieron los resultados [169].

B) Estructura de Plata

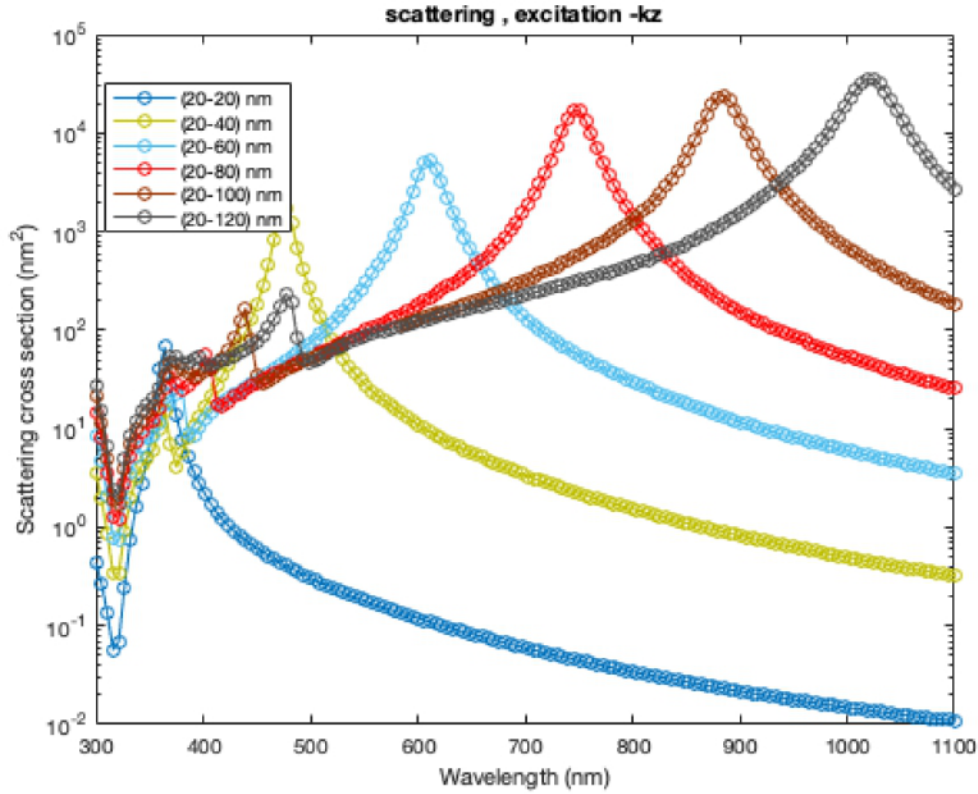


Figura 4.10: Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Ag.

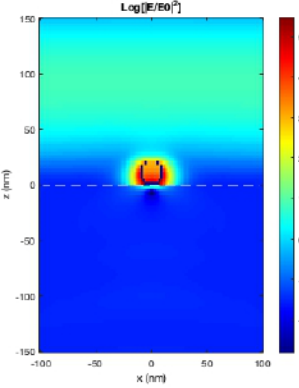
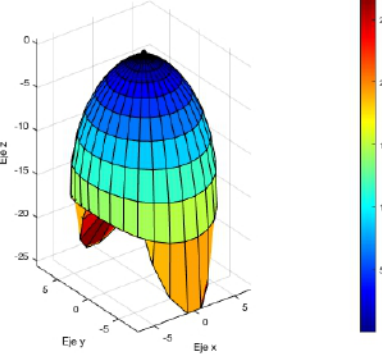
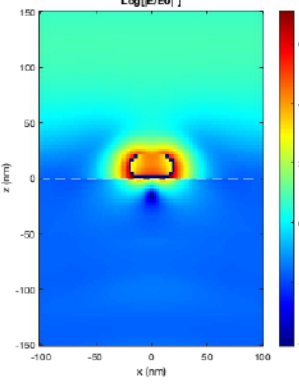
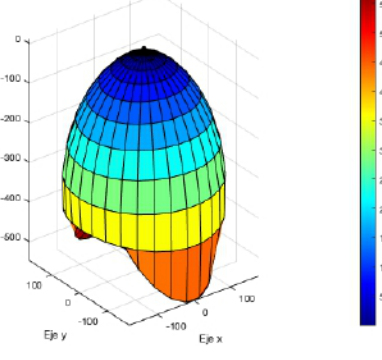
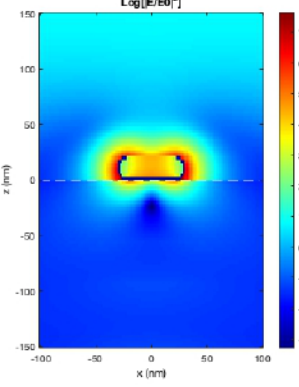
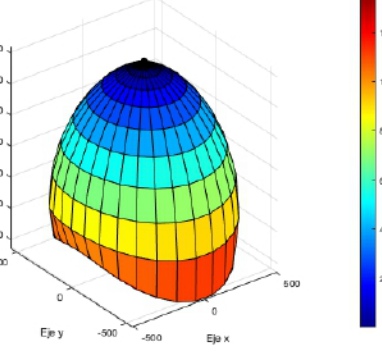
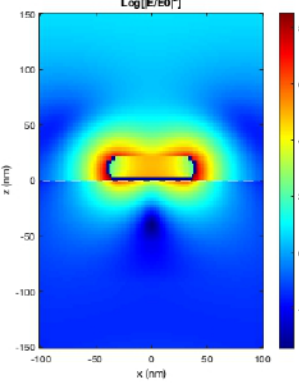
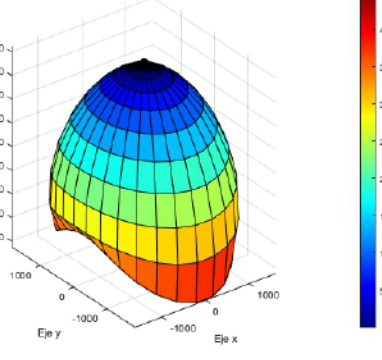
Tamaño (nm)	Longitud de Onda (nm)	A.T. (nm^2)	Dispersión (%)
20	364,4	67,53	9,4
40	477,2	1756	38,5
60	611,4	5329	49,3
80	745,6	$1,70 \times 10^4$	71,4
100	885,2	$2,41 \times 10^4$	71,7
120	1019	$3,54 \times 10^4$	75,2

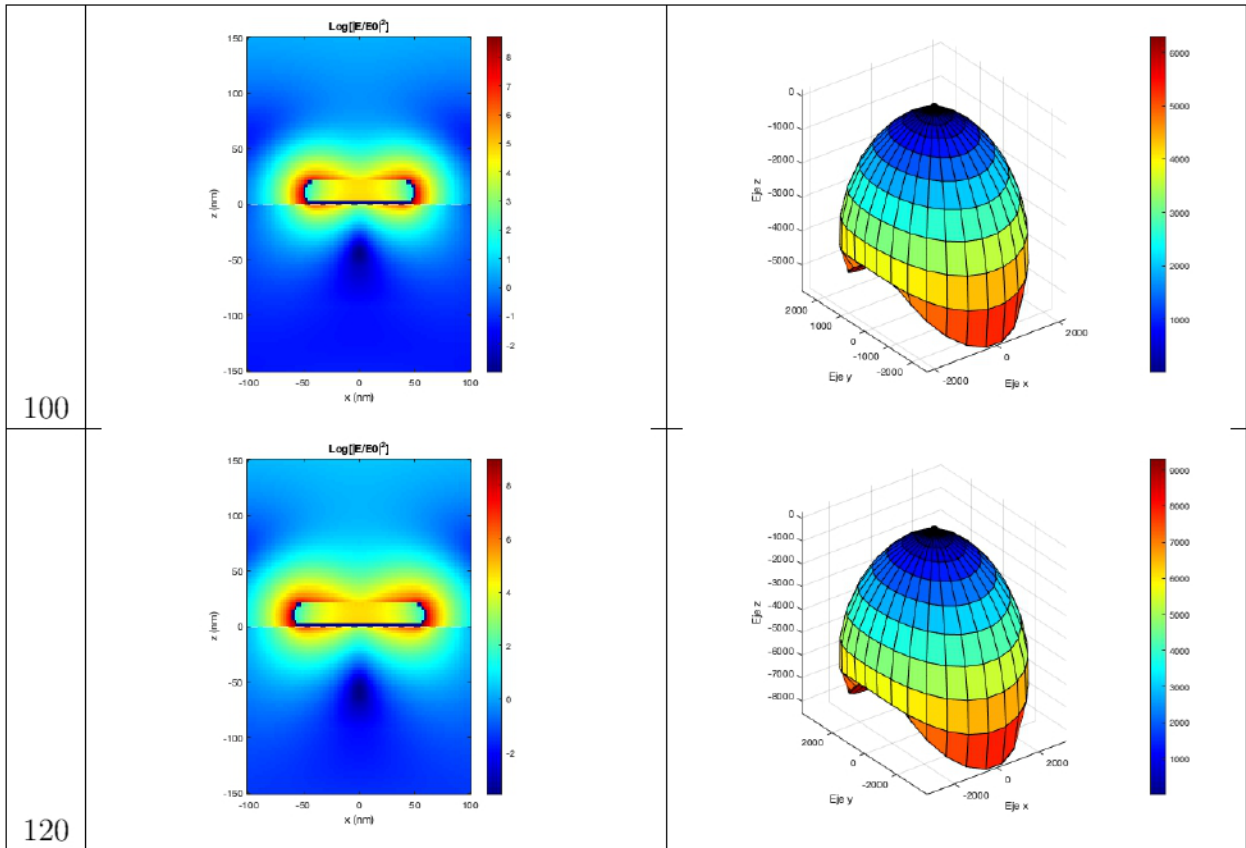
Cuadro 4.10: Dispersión de varillas de Ag

De los resultados anteriores se observa que:

- A mayor longitud de las varillas:
 - > Aparece un pico de resonancia, que se desplazan hacia longitudes de onda mayores.

- > La luz dispersada de las nanopartículas incrementa fuertemente.
- > Crece la sección eficaz de dispersión.
- El pico de resonancia correspondiente al dipolo se desplaza en gran medida desde los $350nm$ hasta los $1000nm$, cubriendo el espectro desde la luz ultravioleta hasta el infrarrojo cercano.
- Los picos de resonancia corresponde a modos dipolares.

T. (nm)	Mapa de $ E $ en 2D	Mapa de $ S $ en 3D
20		
40		
60		
80		



Cuadro 4.11: Comportamiento radiativo de varillas de Ag

La dispersión angular superpuesta de todas las partículas en 2D nos brinda la siguiente curva polar:

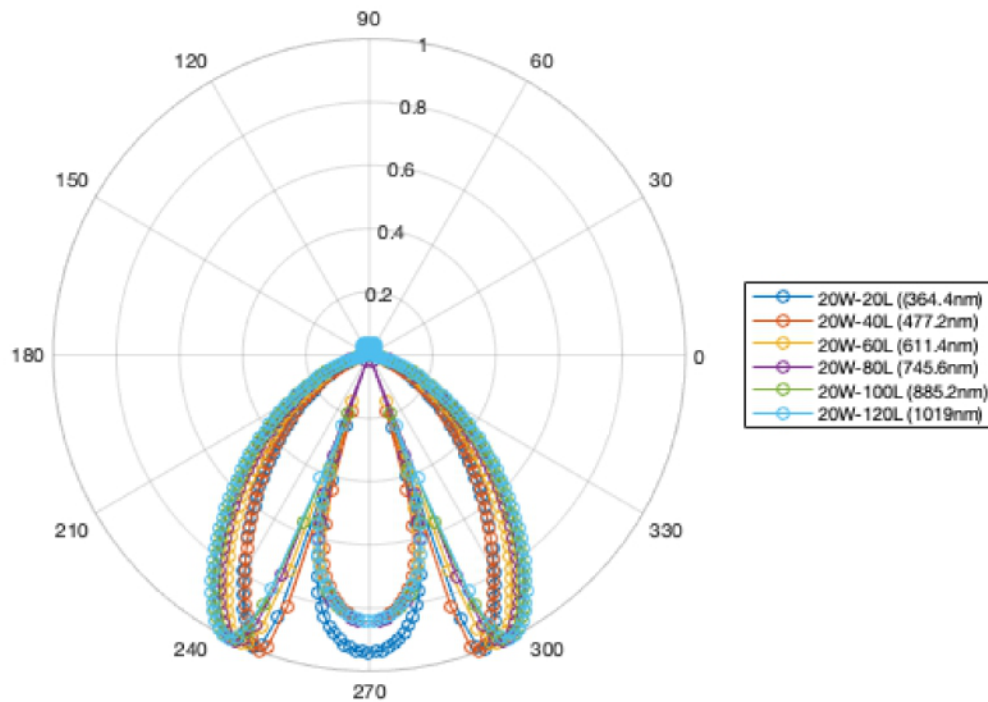


Figura 4.11: Superposición de Dispersión Angular para varillas de Ag

De los resultados anteriores se observa que:

- Al incrementar la longitud de las varillas:
 - > La magnitud del campo eléctrico es amplificado en la vecindad de la nanopartícula.
 - > Mayor es la dispersión angular de la luz incidente sobre la nanopartícula.
 - > La dispersión se da en mayor medida dentro de la muestra.
 - > La intensidad del flujo de energía electromagnética hacia la muestra retiene una geometría elipsoidal.
 - > La nanopartícula absorbe una parte significativa de la energía incidente, pero la intensidad va decreciendo.
- El comportamiento de la dispersión radiativa es evidentemente dipolar.

4.1.3. Varillas Horizontales (Rotado)

La muestra con nanopartículas con forma de varillas rotadas a 90° fue configurada como se muestra en la figura 4.12, de donde la luz incidente (representada por el vector \mathbf{k}) se encuentra en dirección perpendicular a la muestra, y la longitud de la varilla es perpendicular al campo eléctrico, \mathbf{E}_0 . Se asume un grosor de 10nm y se varía la longitud de las varillas.

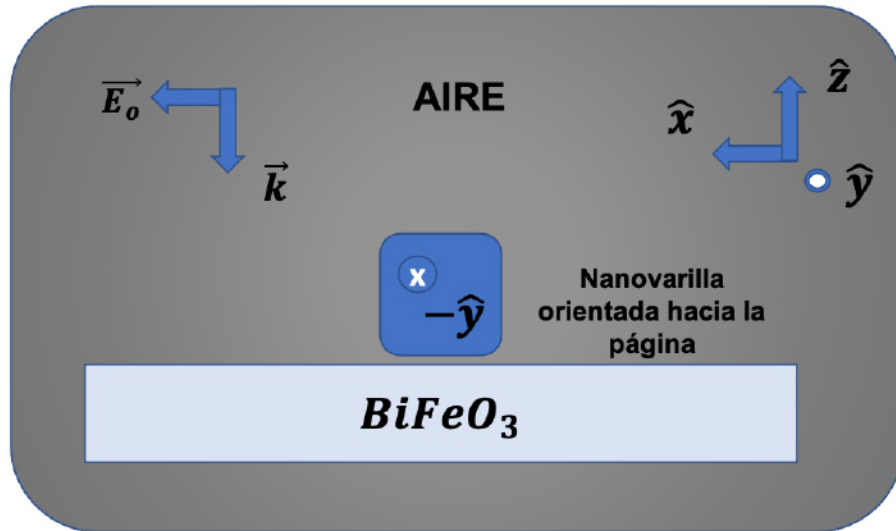


Figura 4.12: Varilla ubicada sobre muestra de BiFeO_3

A) Estructura de Oro

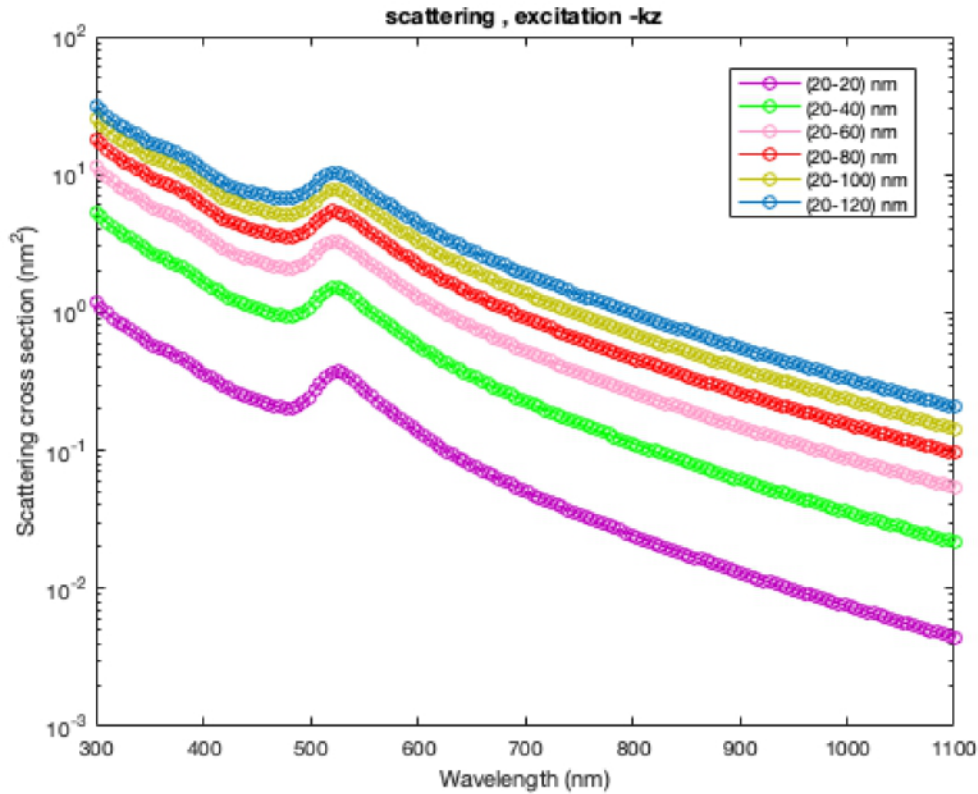


Figura 4.13: Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas rotadas 90° de Au.

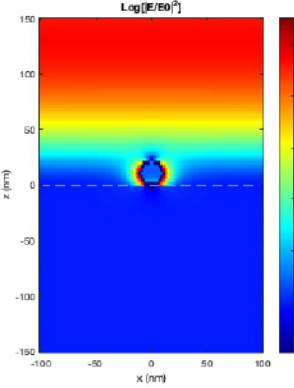
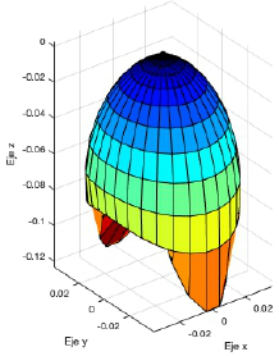
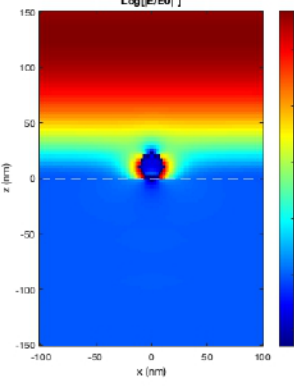
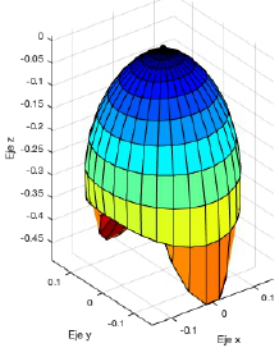
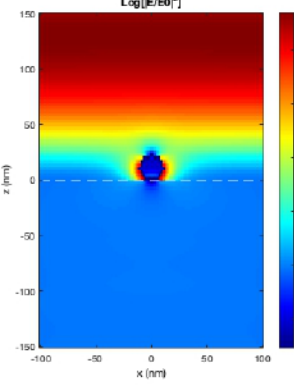
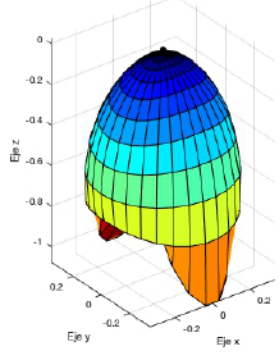
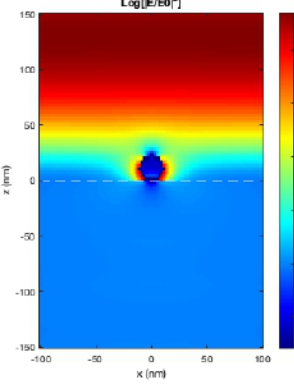
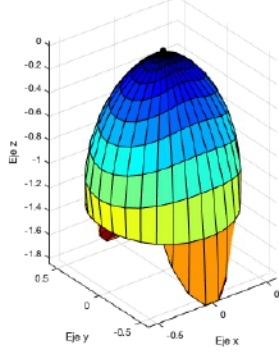
Tamaño (nm)	Longitud de Onda (nm)	A.T. (nm^2)	Dispersión (%)
20	525,1	0,375	1,0
40	520,1	1,498	2,1
60	520,1	3,24	3,1
80	520,1	5,402	4,0
100	520,1	7,786	4,7
120	520,1	10,28	5,2

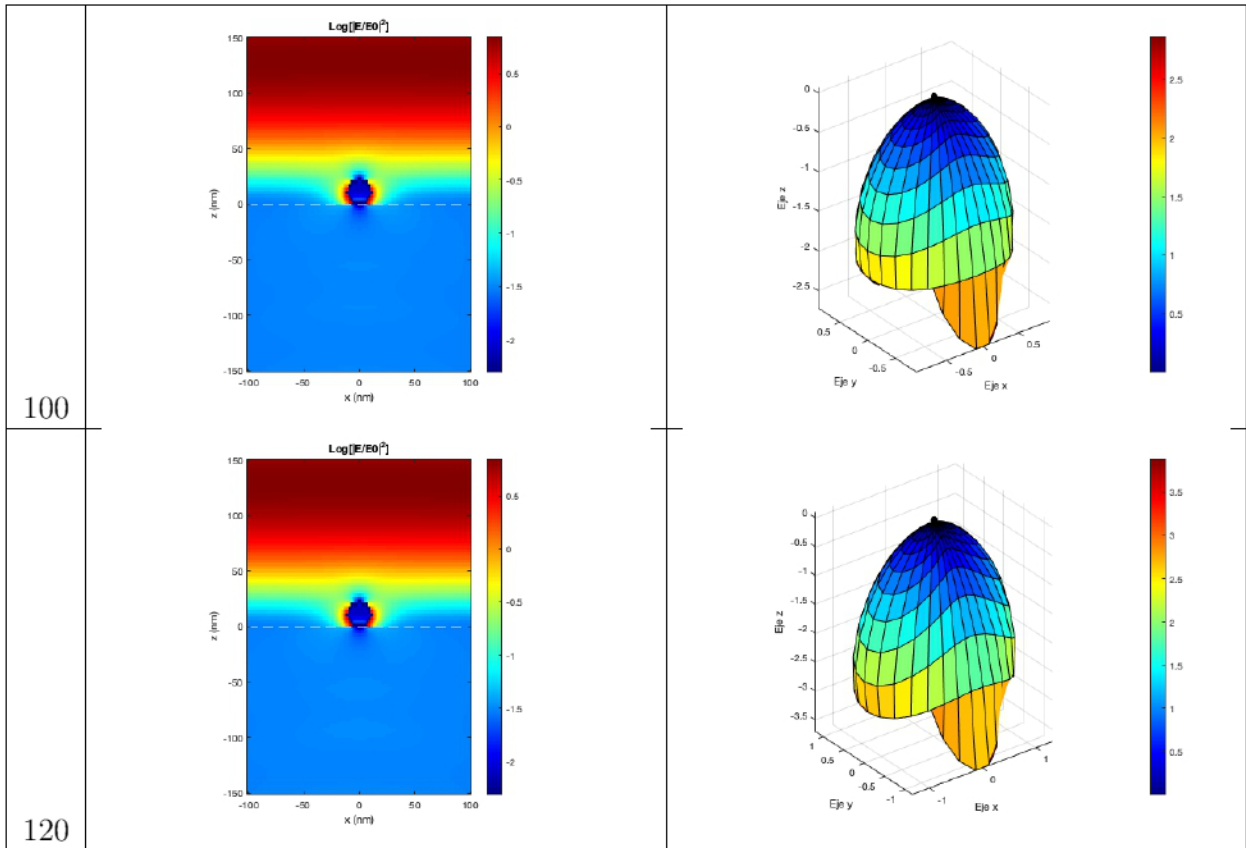
Cuadro 4.12: Dispersión de varillas de Au

De los resultados anteriores se observa que:

- A mayor longitud de las varillas:
 - > Se presentan picos de resonancia que conservan la misma longitud de onda.

- > La luz dispersada de las nanopartículas es prácticamente nula.
- > El crecimiento de la sección eficaz de dispersión es prácticamente nula.
- El pico de resonancia correspondiente al dipolo permanece alrededor de los $500nm$, correspondiente al espectro de luz visible.
- Los picos de resonancia corresponde a modos dipolares.

T. (nm)	Mapa de $ E $ en 2D	Mapa de $ S $ en 3D
20		
40		
60		
80		



Cuadro 4.13: Comportamiento radiativo de varillas de Au

La dispersión angular superpuesta de todas las partículas en 2D nos brinda la siguiente curva polar:

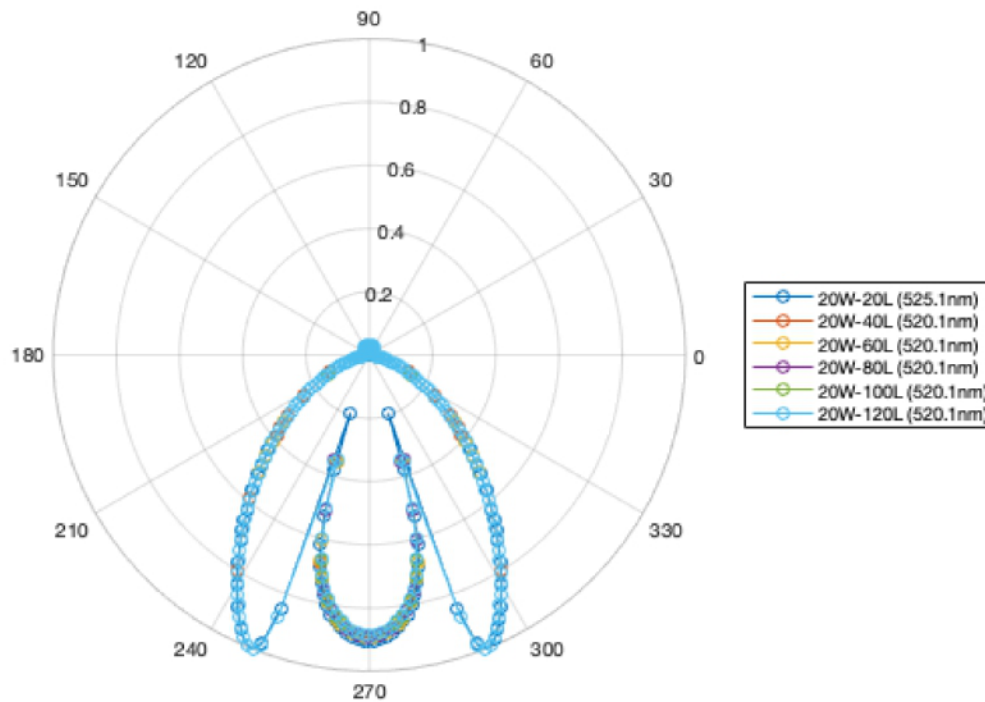


Figura 4.14: Superposición de Dispersión Angular para varillas de Au rotadas 90°

De los resultados anteriores se observa que:

- Al incrementar la longitud de las varillas:
 - > La magnitud del campo eléctrico alrededor de la nanopartícula permanece prácticamente constante.
 - > La dispersión angular de la luz incidente sobre la nanopartícula permanece constante.
 - > La dispersión hacía la muestra es prácticamente nula.
 - > La intensidad del flujo de energía electromagnética hacia la muestra conserva una geometría elipsoidal.
 - > La nanopartícula absorbe muy poco energía incidente sobre la misma.
- El comportamiento de la dispersión radiativa es evidentemente dipolar.
- La dispersión relativa de la luz en este caso es muy pequeña en contraste con el resto de los resultados.

Habteyes discute a mayor profundidad el tema de la orientación de la nanovarilla de oro en su artículo [170].

B) Estructura de Plata

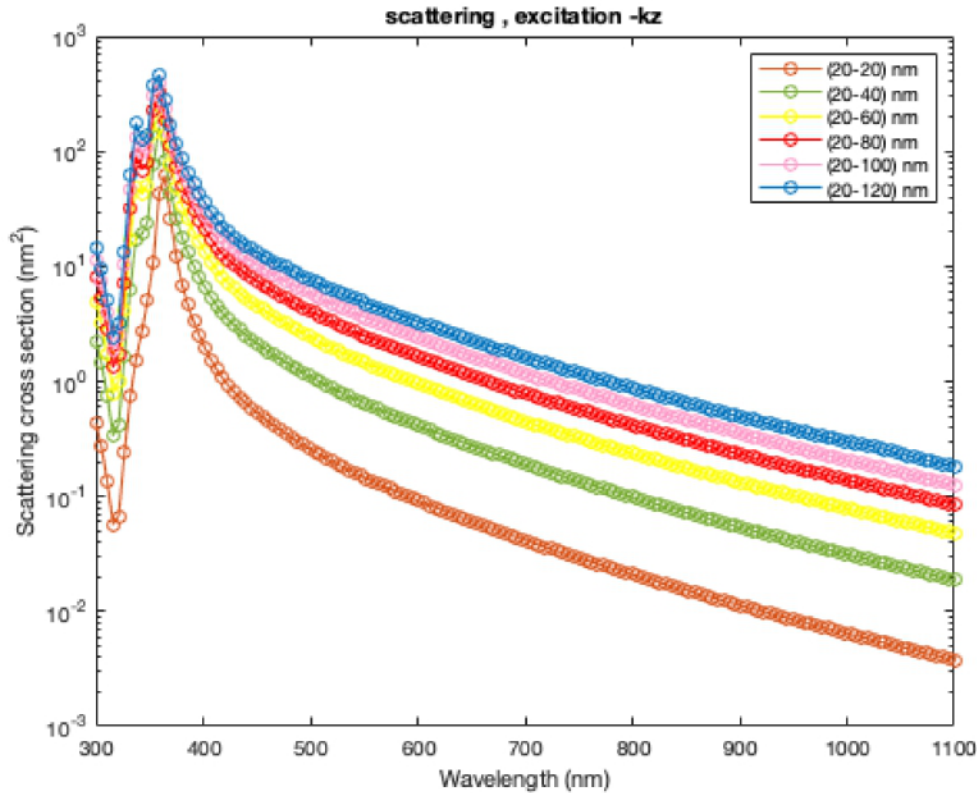


Figura 4.15: Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas rotadas de Ag.

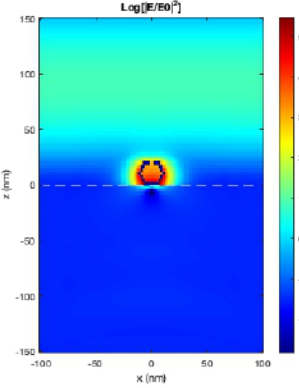
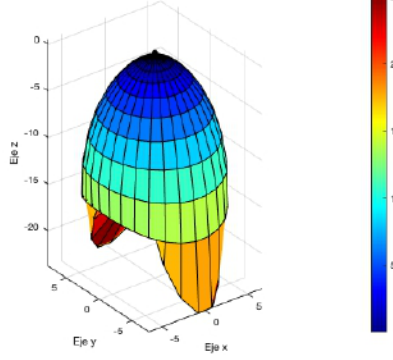
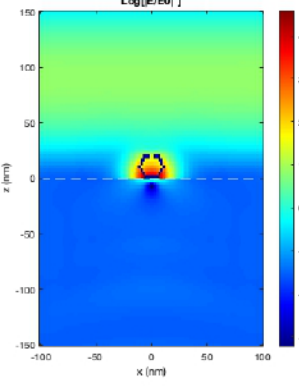
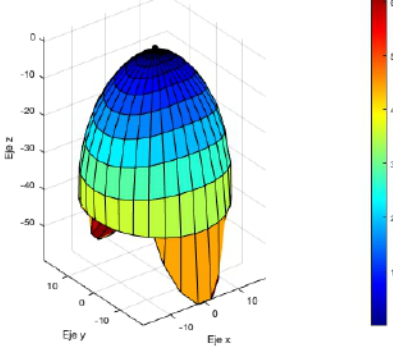
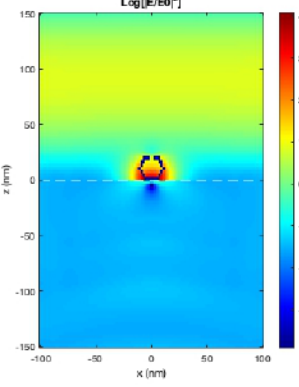
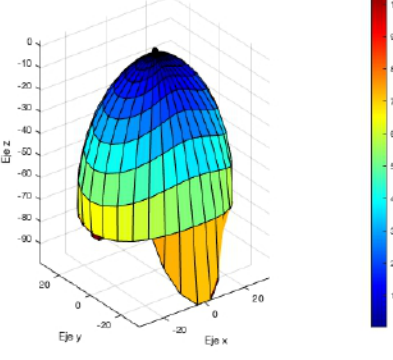
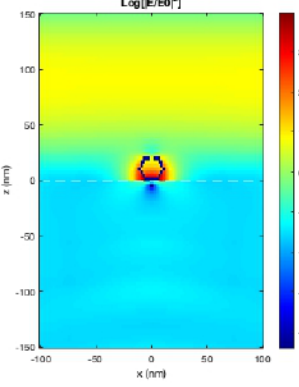
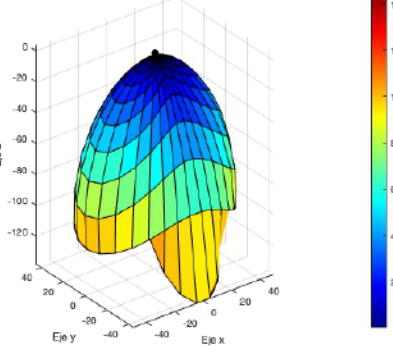
De los resultados anteriores se observa que:

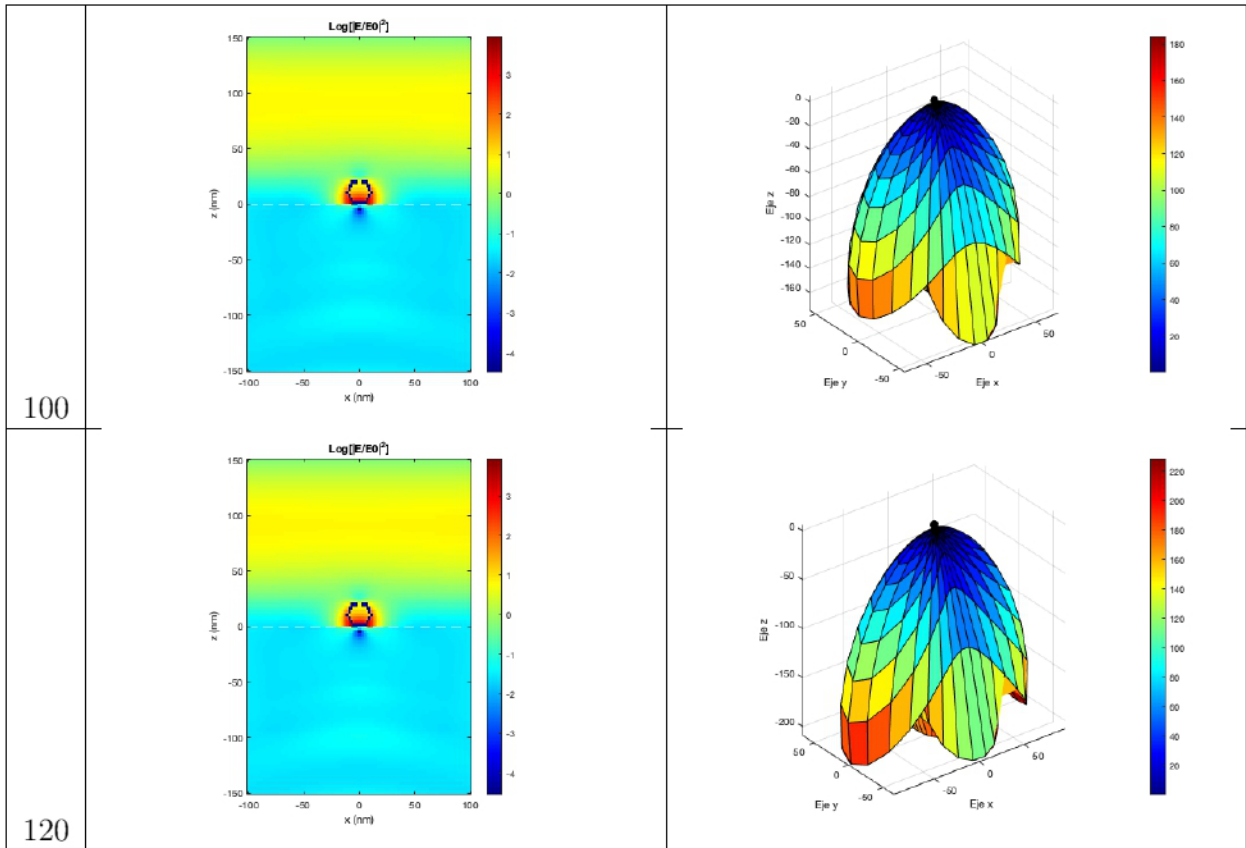
- A mayor longitud de la varilla:
 - > Aparecen dos picos de resonancia, que permanecen en aproximadamente el mismo rango de longitud de onda.
 - > Como veremos más adelante, los dos picos de resonancia corresponden, de derecha a izquierda, a un modo dipolar y uno cuadrupolar.
 - > Crece la sección eficaz de dispersión.
- La zona donde se presentan los picos de resonancia está entre los $(300 - 400)nm$, en el rango de la luz ultravioleta y tocando el espectro de luz visible.

-> Radiación Dipolar

Tamaño (<i>nm</i>)	Longitud de Onda (<i>nm</i>)	A.T. (<i>nm</i> ²)	Dispersión (%)
20	364,4	$6,14 \times 10^1$	9,3
40	359,1	$1,62 \times 10^2$	15,1
60	359,1	$2,47 \times 10^2$	19,1
80	359,1	$3,26 \times 10^2$	21,5
100	359,1	$3,97 \times 10^2$	22,8
120	359,1	$4,63 \times 10^2$	23,5

Cuadro 4.14: Dispersión de varillas rotadas 90° de Ag (Dipolo)

T. (nm)	Mapa de $ E $ en 2D	Mapa de $ S $ en 3D
20		
40		
60		
80		



Cuadro 4.15: Comportamiento radiativo de varillas rotadas 90° de Ag (Dipolo)

La dispersión angular superpuesta de todas las partículas en 2D nos brinda la siguiente curva polar:

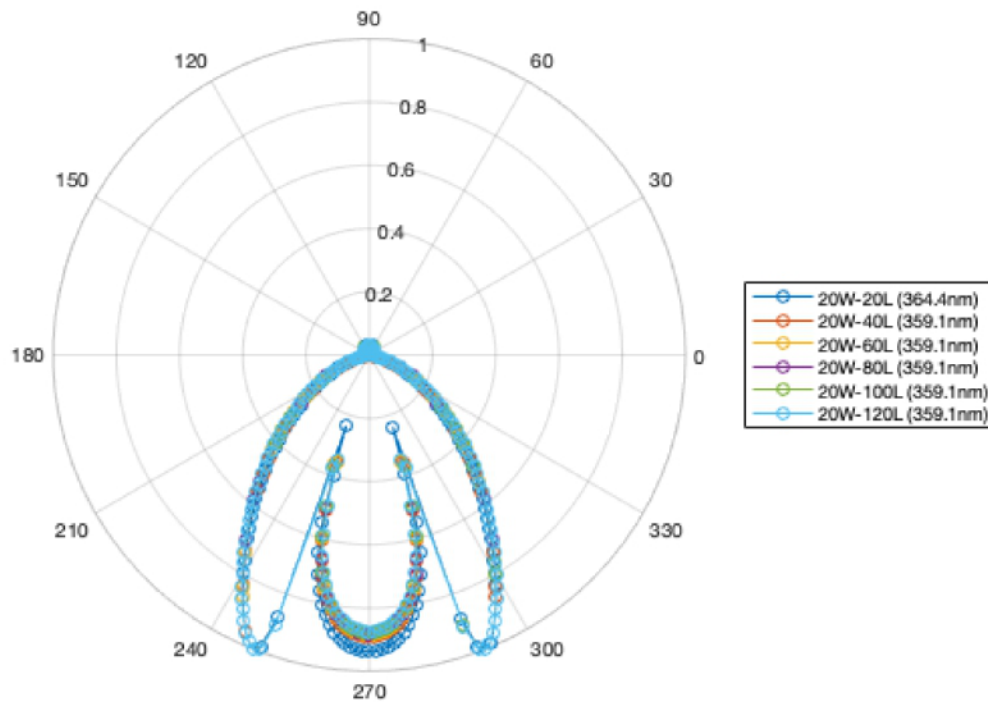


Figura 4.16: Superposición de Dispersión Angular para varillas rotadas 90° de Ag (Dipolo)

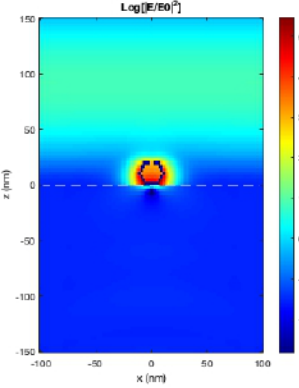
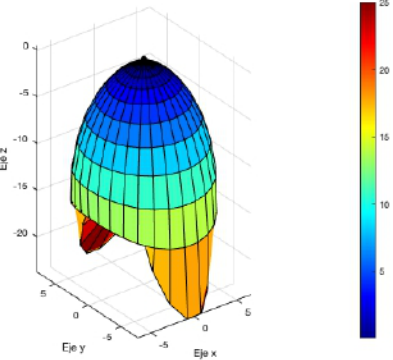
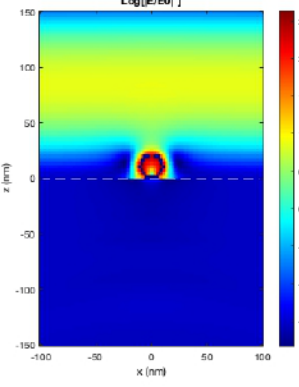
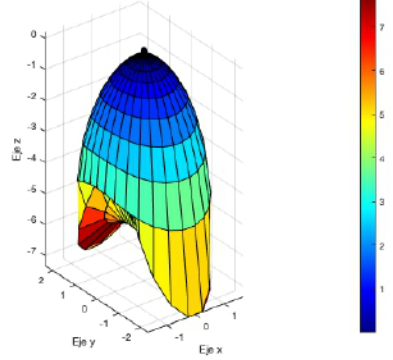
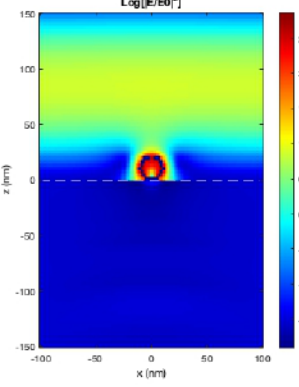
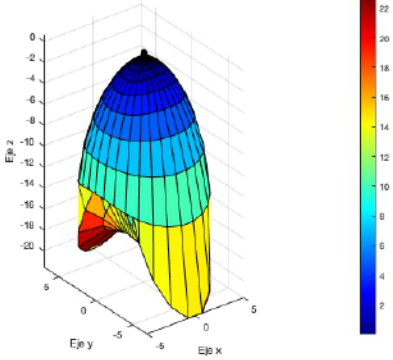
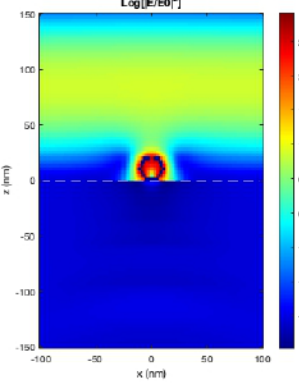
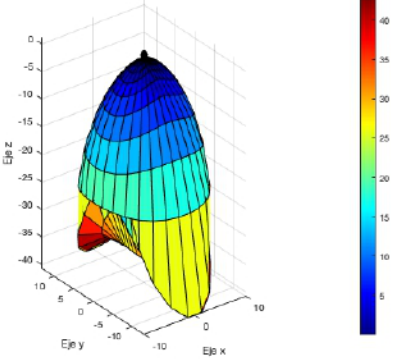
De los resultados anteriores se observa que:

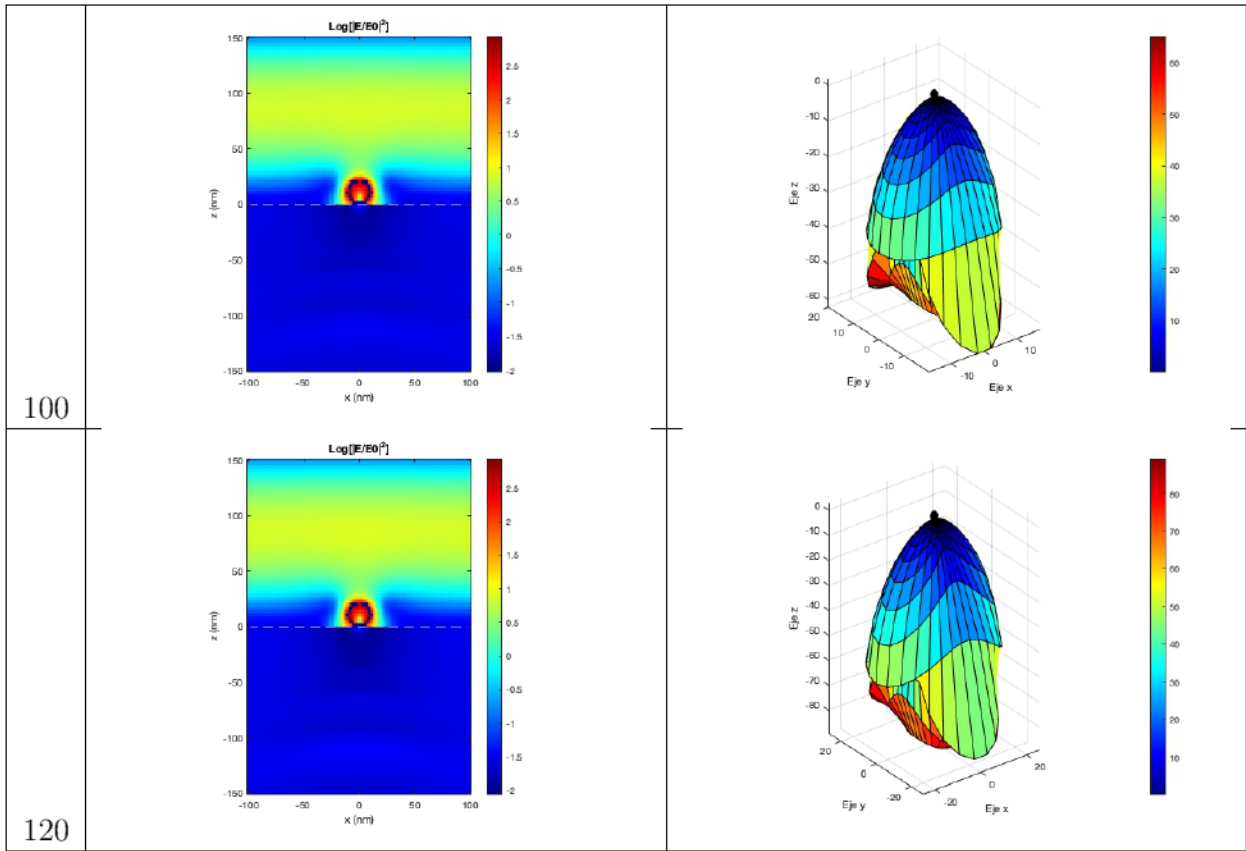
- Al incrementar la longitud de las varillas:
 - > La luz dispersada de las nanopartículas incrementa levemente.
 - > La nanopartícula absorbe una cantidad significativa de energía incidente que disminuye levemente con el cambio de las dimensiones.
 - > La dispersión se da en mayor medida hacia y dentro de la muestra, pero a un ritmo pequeño.
 - > La intensidad del campo eléctrico aumenta alrededor de la nanopartícula y permanece constante en los alrededores.
 - > La dispersión angular es aproximadamente constante.
 - > La intensidad del flujo de energía electromagnética hacia la muestra pasa de una geometría elipsoidal a una elipsoidal rotada 90° .
- El comportamiento de la dispersión radiativa es dipolar.

-> **Radiación Cuadrupolar**

Tamaño (<i>nm</i>)	Longitud de Onda (<i>nm</i>)	A.T. (<i>nm</i>²)	Dispersión (%)
20	364,4	$6,14 \times 10^1$	9,3
40	337,6	$1,73 \times 10^1$	6,0
60	337,6	$4,95 \times 10^1$	7,9
80	337,6	$8,99 \times 10^1$	9,4
100	337,6	$1,33 \times 10^2$	10,3
120	337,6	$1,77 \times 10^2$	10,9

Cuadro 4.16: Dispersión de varillas de Ag rotadas 90° (Cuadрупolos)

T. (nm)	Mapa de $ E $ en 2D	Mapa de $ S $ en 3D
20		
40		
60		
80		



Cuadro 4.17: Comportamiento radiativo de varillas de Ag rotadas 90° (Cuadrupolos)

La dispersión angular superpuesta de todas las partículas en 2D nos brinda la siguiente curva polar:

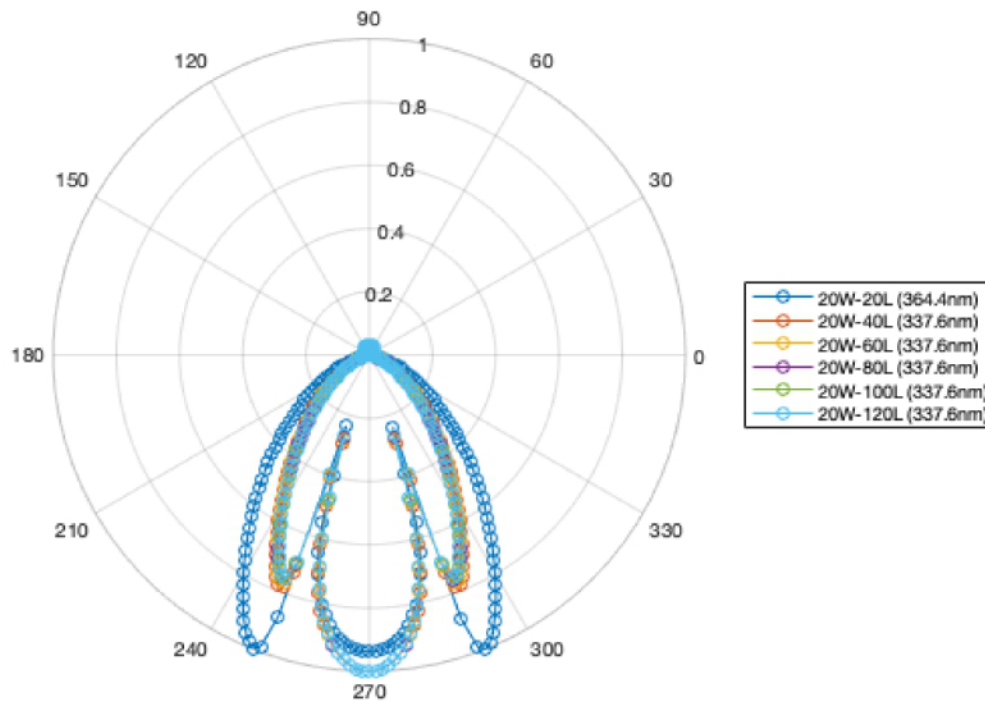


Figura 4.17: Superposición de Dispersión Angular para varillas de Ag rotadas 90° (Cuadrupolos)

De los resultados anteriores se observa que:

- Al incrementar la longitud de las varillas:
 - > La luz dispersada de las nanopartículas incrementa muy levemente.
 - > La energía absorbida por la nanopartícula disminuye progresivamente.
 - > La dispersión aumenta en mayor medida dentro de la muestra, pero a un ritmo pequeño.
 - > La intensidad del campo eléctrico aumenta alrededor de la nanopartícula y permanece constante en los alrededores.
 - > La dispersión angular disminuye significativamente.
 - > La intensidad del flujo de energía electromagnética hacia la muestra pasa de tener una geometría puntual de dos extremos a una elipsoidal.
- El comportamiento de la dispersión radiativa es cuadrupolar.

4.1.4. Discos

La muestra con nanopartículas con forma de disco fue configurada como se muestra en la figura 4.18, de donde la luz incidente (representada por el vector de onda \vec{k}) se encuentra en dirección perpendicular a la muestra. Se asume un grosor de 10nm y se varía el diámetro de los discos.

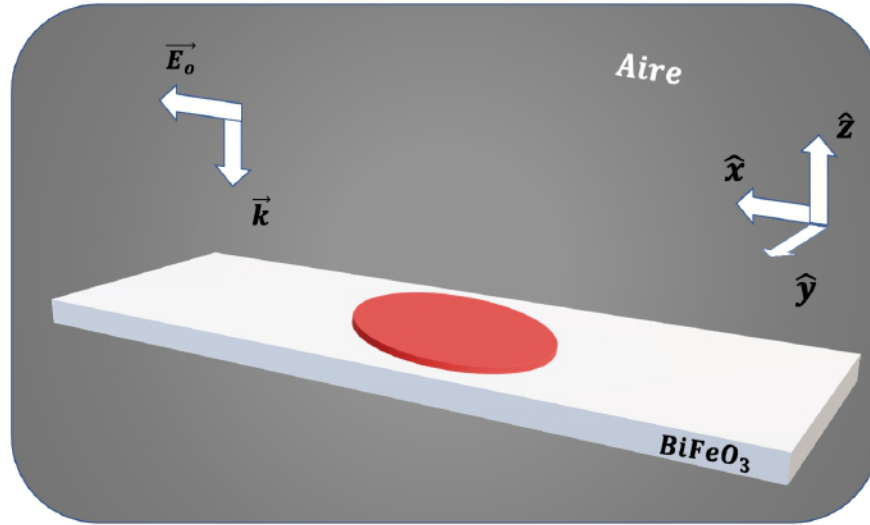


Figura 4.18: Disco ubicado sobre muestra de BiFeO_3

Estructura de Plata

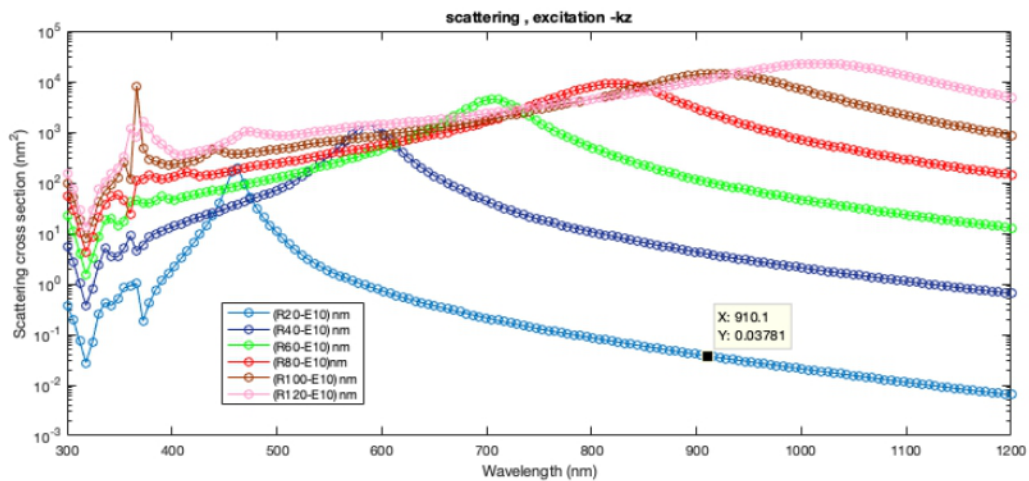


Figura 4.19: Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para discos de Ag.

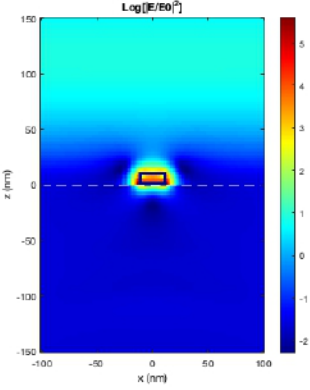
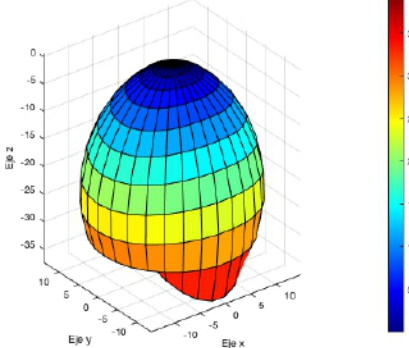
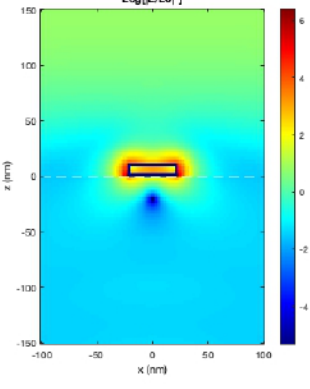
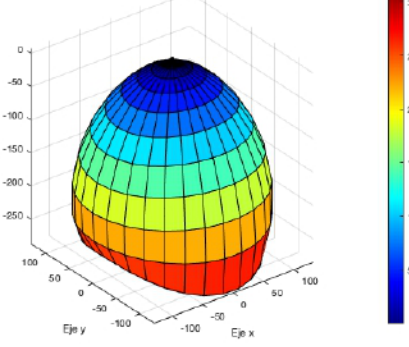
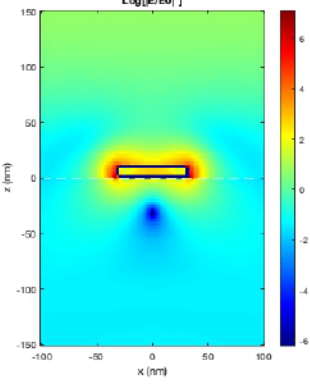
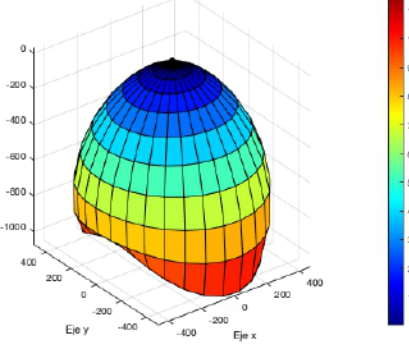
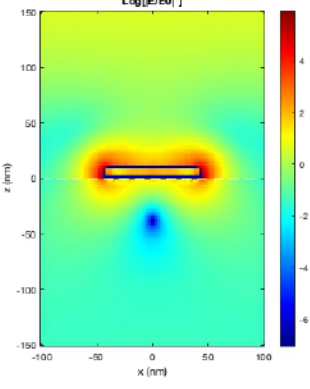
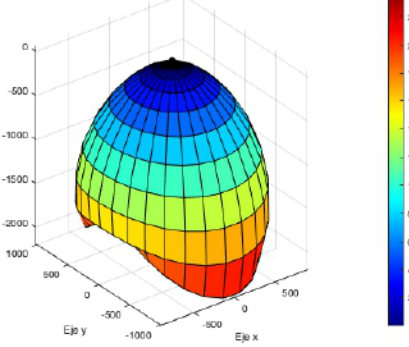
Tamaño (<i>nm</i>)	Longitud de Onda (<i>nm</i>)	A.T. (<i>nm</i> ²)	Dispersión (%)
20	463,1	189,8	16,4
40	589,9	1356	29,0
60	704,7	4489	41,5
80	825,5	9186	48,9
100	922,1	$1,461 \times 10^4$	54,2
120	1013	$2,275 \times 10^4$	60,2

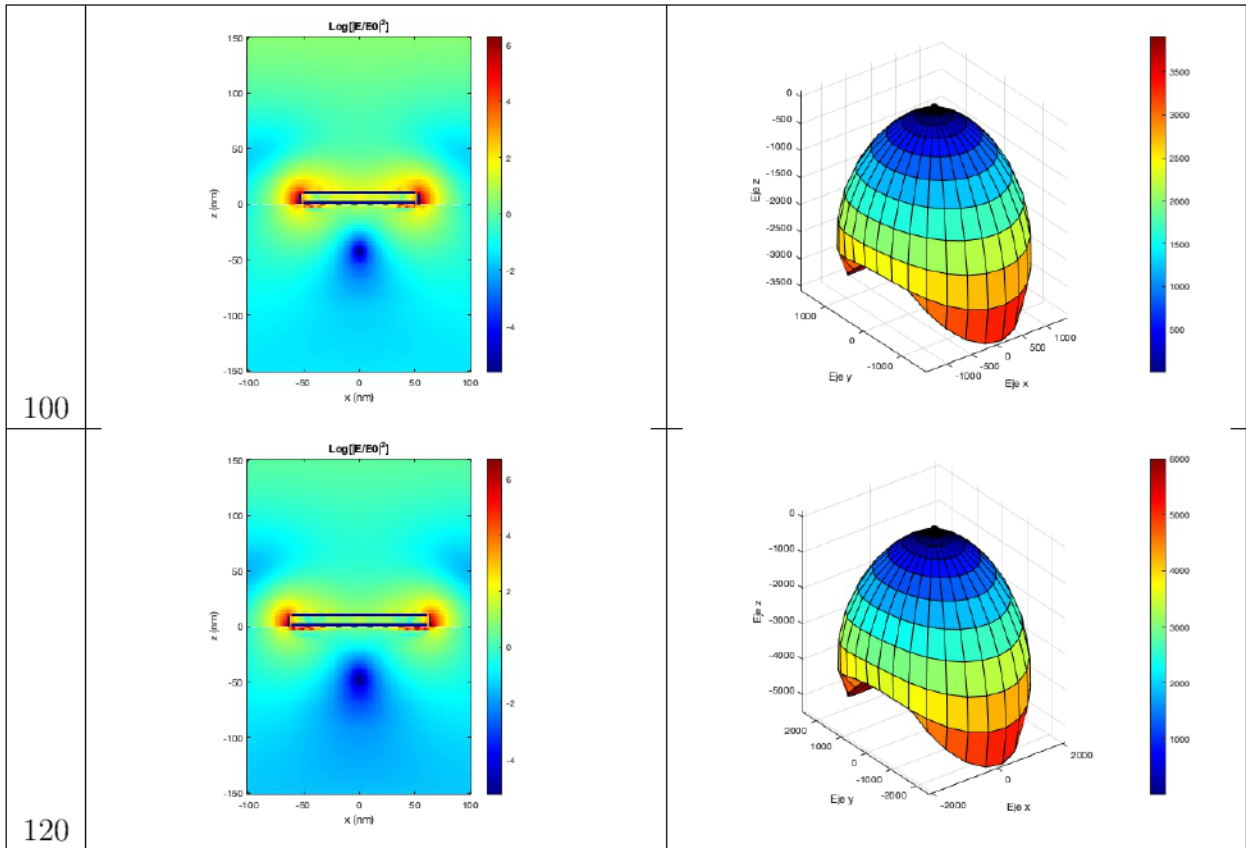
Cuadro 4.18: Dispersión de discos de Ag con espesor de 10*nm*

De los resultados anteriores se observa que:

- A mayor diámetro del disco:
 - > Se presentan picos de resonancia que se desplazan a longitudes de ondas mayores.
 - > La luz dispersada de las nanopartículas crece a un ritmo alto.
 - > El crecimiento de la sección eficaz de dispersión es notable.
- El pico de resonancia correspondiente al dipolo oscila entre los 450*nm* y 1100*nm*, lo cual se encuentra en el rango de la luz visible hasta el infrarrojo.
- Los picos de resonancia corresponde a modos dipolares.

Nanocomposix, empresa especializada en la elaboración de nanomateriales, brinda una introducción resumida a los nanoplatos de plata [186] en donde se observa el gran desplazamiento de los picos de resonancia a mayores dimensiones, tal como se observa en la figura anterior.

T. (nm)	Mapa de $ E $ en 2D	Mapa de $ S $ en 3D
20		
40		
60		
80		



Cuadro 4.19: Comportamiento radiativo de discos de Ag

La dispersión angular superpuesta de todas las partículas en 2D nos brinda la siguiente curva polar:

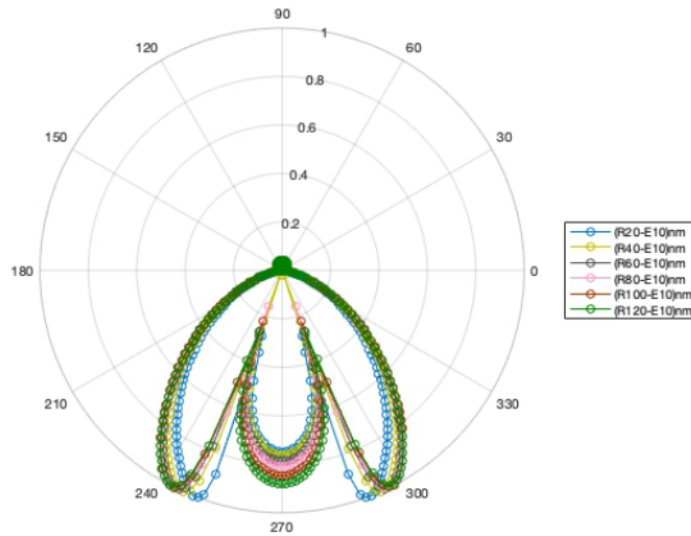


Figura 4.20: Superposición de Dispersión Angular para discos de Ag

De los resultados anteriores se observa que:

- Al incrementar el diámetro del disco:
 - > La magnitud del campo eléctrico alrededor de la nanopartícula es mayor y disminuye en los alrededores.
 - > La dispersión angular de la luz incidente sobre la nanopartícula aumenta.
 - > La dispersión hacía la muestra es cada vez mayor.
 - > La intensidad del flujo de energía electromagnética hacia la muestra conserva una geometría elipsoidal.
 - > La nanopartícula absorbe energía, pero la magnitud absorbida de la misma va decreciendo progresivamente.
- El comportamiento de la dispersión radiativa es dipolar.

Se puede contemplar que algunas estructuras son muy ventajosas en la cantidad de radiación incidente que logran dispersar, mientras que otras extraen mayor provecho de la dispersión angular de la misma.

Estructura	Material	Caso	Rad. Disp.	Disp. Ang.	Long. de Onda
Esfera	Ag	Rad. dipolar	Muy alta	Decrece	UV - Luz visible
		Rad. cuadrupol.	Alta	Decrece	
	Au	Rad. dipolar	Media	Decrece	Luz visible
Varilla	Ag	Rad. dipolar	Alta	Crece	L.V. - Infrarrojo
	Au	Rad. dipolar	Baja	Crece	
Varilla (Rot 90°)	Ag	Rad. dipolar	Baja	Constante	UV-Luz visible
		Rad. cuadrupol.	Muy baja	Decrece	
	Au	Rad. dipolar	Muy baja	Constante	Luz visible
Disco	Ag	Rad. dipolar	Alta	Crece	L. vis. - Infrarrojo

Cuadro 4.20: Síntesis de resultados simulados pre-experimentales

De todos los resultados queda claro que son las esferas de plata mayores a $80nm$ las candidatas más viables a ser utilizadas para la fabricación de celdas solares plasmónicas, puesto que sus señales presentan una alta dispersión lumínica y están presentes en el rango de la luz visible, el cual coincide con la máxima irradiación solar.

El resto de las nanopartículas caen en una de las tres siguientes desventajas:

1. Presentan una baja dispersión lumínica;
2. Presentan una baja dispersión angular de la luz;
3. Presentan una alta dispersión lumínica y/o angular, pero caen fuera del espectro UV <-> Infrarrojo, resultado ineficiente para uso en el desarrollo de celdas solares.

4.2. Pruebas experimentales con muestras de $BiFeO_3$ + nanopartículas.

A continuación se discuten los resultados del espectro óptico obtenido experimentalmente al hacer las pruebas con muestras de $BiFeO_3$ con nanopartículas utilizando un rayo de luz incidente por delante y por detrás.

4.2.1. Lado Frontal: Superficie de $BiFeO_3$

El esquema general ilustrando este paso del trabajo se muestra en la figura 4.21:

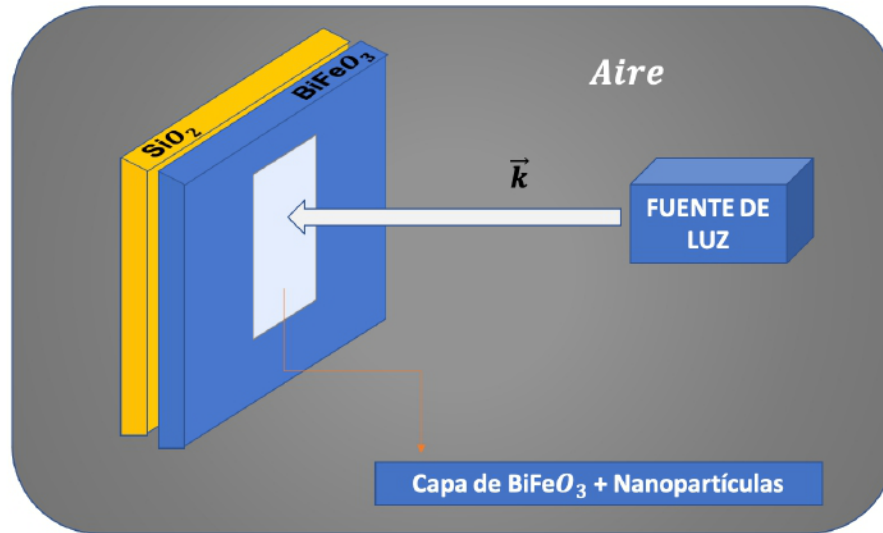


Figura 4.21: Primer Sistema Espectrofotómetro UV-Muestra

Transmitancia Frontal.

Las figuras 4.22 y 4.23 muestran los resultados obtenidos de transmitancia para las muestras correspondientes a esferas, varillas y platos de oro y plata con luz incidente por el lado frontal.

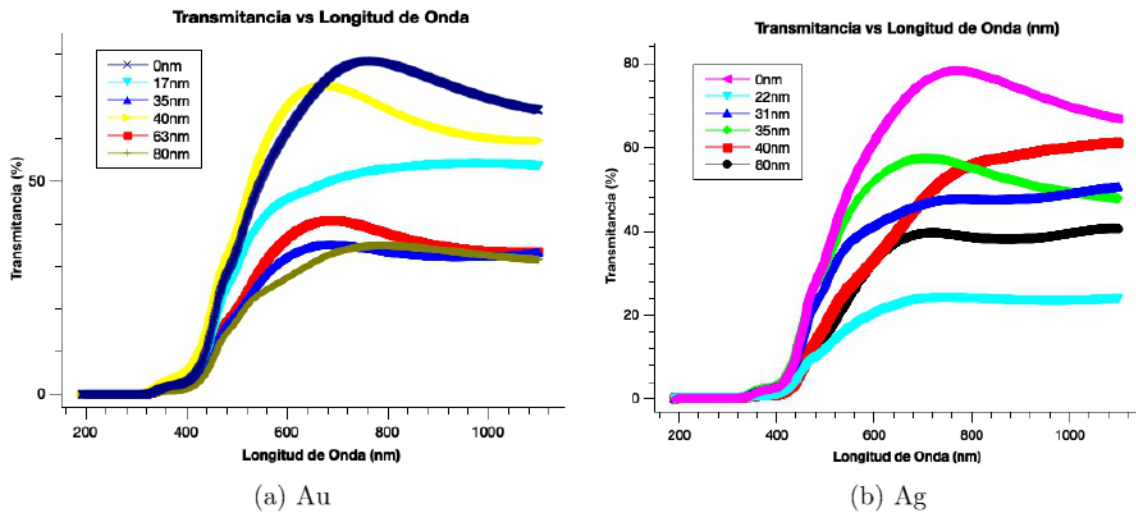


Figura 4.22: Resultados de la transmitancia de esferas por el lado frontal

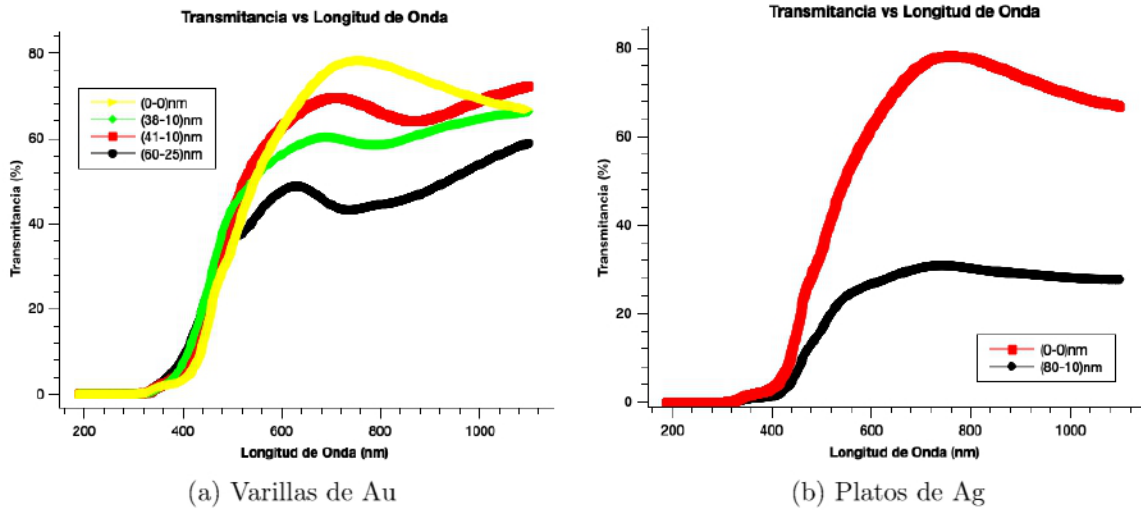


Figura 4.23: Resultados de la transmitancia de varillas y platos por el lado frontal

Los picos de resonancia para las varillas de oro se encuentran en el rango de los $(700 - 900)nm$, mientras que para el plato disponible no se llega a observar ningún pico significativo; esto implica la necesidad de una mayor cantidad de muestras.

Reflectancia Frontal.

Las figuras 4.24 y 4.25 muestran los resultados obtenidos de reflectancia para las muestras correspondientes a esferas, varillas y platos con luz incidente por el lado frontal.

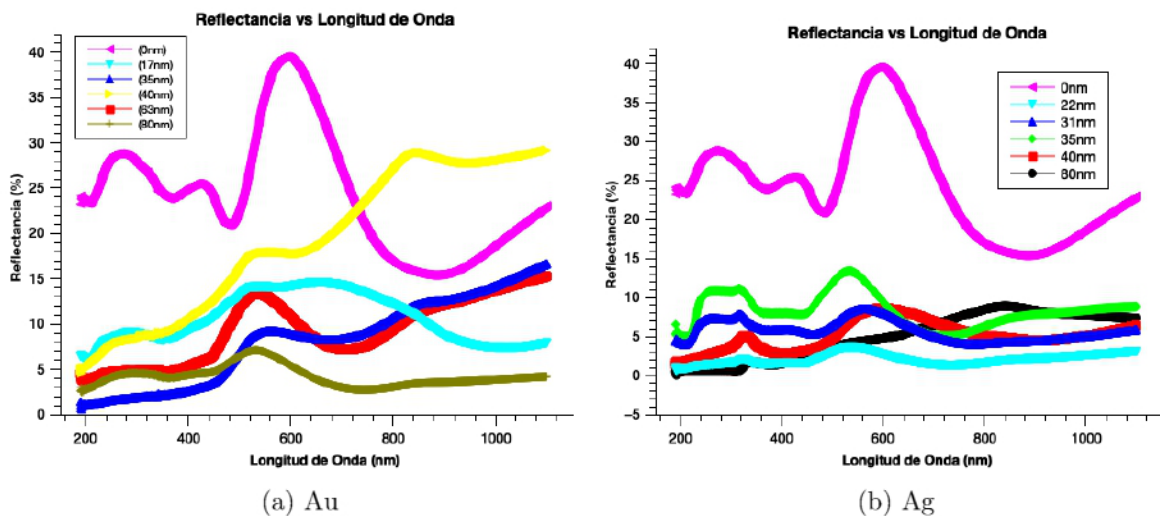


Figura 4.24: Resultados experimentales de la reflectancia de esferas por el lado frontal

En el caso de las esferas de oro vemos un pico entre los $(800 - 850)nm$ cuyo origen se puede deber a la aglomeración de nanopartículas.

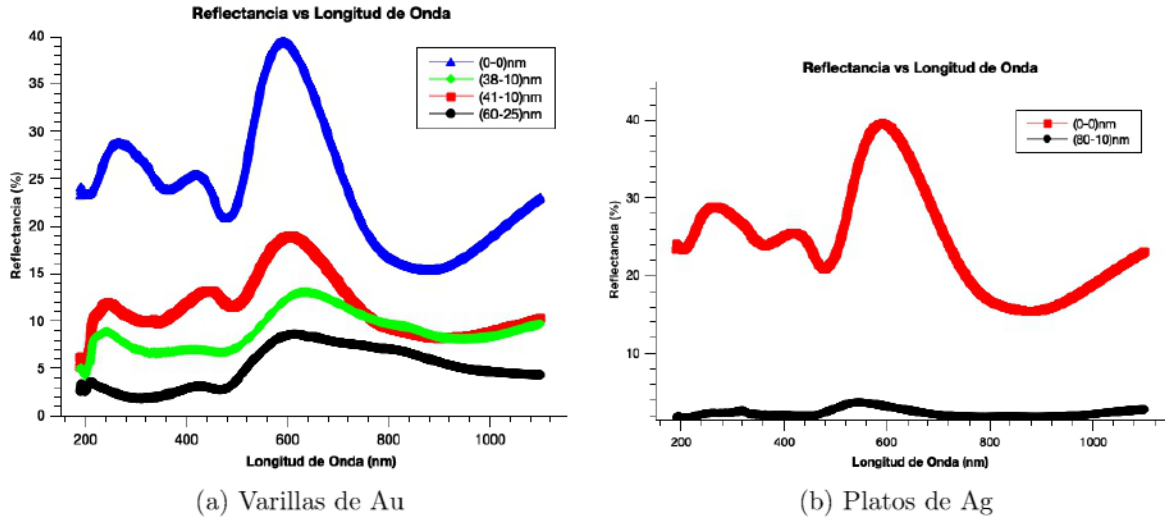


Figura 4.25: Resultados experimentales de la reflectancia de varillas y platos por el lado frontal

En los gráficos anteriores es posible discernir zonas en donde se presentan picos de resonancia, sin embargo en algunos casos no se aprecia ninguna anomalía significativa lo cual se debe a una falta de nanopartículas o, en el caso de la transmitancia, el hecho de que los picos coinciden con la zona de caída de transmitancia producto de la $BiFeO_3$.

Es posible también que se tengan modos plasmónicos híbridos debido al acercamiento de nanopartículas. Este acoplamiento puede causar un cambio en la longitud de onda de la resonancia (como veremos más adelante). Además, las medidas de microscopía electrónica muestran nanopartículas aglomeradas (Ver anexos)

4.2.2. Lado Trasero: Superficie de Vidrio

Si bien todas las pruebas hasta el momento se han realizado con luz incidente por el lado del medio semiconductor ($BiFeO_3$), resulta de interés conocer el comportamiento de la luz cuando la misma incide por el lado trasero de la muestra, es decir, por el lado correspondiente al sustrato de vidrio. Esta información es útil para saber como se comporta ópticamente la radiación al incidir por el otro lado de la muestra.

El esquema general ilustrando este paso del trabajo se muestra en la figura 4.26:

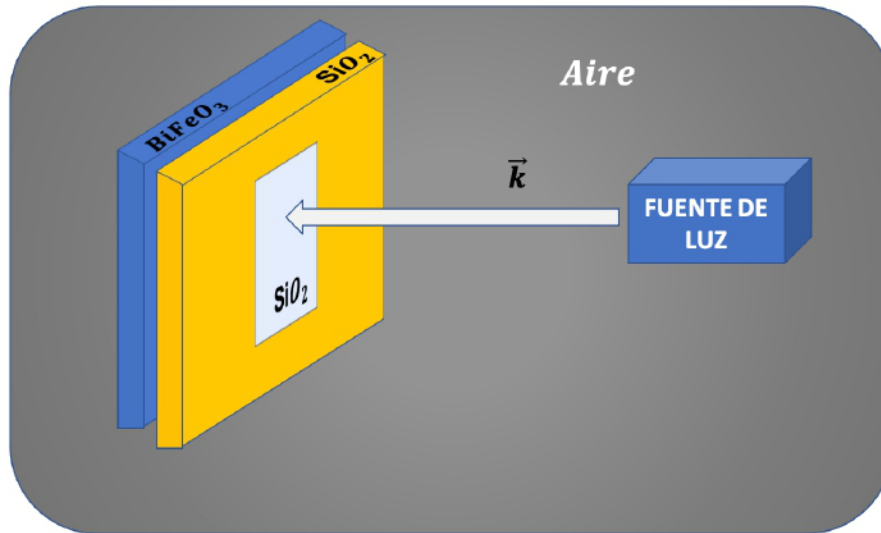


Figura 4.26: Segundo Sistema Espectrofotómetro UV-Muestra

Transmitancia Trasera.

Las figuras 4.27 y 4.28 muestran los resultados obtenidos de transmitancia para las muestras correspondientes a esferas, varillas y platos de oro y plata con luz incidente por el lado trasero.

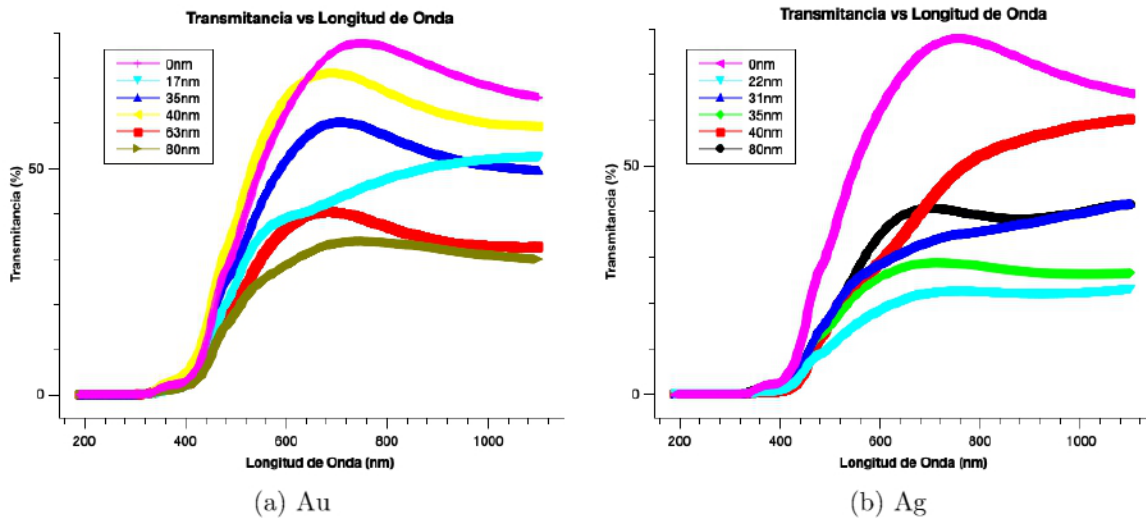


Figura 4.27: Resultados experimentales de la transmitancia de esferas por el lado trasero.

Claramente la transmitancia de las muestras por la parte trasera (capa de vidrio) es casi idéntica a aquella para la luz incidente sobre la región frontal (capa de $BiFeO_3$).

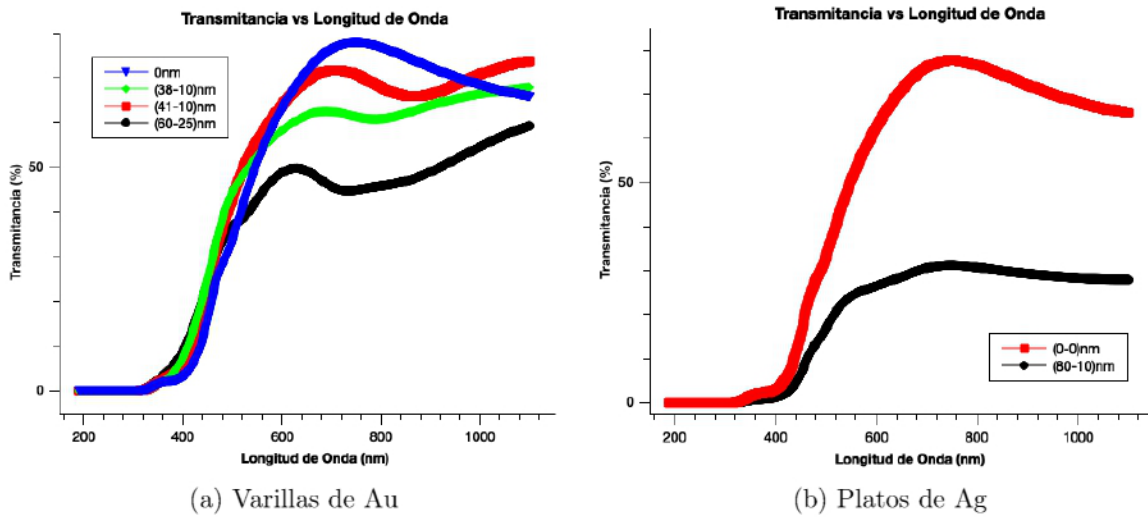


Figura 4.28: Resultados experimentales de la transmitancia de varillas y platos por el lado trasero.

Reflectancia Trasera.

Las figuras 4.29 y 4.30 muestran los resultados obtenidos de reflectancia para las muestras correspondientes a esferas, varillas y platos con luz incidente por el lado trasero.

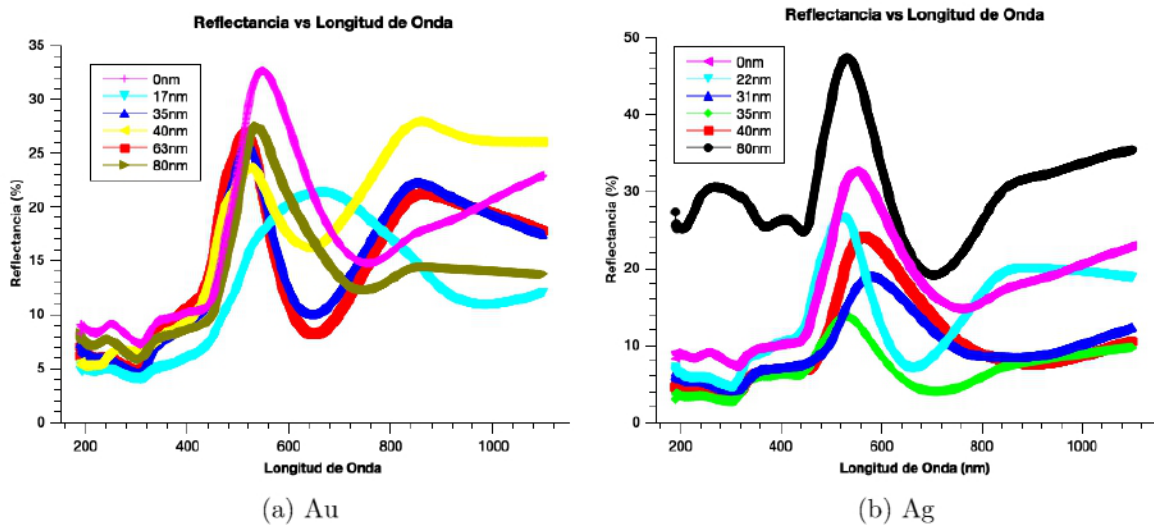


Figura 4.29: Resultados experimentales de la reflectancia de esferas por el lado trasero.

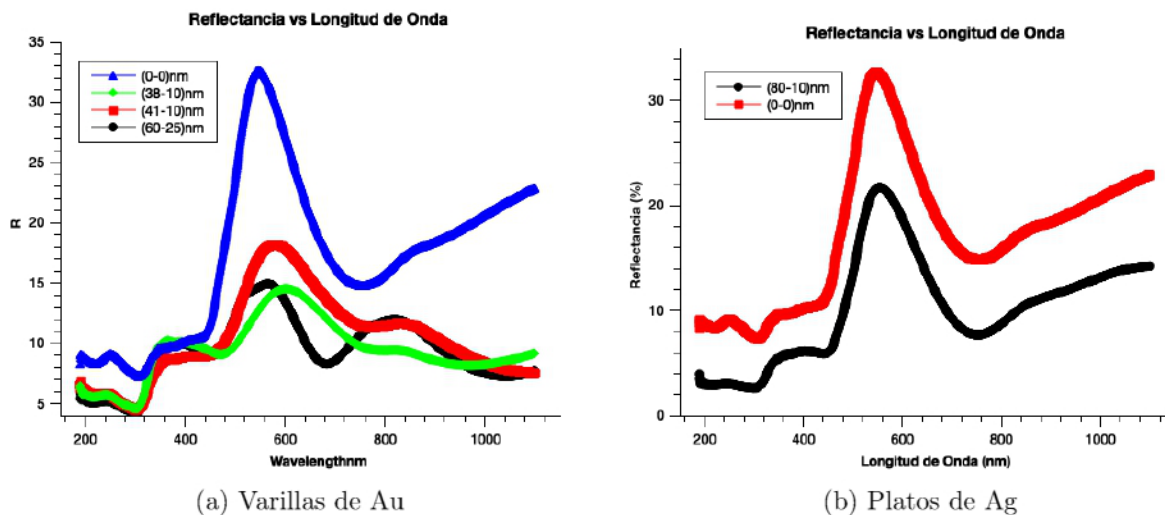


Figura 4.30: Resultados experimentales de la reflectancia de varillas y platos por el lado trasero.

La reflectancia en contraste con la zona frontal es diferente, mostrando que el comportamiento reflectivo no es simétrico al hablar de una incidencia de luz por ambas caras.

Lo anterior se debe al hecho de que la mayor dispersión va hacia la muestra como se verá en las simulaciones especiales más adelante, y esto implica que en la reflectancia trasera el detector recibe mayor radiación que en el caso frontal donde la luz dispersada se escapa a la muestra y no llega al detector. Podemos decir que la configuración trasera es de especial importancia para conocer las propiedades de radiación de las nanopartículas.

Por otro lado, vemos que en la reflectancia trasera la esfera de plata de $80nm$ muestra una reflectancia incluso mayor a la del $BiFeO_3$ sin nanopartículas, esto se debe a que esta partícula presenta alta dispersión como se observó en la tabla 4.4. En el caso de esferas de plata más pequeñas y esferas de oro, la absorción domina (ver tabla 4.3 y 4.4) y el plasmón excitado queda desexcitándose de manera no radiativa como por ejemplo en calor. Queda entonces evidenciado por qué en la reflectancia trasera su señal no es tan grande.

4.3. Análisis de $BiFeO_3$ con Reffit

En esta sección se muestra y describen algunas propiedades ópticas obtenidas a partir de la data recolectada de los espectros que fueron obtenidos del $BiFeO_3$ utilizado en el laboratorio.

4.3.1. Transmitancia, Reflectancia y Espesor

Las figuras 4.31a y 4.31b muestran la superposición de la transmitancia y la reflectancia hallada para el $BiFeO_3$ utilizado experimentalmente con el modelo hallado numéricamente por medio de Reffit.

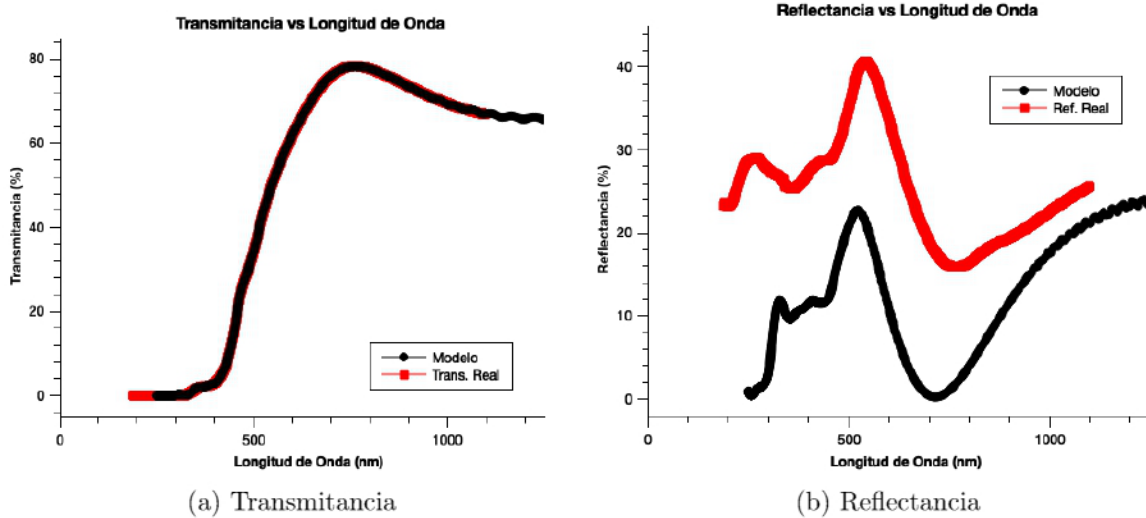


Figura 4.31: Superposición de modelo y resultado experimental para la transmitancia y reflectancia del $BiFeO_3$

Se aprecia que la curva de transmitancia está ajustada con un alto nivel de precisión, pero la reflectancia se encuentra desplazada. Se plantea que esto último se puede deber a la diferencia entre el vidrio utilizado como modelo para llevar a cabo el ajuste vs el vidrio utilizado para la prueba. Adicionalmente, cabe mencionar que la reflectancia se midió con un ángulo de incidencia de 5° con respecto a la normal, mientras que el modelo utiliza 0° con respecto a la normal. Esto también podría explicar la diferencia de intensidades.

Nótese que el espesor de la $BiFeO_3$ obtenido fue de $198,0nm$. Cabe destacar que en las medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM) realizadas por el colaborador Mgr. Héctor Miranda se obtuvo un espesor de aproximadamente $170nm$.

4.3.2. Índice de refracción

Las figuras 4.32a y 4.32b modelan las componentes del índice de refracción hallado numéricamente para el $BiFeO_3$ utilizado en el laboratorio.

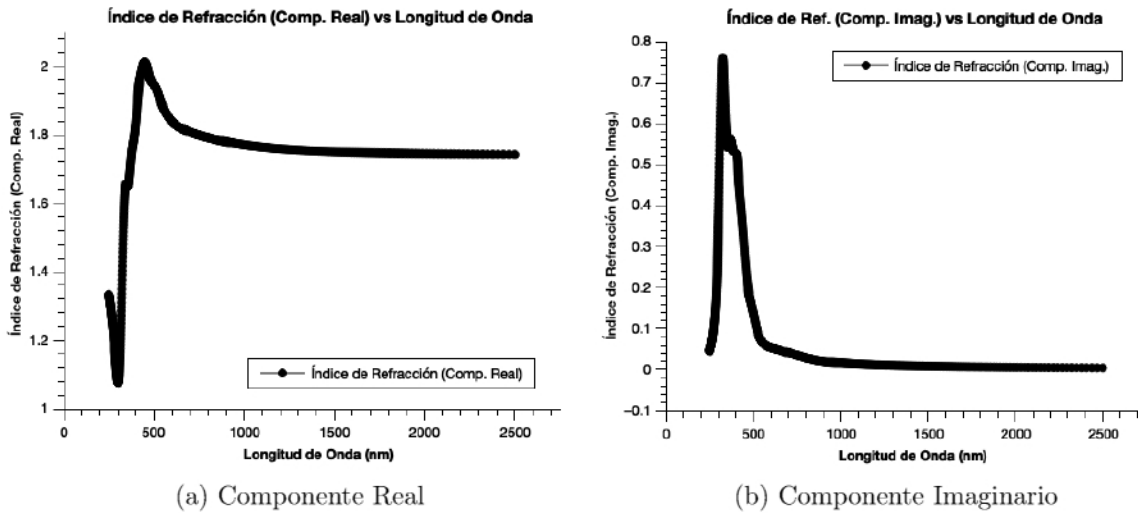


Figura 4.32: Índice de Refracción modelado de la $BiFeO_3$

Los gráficos mostrados en la figura 4.32 detallan como varía el índice de refracción dentro del $BiFeO_3$ en función de la longitud de onda de la luz incidente. La capa de $BiFeO_3$ es tal que:

1. Es casi constante para longitudes de onda mayores a los $1000nm$, con una componente real de magnitud aproximada 1,8 y componente imaginaria nula.
2. Presenta una rápida disminución desde el rango de los $400-1000nm$, que corresponde al infrarrojo y la luz visible.
3. Presenta un alse muy rápido en el rango de los $300 - 400nm$, que corresponde a la luz ultravioleta.

La mayor refracción de luz ocurre en el espectro de la luz visible y el infrarrojo, mientras que en la luz ultravioleta la luz pasa casi ininterrumpida.

4.3.3. Permitividad

Las figuras 4.33a y 4.33b modelan las componentes de la permitividad dieléctrica hallada numéricamente para el $BiFeO_3$ utilizado en el laboratorio.

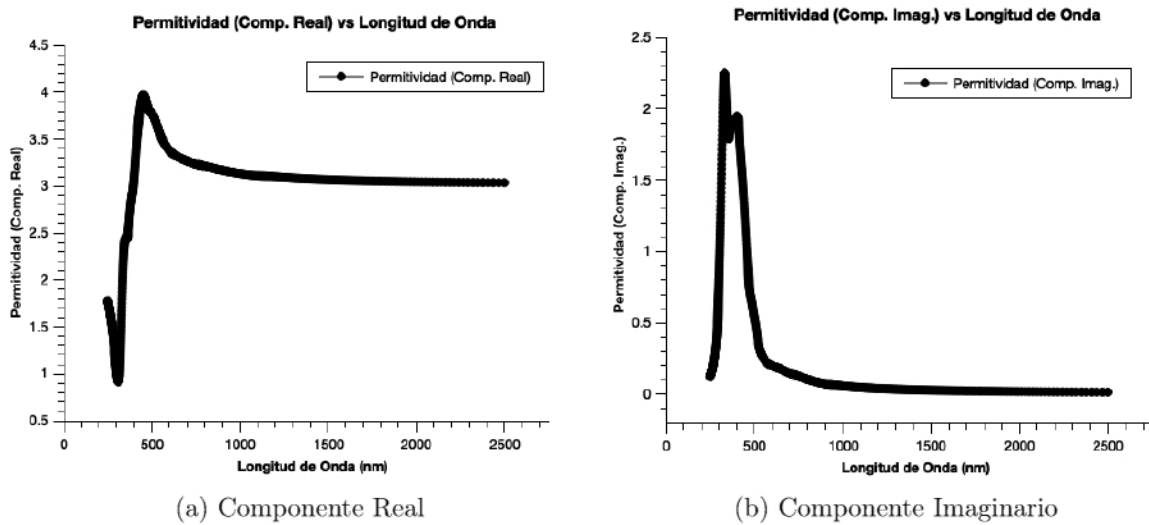


Figura 4.33: Permittividad modelada de la $BiFeO_3$

Similar a las gráficas de la figura 4.32, si observamos la variación de la permitividad dieléctrica en función de la longitud de onda de la luz incidente, es evidente que estas gráficas siguen un comportamiento idéntico al caso del índice de refracción. Esto es de esperarse puesto que existe una relación directa entre el índice de refracción y la permitividad de un material.

Tenemos entonces de las figuras 4.32 y 4.33 un aproximado de las regiones por las que oscilan el índice de refracción y permitividad dieléctrica del $BiFeO_3$ en función de la longitud de onda, λ . Obsérvese que el material empieza a absorber desde los $550nm$ ($2,25eV$), lo cual corresponde a la banda prohibida del $BiFeO_3$ preparado. Vemos que la banda prohibida se encuentra en el visible por lo que este material aprovecha muy bien la luz solar.

Ya se han llevado a cabo múltiples estudios sobre las propiedades ópticas del $BiFeO_3$ y su preparación, algunos artículos destacados que complementan los resultados de esta sección y la anterior son los de Shima et al [171], Ayala et al [172], así como los de Agustina et al [173].

4.4. Simulaciones posteriores a la experimentación

Estas simulaciones se hicieron en línea con las nanopartículas disponibles en el laboratorio, esto se hizo para complementar las pruebas experimentales.

El sistema general de la simulación consiste en los siguientes medios:

Aire \rightarrow Nanopartícula \rightarrow $BiFeO_3$ \rightarrow Vidrio ,
 con la nanopartícula ubicada entre los dos primeros.

4.4.1. Esferas

La muestra con nanopartículas esféricas fue configurada como se muestra en la figura 4.34, de donde la luz incidente (representada por el vector de onda \vec{k}) se encuentra en dirección perpendicular a la muestra. Se varía el diámetro de las esferas.

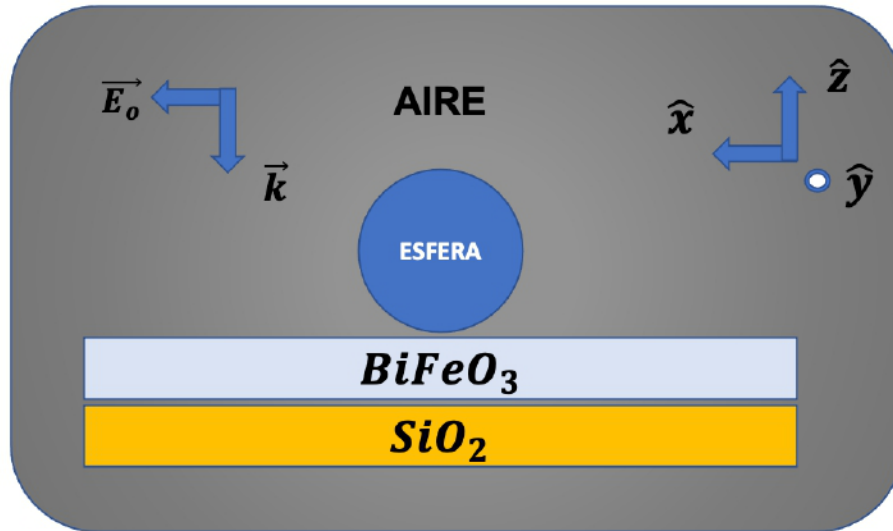


Figura 4.34: Sistema: esfera + $BiFeO_3$ + SiO_2 (Vidrio) + Aire

A) Estructura de Oro

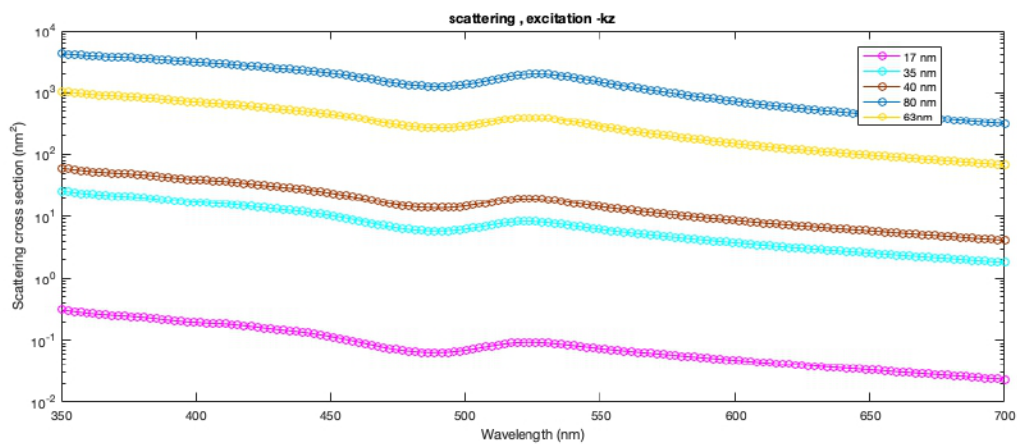


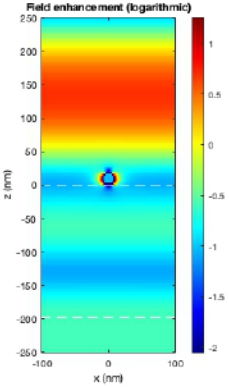
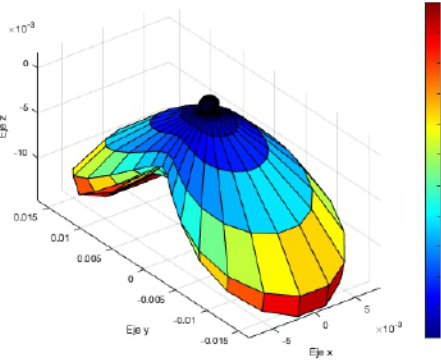
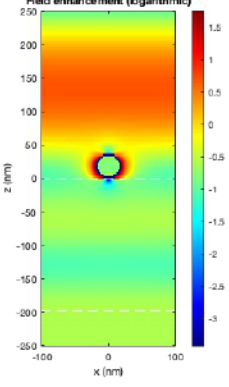
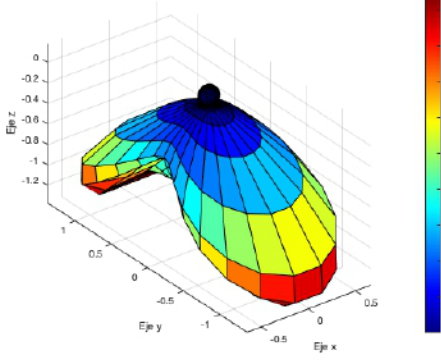
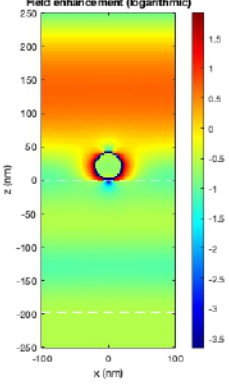
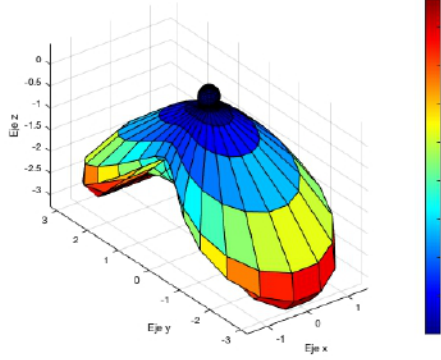
Figura 4.35: Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Au (Dos interfases)

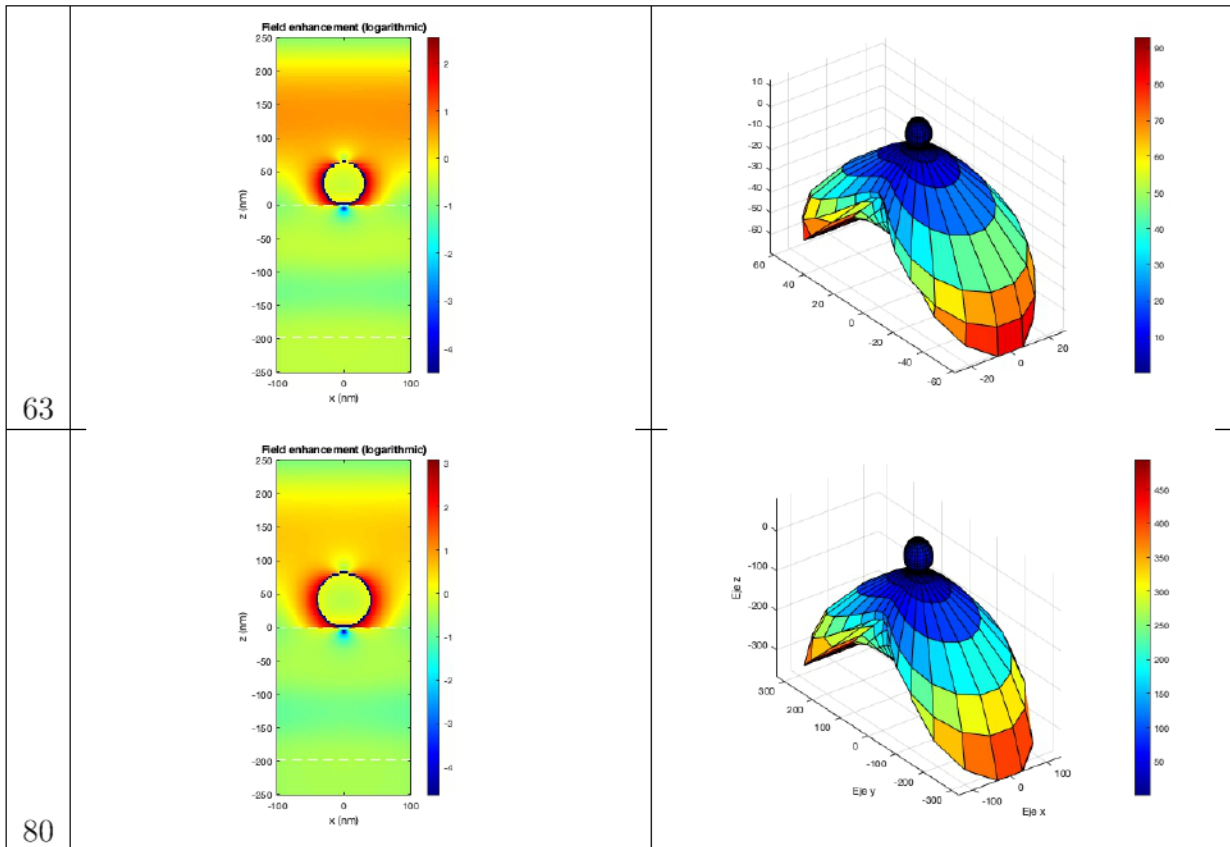
Tamaño (<i>nm</i>)	Longitud de Onda (<i>nm</i>)	A.T. (<i>nm</i> ²)	Dispersión (%)
<i>D</i> : 17	523,8	0,093	0,33
<i>D</i> : 35	523,8	8,23	2,53
<i>D</i> : 40	523,8	19,35	3,61
<i>D</i> : 63	523,8	392,8	11,3
<i>D</i> : 80	526,2	19772	19,9

Cuadro 4.21: Dispersión de esferas de Au (Dos interfases)

De los resultados anteriores se observa que:

- A mayor diámetro esférico:
 - > Se presenta un pico de resonancia que conserva su posición.
 - > Crece la sección eficaz de dispersión.
 - > La luz dispersada de las nanopartículas es poca al aumentar el radio de la esfera.
- La zona donde se presentan los picos de resonancia está entre los $(500 - 550)nm$, en el rango de la luz visible.

T. (nm)	Mapa de $ E $ en 2D	Mapa de $ S $ en 3D
17		
35		
40		



Cuadro 4.22: Comportamiento radiativo de esferas de Au (Dos interfases)

De los resultados anteriores se observa que:

- Al incrementar el diámetro de la esfera:
 - > La magnitud del campo eléctrico es amplificado en la vecindad de la nanopartícula.
 - > La dispersión de la luz presenta un patrón de interferencia dentro de la muestra.
 - > La intensidad del flujo de energía electromagnética hacia la muestra conserva una geometría particular como se aprecia en la tabla anterior, cuya magnitud incrementa progresivamente.
- La absorción de energía disminuye de parte de la nanopartícula.
- El comportamiento de la dispersión radiativa es evidentemente dipolar.

B) Estructura de Plata

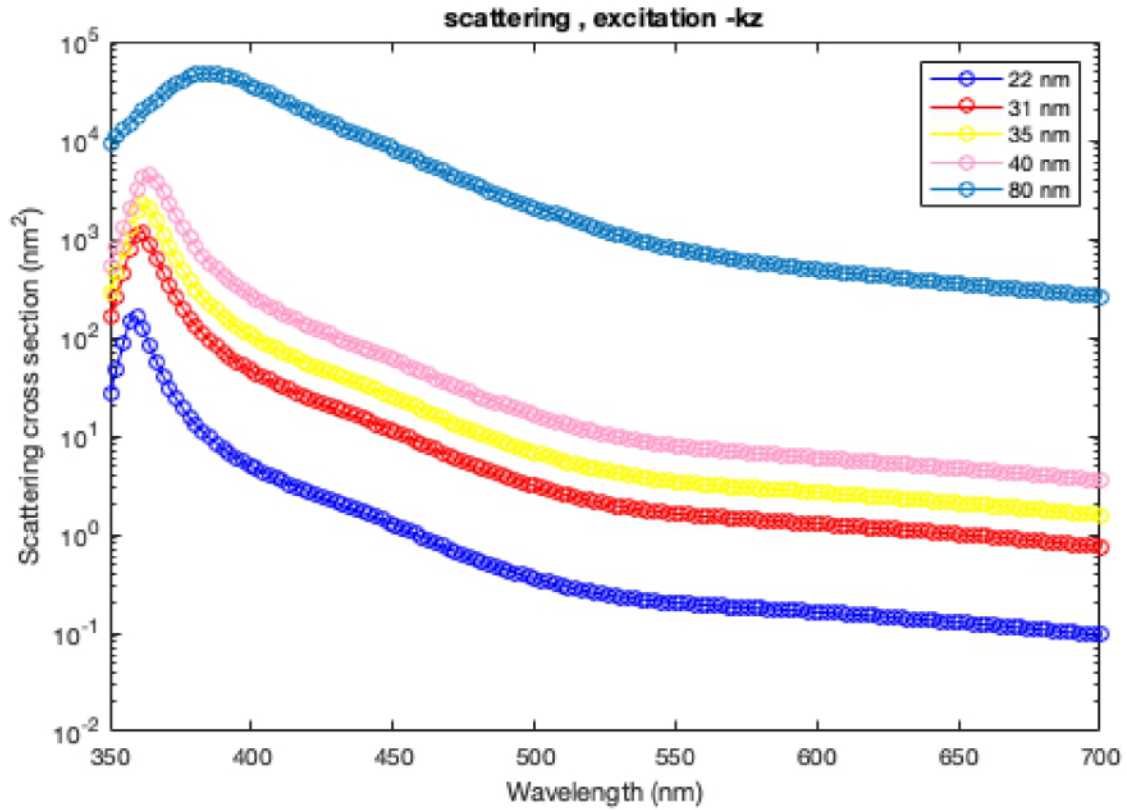


Figura 4.36: Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Ag (Dos interfases)

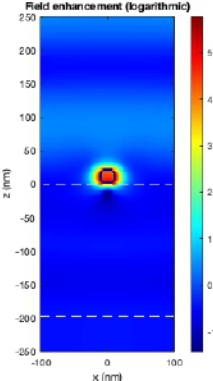
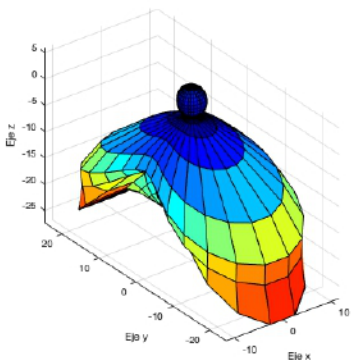
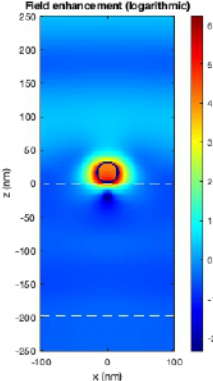
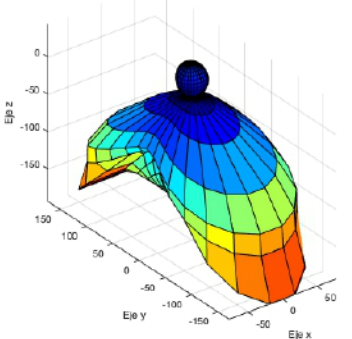
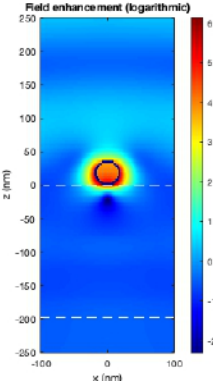
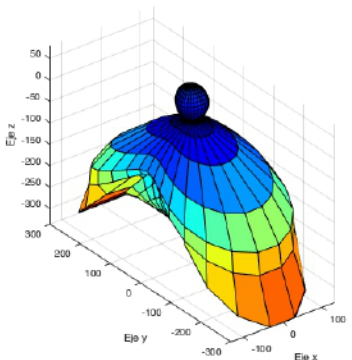
Tamaño (nm)	Longitud de Onda (nm)	A.T. (nm^2)	Dispersión (%)
$D : 22$	359,4	160,3	7,06
$D : 31$	361,7	1148,0	17,8
$D : 35$	361,7	2268,0	23,2
$D : 40$	364,1	4376,0	31,7
$D : 80$	385,2	$4,75 \times 10^4$	79,3

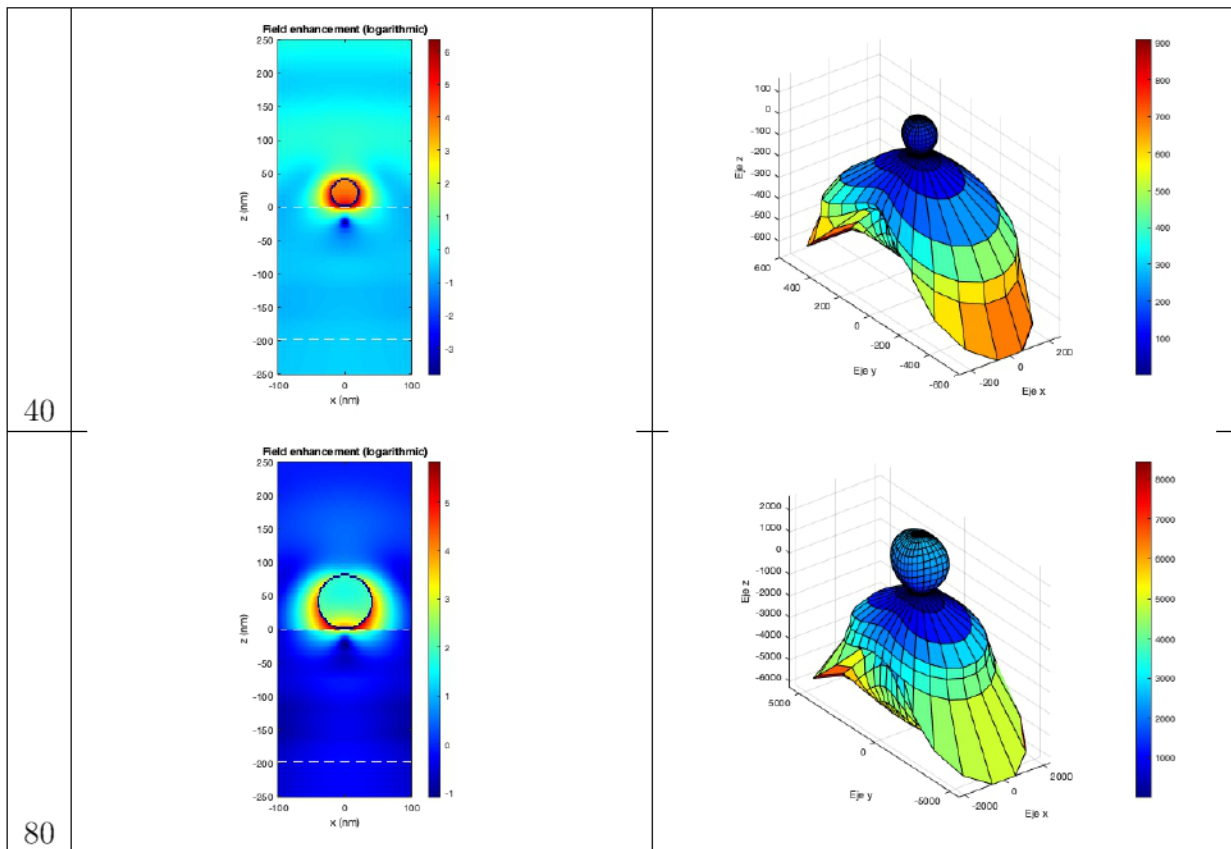
Cuadro 4.23: Dispersión de esferas de Ag (Dos interfases)

De los resultados anteriores se observa que:

- A mayor diámetro esférico:
 - > Se presenta un pico de resonancia que se desplaza a longitudes de onda mayores.
 - > Crece la sección eficaz de dispersión.
 - > La luz dispersada de las nanopartículas es alta al aumentar el radio de la esfera.

- La zona donde se presentan los picos de resonancia está entre los $(350 - 400)nm$, en el rango de la luz ultravioleta.

T. (nm)	Mapa de $ E $ en 2D	Mapa de $ S $ en 3D
22		
31		
35		



Cuadro 4.24: Comportamiento radiativo de esferas Ag (Dos interfases)

De los resultados anteriores se observa que:

- Al incrementar el diámetro de la esfera:
 - > La magnitud del campo eléctrico es amplificado en la vecindad de la nanopartícula.
 - > La dispersión de la luz incrementa en mayor medida hacia y dentro de la muestra.
 - > La intensidad del flujo de energía electromagnética hacia la muestra presenta una geometría particular como se aprecia en la tabla anterior, cuya magnitud incrementa progresivamente.
- Existe una absorción de energía significativa de parte de la nanopartícula que decrece progresivamente.
- El comportamiento de la dispersión radiativa es evidentemente dipolar.

4.4.2. Varillas Horizontales de Oro

La muestra con nanopartículas con forma de varilla fue configurada como se muestra en la figura 4.37, de donde la luz incidente (representada por el vector de onda \mathbf{k}) se encuentra en dirección perpendicular a la muestra, y la longitud de la varilla es paralela al campo eléctrico, \mathbf{E}_0 . Se asume un grosor de $10nm$ y se varía la longitud de las varillas, en el caso de la varilla con longitud de $60nm$, el grosor es de $25nm$.

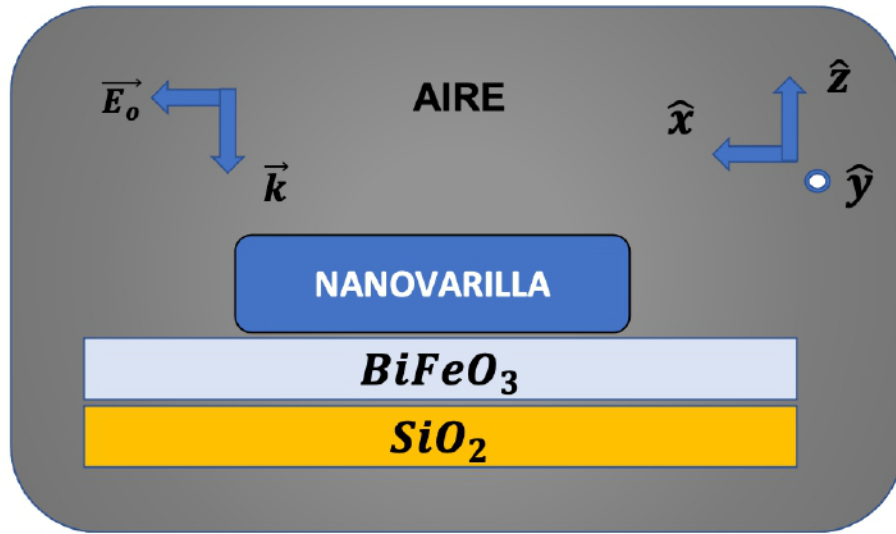


Figura 4.37: Sistema: varilla + $BiFeO_3$ + SiO_2 (Vidrio) + Aire

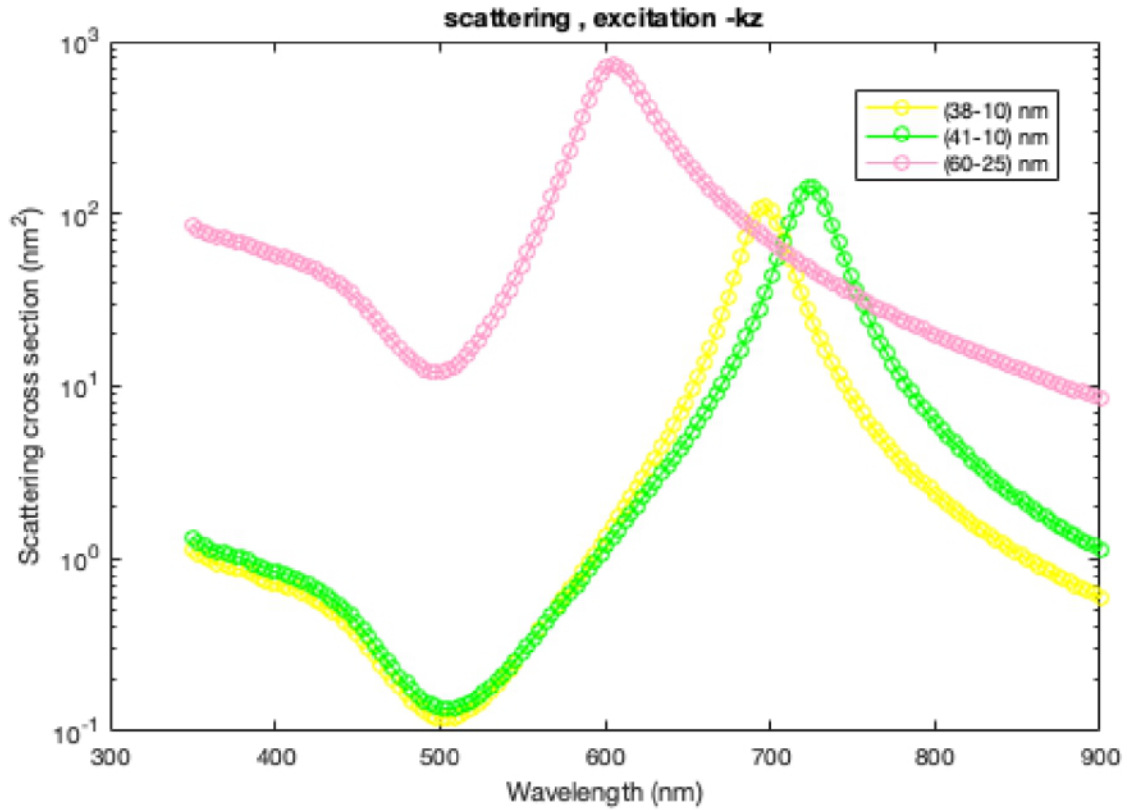


Figura 4.38: Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Au (Dos interfaces)

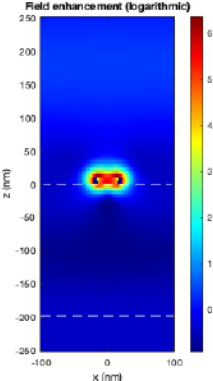
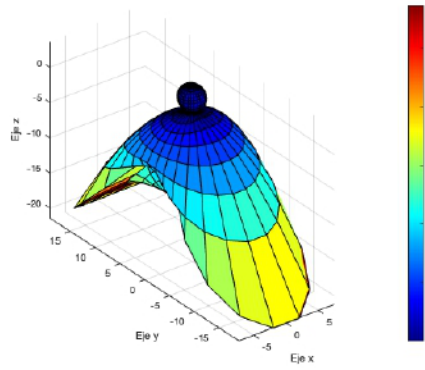
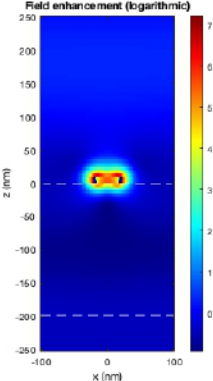
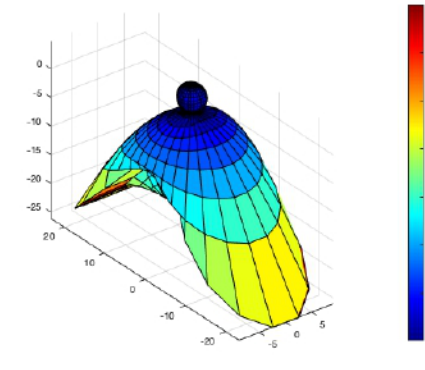
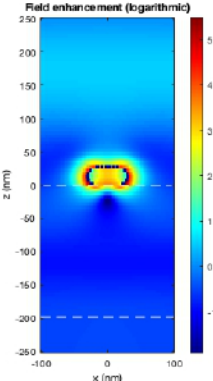
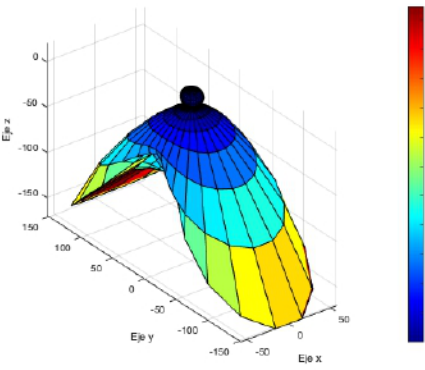
Tamaño (nm)	Longitud de Onda (nm)	A.T. (nm^2)	Dispersión (%)
$L : 38 - E : 10$	697,0	111,8	2,93
$L : 41 - E : 10$	722,8	144,1	3,20
$L : 60 - E : 25$	604,7	739,1	10,0

Cuadro 4.25: Dispersión de varillas de Au (Dos interfaces)

De los resultados anteriores se observa que:

- A mayor longitud de la varilla:
 - > Se presenta un pico de resonancia cuya sección eficaz de dispersión crece progresivamente.
 - > La luz dispersada de las nanopartículas es muy baja al aumentar el radio de la esfera.

- La zona donde se presentan los picos de resonancia está entre los $(550 - 750)nm$, en el rango de la luz visible y tocando el infrarrojo.

T. (nm)	Mapa de $ E $ en 2D	Mapa de $ S $ en 3D
38		
41		
60		

Cuadro 4.26: Comportamiento radiativo de varillas de Au (Dos interfaces)

De los resultados anteriores se observa que:

- Al incrementar la longitud de la varilla:
 - > La magnitud del campo eléctrico es amplificado en la vecindad de la nanopartícula.
 - > La dispersión de la luz incrementa en mayor medida hacia y dentro de la muestra.
 - > La intensidad del flujo de energía electromagnética hacia la muestra retiene una geometría de «sombrero» como se aprecia en la tabla anterior, cuya magnitud incrementa progresivamente.
- Existe una absorción de energía significativa de parte de la nanopartícula que decrece progresivamente.
- El comportamiento de la dispersión radiativa es evidentemente dipolar.

4.4.3. Varillas Horizontales (Rotado) de Oro

La muestra con nanopartículas con forma de varillas rotadas 90° fue configurada como se muestra en la figura 4.39, de donde la luz incidente (representada por el vector de onda \vec{k}) se encuentra en dirección perpendicular a la muestra, y la longitud de la varilla es perpendicular al campo eléctrico, \mathbf{E}_0 . Se asume un grosor de $10nm$ y se varía la longitud de las varillas, en el caso de la varilla con longitud de $60nm$, el grosor es de $25nm$.

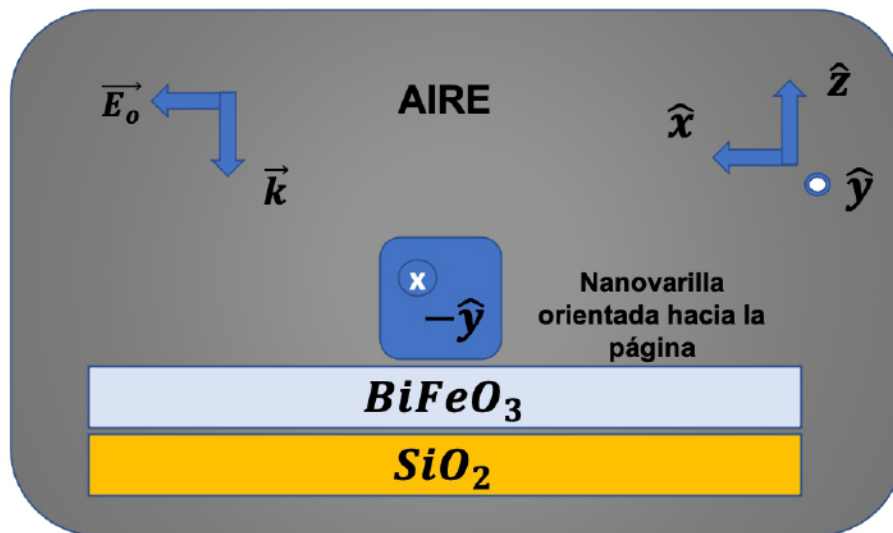


Figura 4.39: Sistema: varilla (rotada 90°) + $BiFeO_3$ + SiO_2 (Vidrio) + Aire

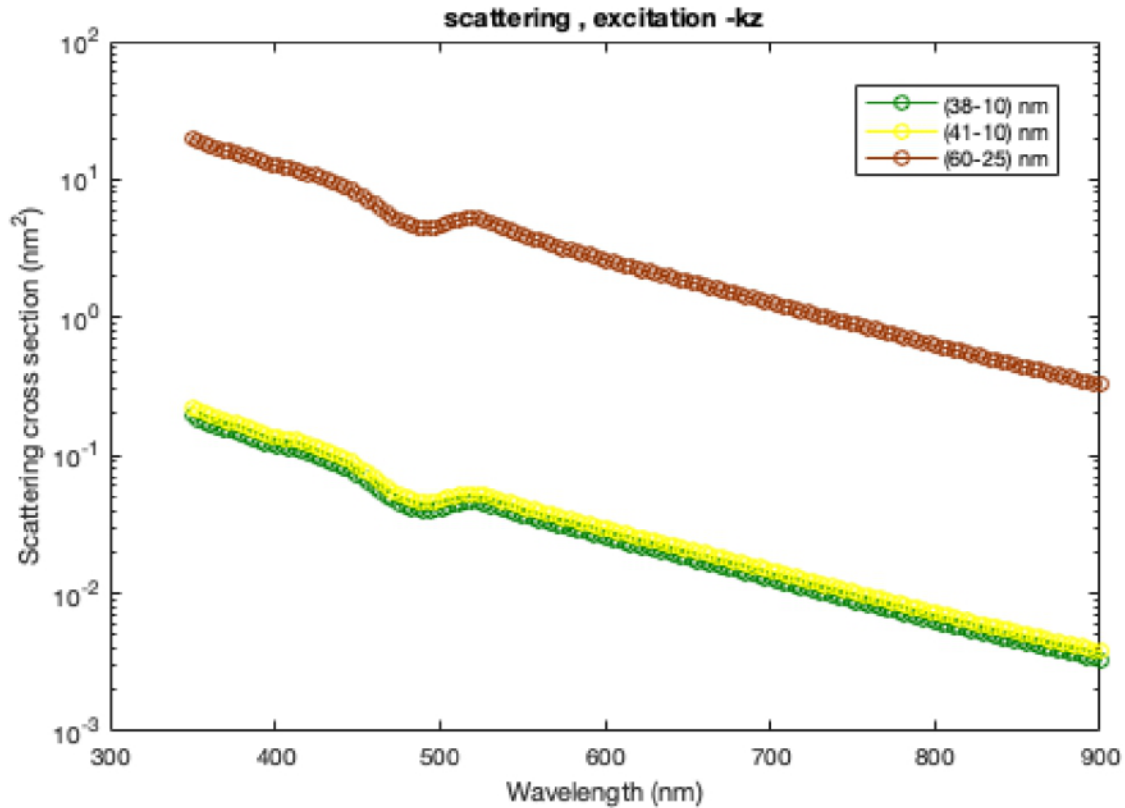


Figura 4.40: Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Au rotadas 90° (Dos interfases)

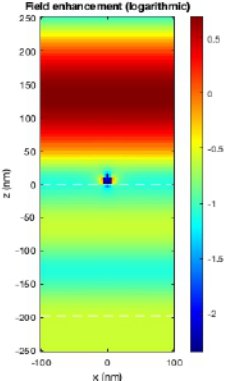
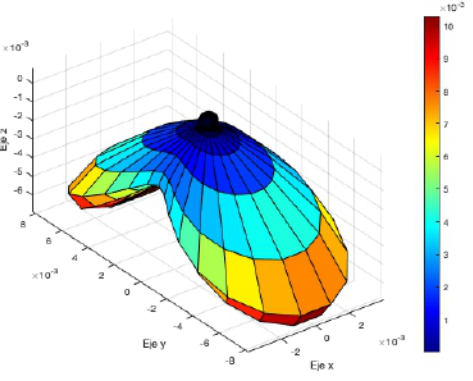
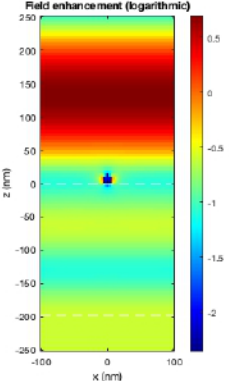
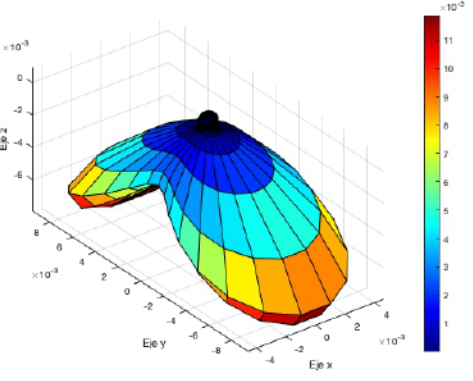
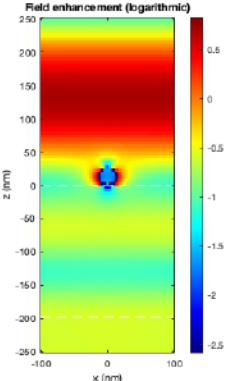
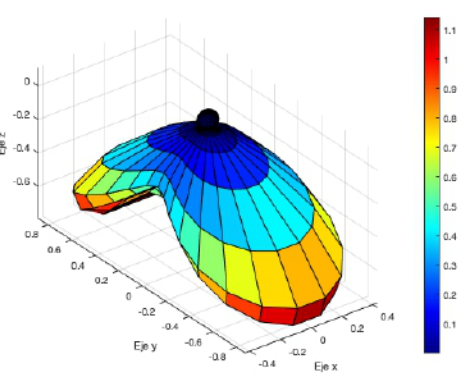
Tamaño (nm)	Longitud de Onda (nm)	A.T. (nm^2)	Dispersión (%)
$L : 38 - E : 10$	519,8	0,046	0,31
$L : 41 - E : 10$	519,8	0,053	0,34
$L : 60 - E : 25$	519,8	5,248	9,90

Cuadro 4.27: Dispersión de varillas de Au rotadas 90° (Dos interfases)

De los resultados anteriores se observa que:

- A mayor longitud de la varilla:
 - > Se presenta un pico de resonancia cuya sección eficaz de dispersión crece progresivamente, pero conserva la misma longitud de onda.
 - > La luz dispersada de las nanopartículas es muy baja al aumentar el radio de la esfera.

- La zona donde se presentan los picos de resonancia está entre los $(500 - 550)nm$, en el rango de la luz visible.

T. (nm)	Mapa de $ E $ en 2D	Mapa de $ S $ en 3D
38		
41		
60		

Cuadro 4.28: Comportamiento radiativo de varillas de Au rotadas 90° (Dos interfaces)

De los resultados anteriores se observa que:

- Al incrementar la longitud de la varilla:
 - > La magnitud del campo eléctrico es amplificado en la vecindad de la nanopartícula.
 - > La dispersión de la luz dentro de la muestra es muy pequeña y presenta un patrón de interferencia.
 - > La intensidad del flujo de energía electromagnética hacia la muestra retiene una geometría de «sombrero» como se aprecia en la tabla anterior, cuya magnitud incrementa progresivamente pero a un ritmo muy pequeño.
- La absorción de energía por parte de la nanopartícula es prácticamente nula.
- El comportamiento de la dispersión radiativa es evidentemente dipolar.

4.4.4. Disco de Plata

La muestra con nanopartículas con forma de disco fue configurada como se muestra en la figura 4.41, de donde la luz incidente (representada por el vector de onda \mathbf{k}) se encuentra en dirección perpendicular a la muestra. Se asume un grosor de $10nm$ y se escoge un diámetro de $80nm$.

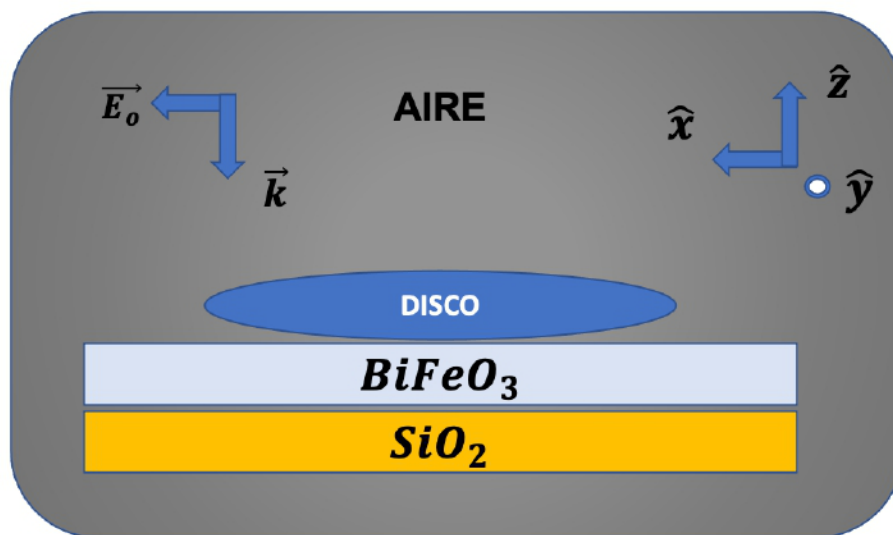
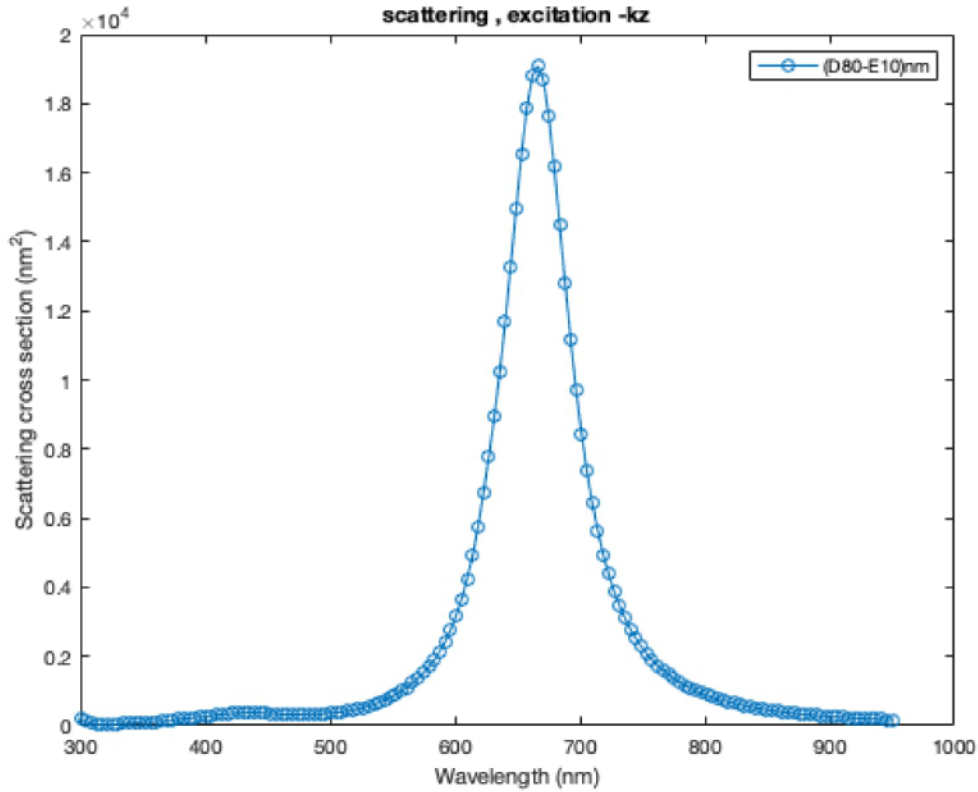


Figura 4.41: Sistema: disco + $BiFeO_3$ + SiO_2 (Vidrio) + Aire

* Esta nanopartícula no tiene su eje y en escala logarítmica como el resto de los gráficos del trabajo.



(a) $D : 80nm - E : 10nm$

Figura 4.42: Sección Eficaz de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para disco de Ag (Dos interfases)

Tamaño (nm)	Longitud de Onda (nm)	A.T. (nm^2)	Dispersión (%)
$D80 - E10$	666,4	$1,91 \times 10^4$	40,38

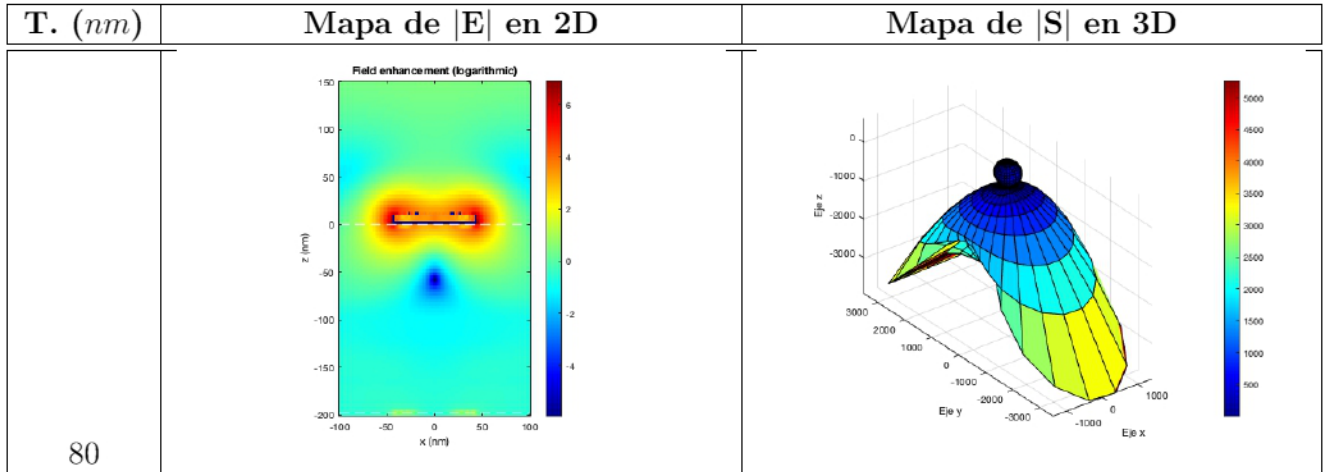
Cuadro 4.29: Dispersión de disco Ag (Dos interfases)

El porcentaje de dispersión del disco con las dimensiones planteadas evidencia por qué en reflexión trasera el disco no sobrepasa la del $BiFeO_3$ único.

Del resultado anterior se observa que:

- Se presenta un pico de resonancia cuya sección eficaz de dispersión se encuentra en el rango de los $(600 - 700)nm$, lo cual corresponde al rango de luz visible.

- La luz dispersada de la nanopartícula presenta un porcentaje relativo medio.



Cuadro 4.30: Comportamiento radiativo de disco de Ag (Dos interfases)

De los resultados anteriores se observa que:

- El comportamiento radiativo alrededor de la nanopartícula es dipolar.
- Hay una dispersión significativa dentro de la muestra, y la intensidad del flujo de energía electromagnética hacia la muestra retiene una geometría de «sombrero» como se aprecia en la tabla anterior.
- La absorción de energía por parte de la nanopartícula es significativa.

En el cuadro 4.31 se muestra la síntesis de los resultados anteriores:

Estructura	Material	Rad. Dispersada	Longitud de Onda
Esfera	<i>Au</i>	Muy baja	Luz visible
	<i>Ag</i>	Alta	Ultravioleta
Varilla	<i>Au</i>	Muy baja	Luz visible - Infrarrojo
Varilla (Rot. 90°)	<i>Au</i>	Muy baja	Luz visible
Discos	<i>Ag</i>	Media	Luz visible

Cuadro 4.31: Síntesis de resultados de simulaciones post-experimentales

De todas las estructuras, resulta claro que los discos y esferas de plata resultan dispersar la mayor cantidad de luz incidente. Paralelamente, las varillas y esferas de *Au* presentan

una dispersión de la luz muy pequeña por lo que no resultan ser óptimos para nuestros fines.

Esto complementa los hallazgos encontrados en las simulaciones de la sección pre-experimental, ya que en estas simulaciones se encontraron los mismos resultados con una dispersión mayor debido a la presencia de una sola interfase, reforzando la idea de que las esferas y discos de plata son las nanopartículas con geometría óptima para nuestros fines.

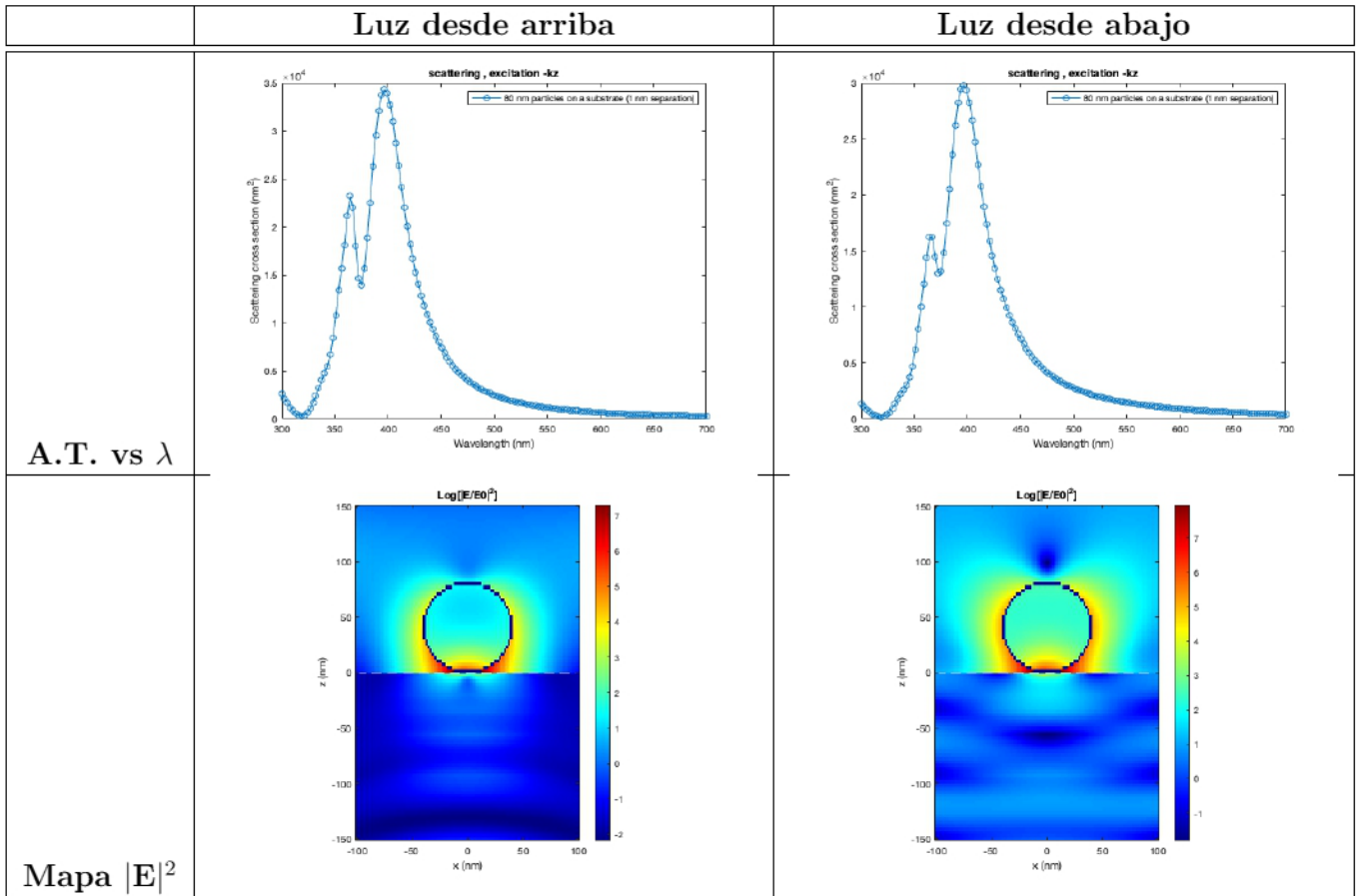
4.5. Simulaciones Especiales

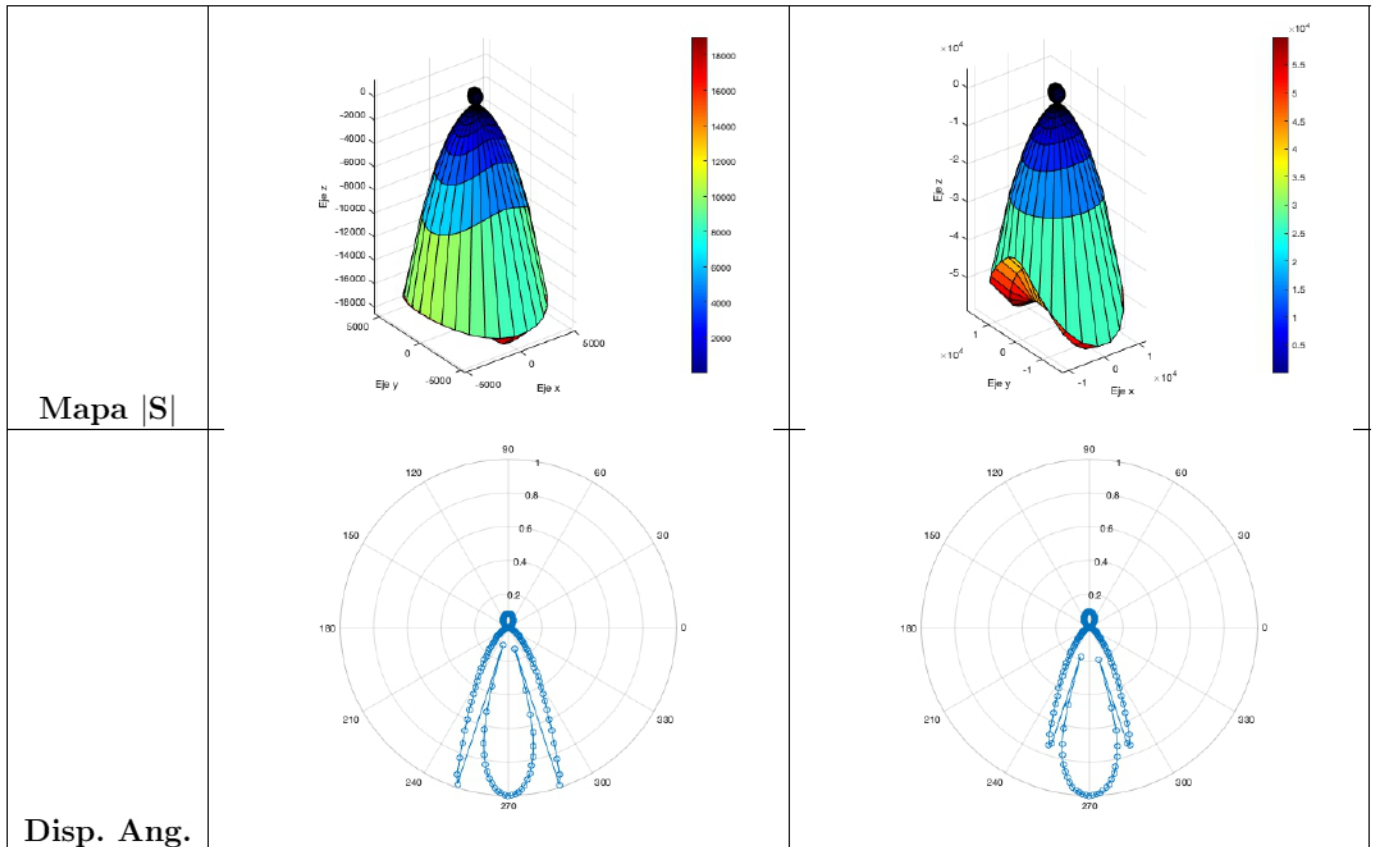
Estas simulaciones fueron realizadas para complementar aquellas desarrolladas en las secciones anteriores. El objetivo es enriquecer el conocimiento de las muestras con $BiFeO_3$ y nanopartículas introduciendo parámetros de control distintos a los presentados previamente que pueden jugar un papel significativo dentro de estos sistemas.

4.5.1. Variando la Dirección de la Luz Incidente

A continuación, se utiliza como referencia una esfera de plata de $80nm$ y el pico de resonancia dipolar. Los datos mostrados en el cuadro 4.32 son para el pico de resonancia correspondiente a la radiación dipolar.

Este tipo de simulaciones es importante para entender el porqué la reflectancia frontal y trasera son diferentes.





Cuadro 4.32: Gráficos al variar la posición de la luz incidente

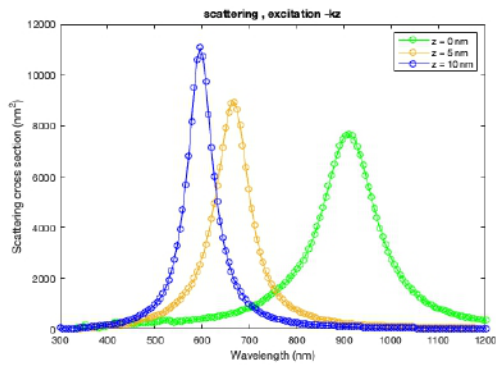
A diferencia del caso en que la luz incide por arriba de la superficie, al entrar la luz por debajo de la interfase se presentan cuatro hallazgos:

1. Se presenta un patrón de interferencia significativo dentro de la muestra.
2. En ambos casos la dispersión se da en mayor medida dentro de la muestra.
3. Se aprecia una disminución de la dispersión angular viniendo desde la dirección de la muestra.
4. La sección eficaz de dispersión permanece en el rango de los $(350 - 400)nm$, lo cual corresponde al rango del ultravioleta y tocando el espectro de luz visible.

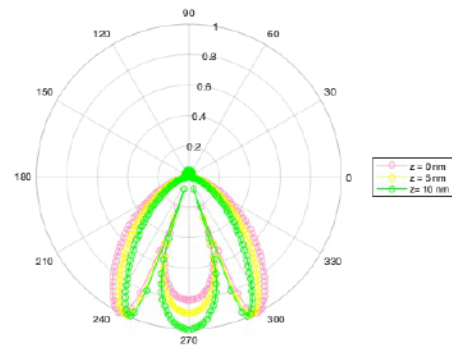
Esta información es complementaria con los datos obtenidos por Fazel-Najafabadi et al [180], y Wyatt [181] en sus artículos en donde discuten el rol importante que juega la orientación de nanopartículas en como dispersan la luz.

4.5.2. Desplazando un disco sobre el eje 'z'

Para esta prueba se toma un disco de plata de $80nm$ y se aleja de su distancia inicial de la muestra para ver como cambia su comportamiento.

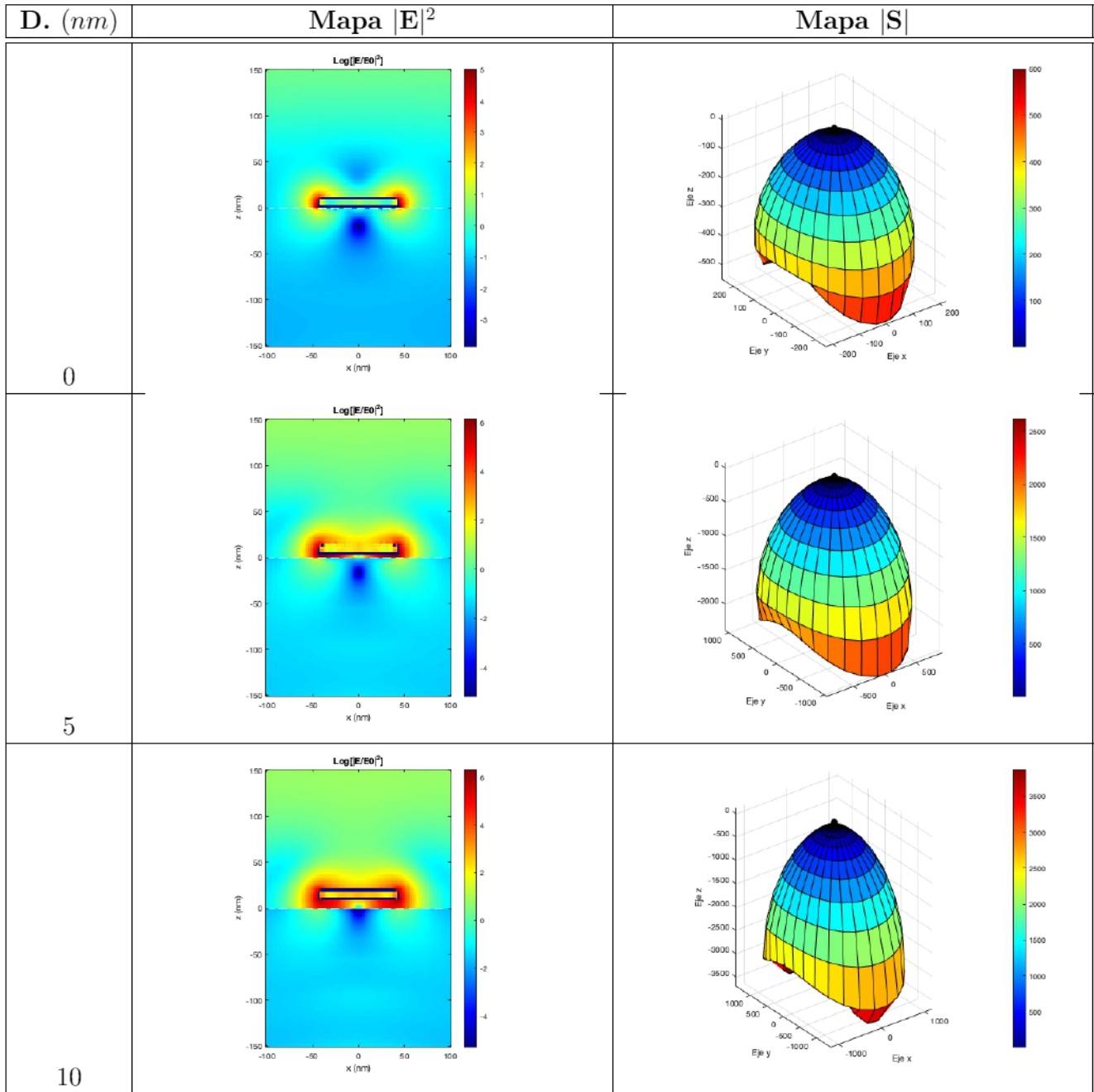


(a) A.D.P. vs λ



(b) Dispersión Angular

Figura 4.43: Superposiciones de disco de diámetro de 80nm a distintas distancias de la muestra



Cuadro 4.33: Mapas de $|\mathbf{E}|^2$ y $|\mathbf{S}|$ al desplazar un disco de plata de 80nm sobre el eje 'z'

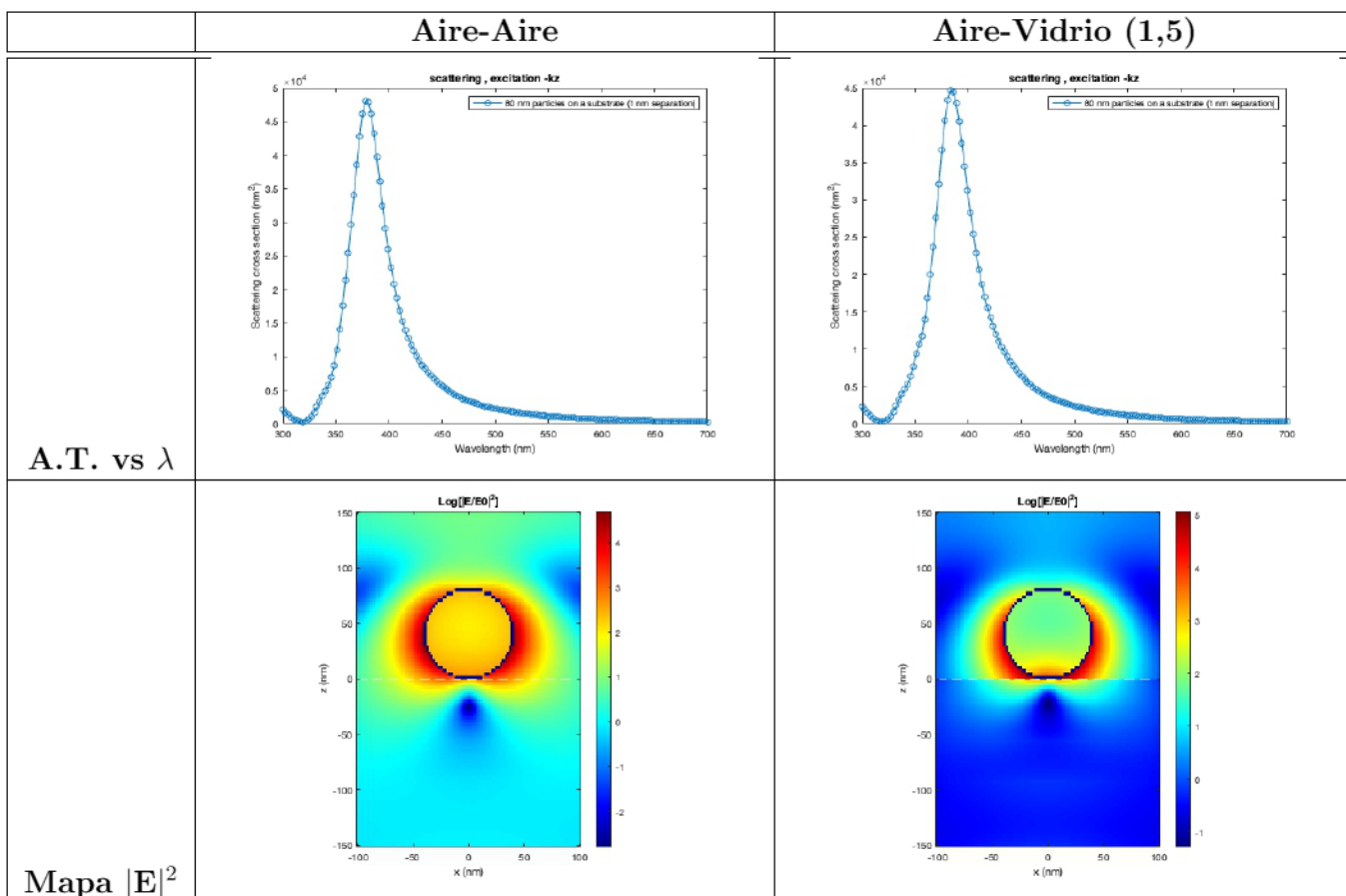
Al levantar las nanopartículas de la superficie, esta claro que aumenta la sección eficaz de dispersión y es posible observar con mayor facilidad el comportamiento dipolar de la radiación alrededor de la nanopartícula. Se observa también un desplazamiento del pico hacia longitudes de onda más pequeñas debido a que hay un cambio significativo de ambiente.

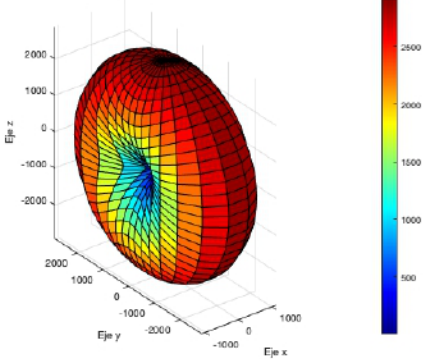
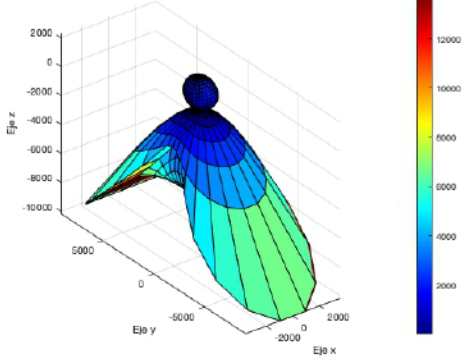
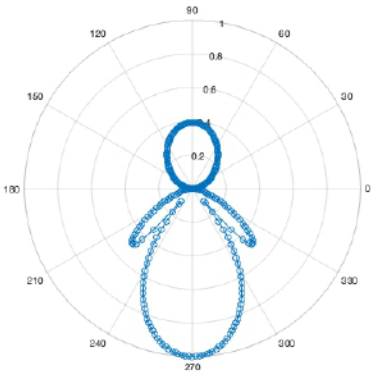
Adicionalmente, vemos que la dispersión angular disminuye progresivamente, la partí-

cula absorbe poca energía, y la intensidad del campo eléctrico por debajo de la interfase disminuye. Estos hallazgos complementan aquellos de Moreno et al [182] quienes en su documento describen la interacción presente entre las nanopartículas y el resto de la muestra a gran detalle.

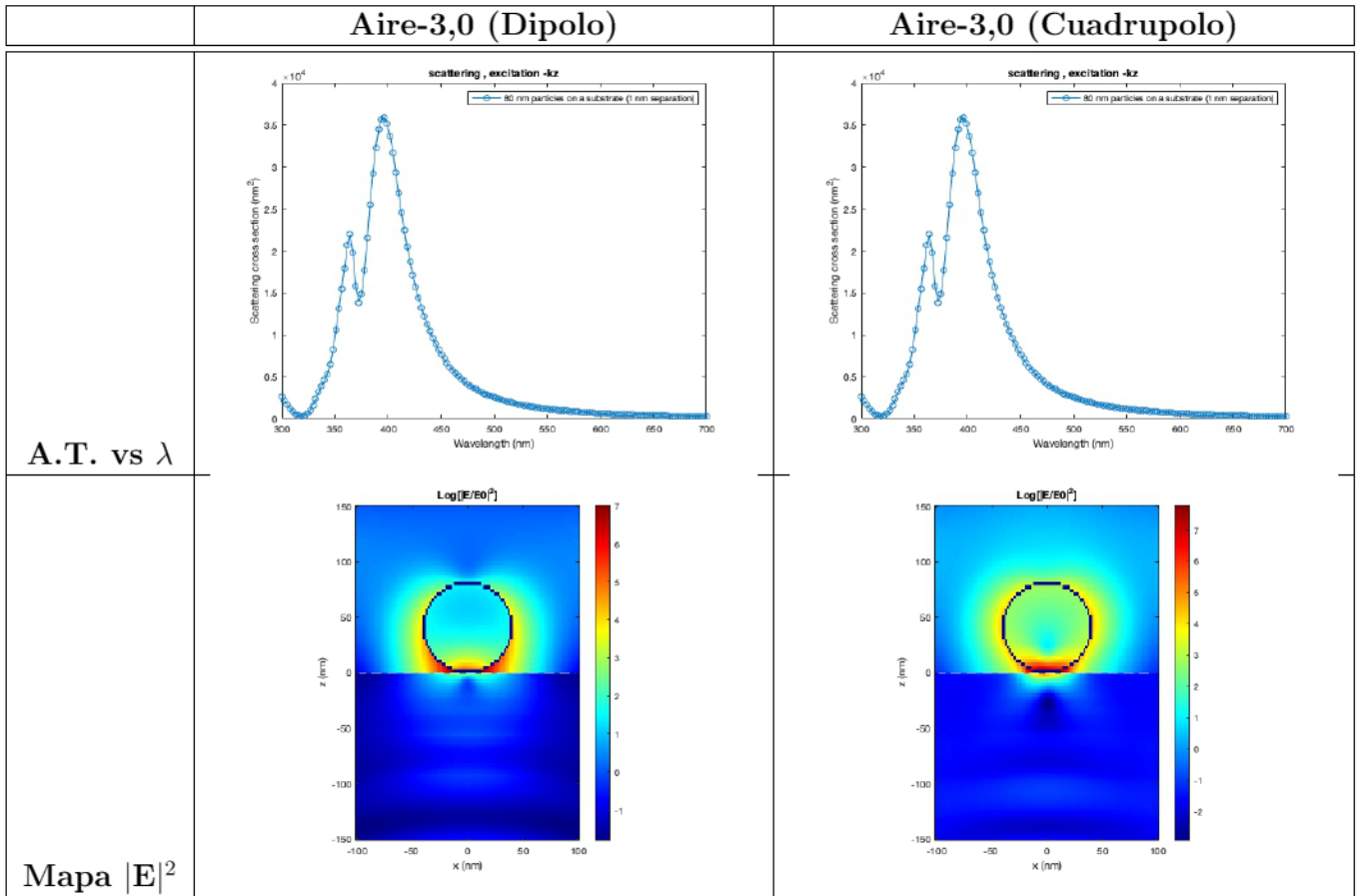
4.5.3. Pruebas con medios distintos al $BiFeO_3$

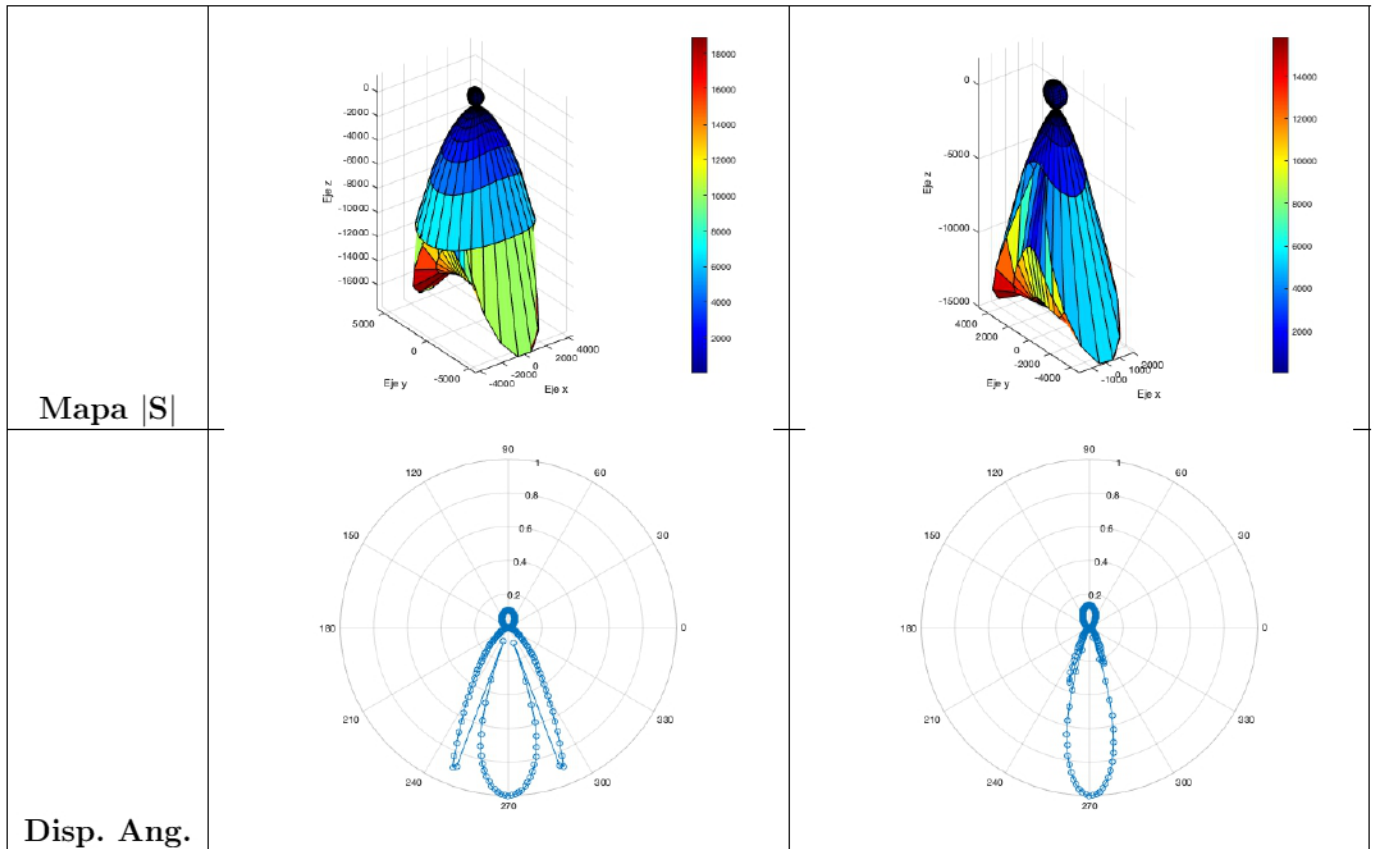
En el siguiente apartado contrastamos medios distintos al $BiFeO_3$ como complemento al aire, nuevamente tomando esferas de Ag de $80nm$.



<p>Mapa S </p>	 <p>A 3D surface plot showing the magnitude of the scattering parameter S . The vertical axis is labeled 'Eje z' and ranges from -2000 to 2000. The horizontal axes are 'Eje y' and 'Eje x', both ranging from -1000 to 1000. The surface is colored with a gradient from blue (low values) to red (high values), with a color bar on the right indicating values from 0 to 2500. The surface shows a central peak and a surrounding valley.</p>	 <p>A 3D surface plot showing the phase of the scattering parameter. The vertical axis is labeled 'Eje z' and ranges from -10000 to 2000. The horizontal axes are 'Eje y' and 'Eje x', both ranging from -5000 to 5000. The surface is colored with a gradient from blue (low values) to red (high values), with a color bar on the right indicating values from 0 to 12000. The surface shows a complex, multi-lobed structure.</p>
<p>Disp. Ang.</p>	<p>No disponible</p>	 <p>A polar plot showing the phase of the scattering parameter. The radial axis represents the magnitude of the phase, with a scale from 0 to 1. The angular axis represents the phase angle in degrees, ranging from 0 to 360. The plot shows a complex, multi-lobed structure, similar to the 3D surface plot above.</p>

Cuadro 4.34: Gráficas de pruebas en medios distintos al $BiFeO_3$ (I)





Cuadro 4.35: Gráficas de pruebas en medios distintos al $BiFeO_3$ (II)

De los resultados anteriores se observa que:

- A mayor índice de refracción, n :
 - > El pico de resonancia de la sección eficaz de dispersión se mueve ligeramente a una longitud de onda mayor.
 - > Se observa que la sección eficaz de dispersión va disminuyendo.
 - > La energía absorbida por la nanopartícula presenta cambios leves y es pequeña.
 - > Se halla un campo eléctrico mucho más definido alrededor de la nanopartícula y en dirección cada vez más fija hacia la muestra, esto está complementado por la geometría de los mapas de intensidad de $|S|$.
 - > Se observa la apariencia de un patrón de interferencia dentro de la muestra.
 - > Disminuye la dispersión angular de la nanopartícula.

Estudios demuestran que la dispersión de nanopartículas ubicadas en medios transparentes pueden ser transparentes [183], mientras que múltiples autores como Mafuné et al [184], y Tso et al [185] han documentado el comportamiento de nanopartículas en medios acuosos.

4.5.4. Caracterizando nanopartículas aglomeradas

En esta sección vemos los resultados de simular dos esferas de plata de 80nm sobre un medio con BiFeO_3 , incluyendo las secciones eficaces ópticas y mapas electromagnéticos como se ha hecho en las secciones anteriores. El enfoque se da sobre modos dipolares debido a la gran cantidad de modos presentes.

La superposición de las secciones eficaces de dispersión en función de la longitud de onda se muestran en la figura 4.44 para los distintos tamaños de nanopartículas:

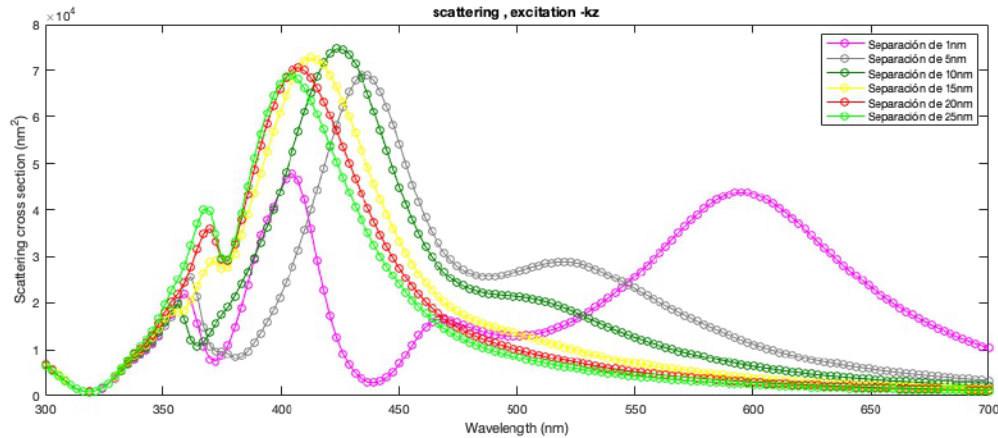
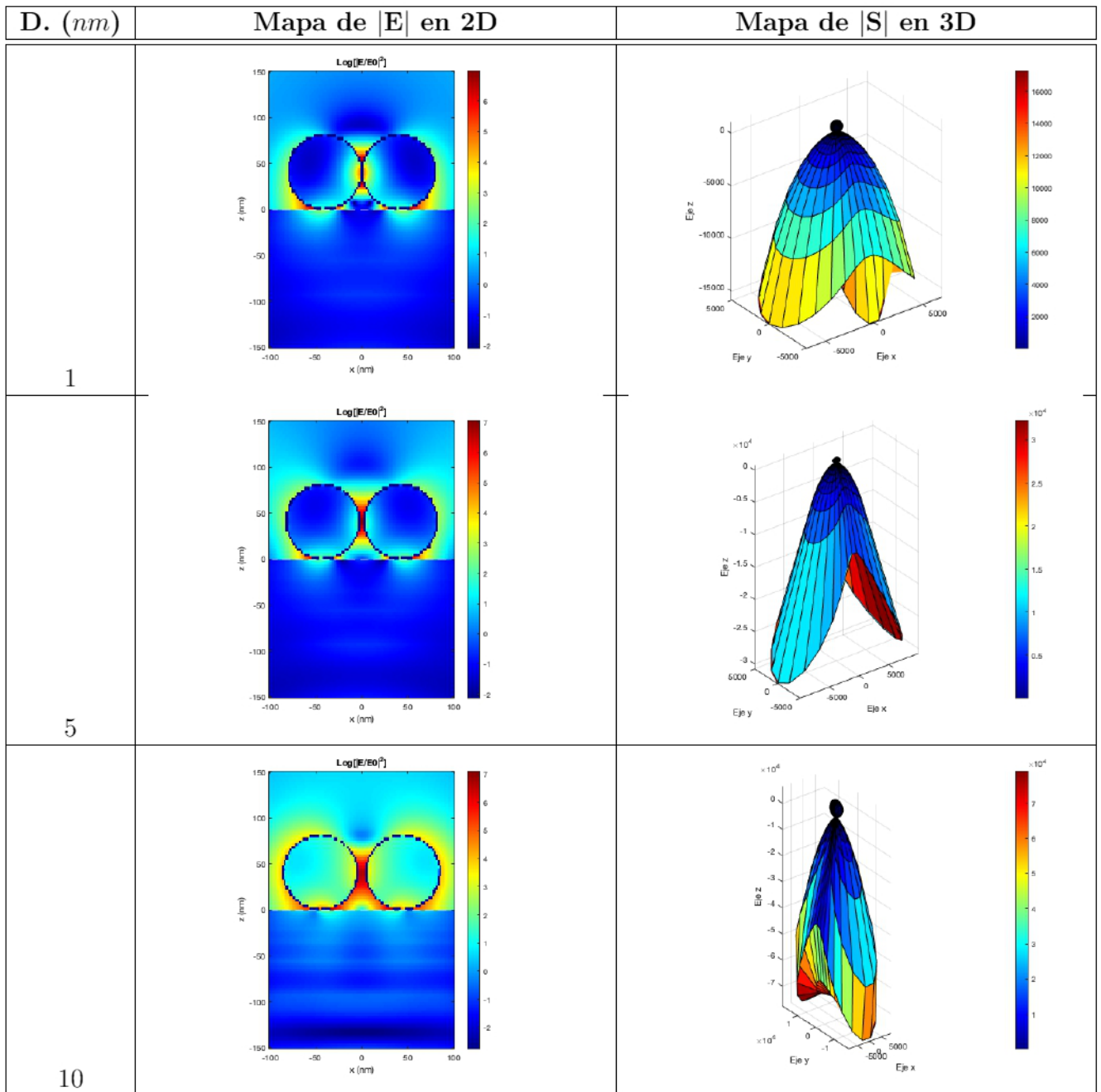


Figura 4.44: Secciones Eficaces de Dispersión (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para sistema con dos esferas de Ag de 80nm sobre una muestra de BiFeO_3 .

De los resultados anteriores se observa que:

- A mayor separación entre las partículas:
 - > El primer pico de resonancia, correspondiente al modo dipolar, se desplaza a longitudes de ondas más pequeñas.
 - > La sección eficaz de dispersión crece pero luego disminuye pasado una cierta separación.
 - > Se presentan múltiples modos o picos de resonancia producto de la superposición de las contribuciones de ambas partículas sobre la muestra.
- Los picos de resonancia abarcan un amplio rango del espectro electromagnético dependiendo de la separación entre las nanopartículas.

Enfocándonos en los modos dipolares, tenemos que, para incrementos de distancia entre las nanopartículas:



Cuadro 4.36: Comportamiento radiativo de sistema con dos esferas de Ag (Dipolo) de 80nm

La dispersión angular superpuesta de todas las partículas en 2D a distintas distancias nos brinda la siguiente curva polar:

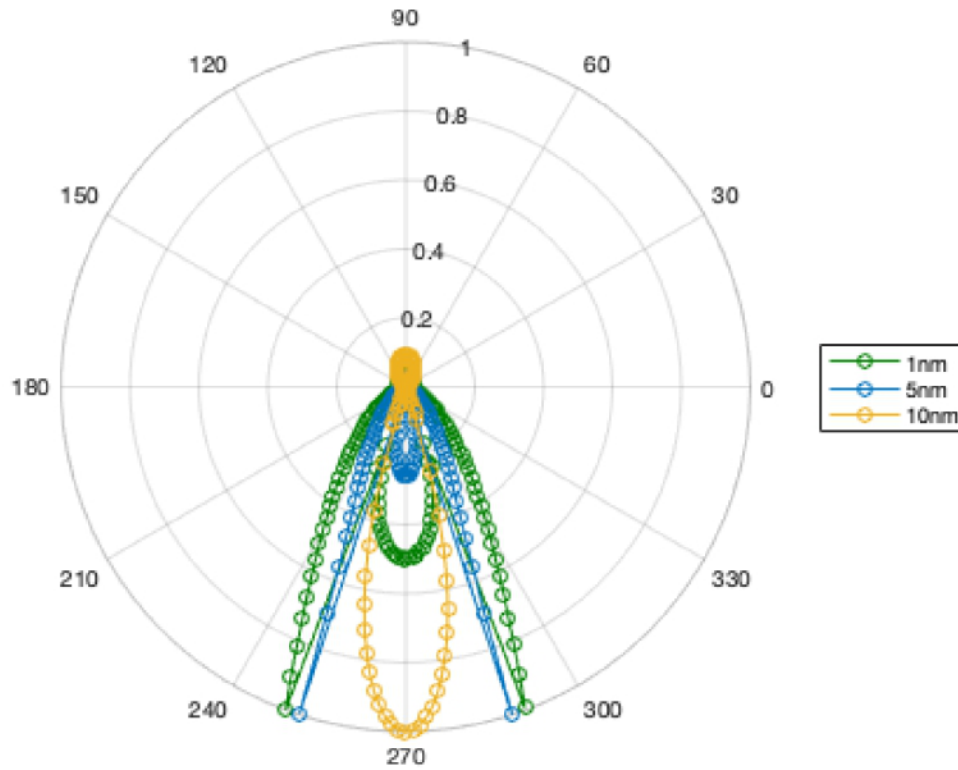


Figura 4.45: Superposición de Dispersión Angular para dos esferas de 80nm a diferentes distancias entre si

De los resultados anteriores se observa que:

- Al incrementar la distancia entre las esferas de plata:
 - > Persiste una gran concentración del campo eléctrico entre ambas nanopartículas.
 - > Las nanopartículas absorben pequeñas cantidades de energía.
 - > La dispersión se da en mayor medida dentro y hacia la muestra.
 - > La dispersión angular se hace rápidamente menor.
 - > La intensidad del flujo de energía electromagnética hacia la muestra presenta cambios geométricos notables.
- El comportamiento de la dispersión radiativa es dipolar.

Theobald et al [187] han detallado con profundidad la simulaciones realizadas con grupos de nanoesferas, mientras que Xie y Chang [188] explican a detalle el modelo teórico de este caso.

**CAPITULO V:
CONCLUSIONES**

5. Conclusiones

5.1. Sobre las Simulaciones

Las simulaciones con $BiFeO_3$ y nanopartículas demostraron que las nanopartículas de oro, desde un diámetro de $20nm$ hasta $120nm$, resultan ser muy pobres para el objetivo planteado de lograr que las muestras absorban una mayor cantidad de energía lumínica, esto se debe a que estas nanopartículas presentan una dispersión angular de la luz muy baja así como una pequeña radiación dispersada.

Adicionalmente, de las pruebas realizadas quedó evidenciado que las esferas de plata con radio mayor a $80nm$ presentan la mayor radiación dispersada y se encuentran en el rango de luz visible-ultravioleta, por lo cual sobresalen como los candidatos más óptimos a utilizar. Las varillas y discos de plata para las longitudes de onda presentes en el espectro ultravioleta-luz visible presentan un porcentaje de dispersión lumínica muy bajo, por lo que no son útiles para nuestros propósitos.

Las conclusiones anteriores se ven reforzadas por las simulaciones hechas con dos interfaces en donde se observó un decremento del porcentaje de luz dispersada pero aún así se mantuvieron a la cabeza en dispersión angular, porcentaje de luz dispersada, y espectro de interés en lo que concierne a los picos de resonancia de entre el conjunto de nanopartículas probadas.

La incidencia de una fuente de luz entrando por la parte trasera de la muestra, la cual es vidrio, demuestra un patrón de interferencia y una dispersión altamente irregular al incidir sobre la nanopartícula.

Paralelamente, el desplazamiento de nanopartículas en dirección vertical superior sobre la muestra provoca que una mayor cantidad de luz pase directamente hacia la muestra y que la nanopartícula absorba una mayor parte de la energía.

Finalmente, se observó que al emparejar aire con otro medio distinto al $BiFeO_3$ como vidrio ($n = 1,5$) o sulfuro de mercurio ($n = 3,0$), la dispersión de la luz y su dispersión angular claramente siguen comportamientos drásticamente distintos.

5.2. Sobre la Experimentación

En lo que concierne a las pruebas experimentales, vemos casos en donde no se pueden apreciar picos de resonancia debido a que estos coinciden con la longitud de onda donde ocurre una caída de transmitancia producto de la transmisividad de la $BiFeO_3$ previo a la inserción de nanopartículas.

Sin embargo, se puede evidenciar a través de los múltiples gráficos obtenidos que las nanopartículas están presentes y sus efectos se ven reflejados como picos de resonancia presentes tanto en la transmisividad como la reflectancia de la luz incidente sobre las muestras, así como una disminución y aumento del porcentaje de luz transmitida y reflejada.

Las varillas y platos presentan los picos de resonancia en las longitudes de onda más cercanas al infrarrojo, mientras que las esferas se acercan más a la región de la luz ultravioleta.

Se pudo contemplar también que el comportamiento de los sistemas $BiFeO_3$ -nanopartículas es diferente cuando la luz incide de manera frontal o trasera a la muestra.

Con ayuda de Reffit, se pudo determinar la causa de los picos naturales de las curvas de transmisión y reflexión de la luz en la $BiFeO_3$, en particular, se observó que la permitividad intrínseca del material y su espesor produce estas curvas.

Notamos finalmente que existe una variación en función de la longitud de onda de la permitividad y el índice de refracción en la muestra, donde destaca una alta permitividad imaginaria a partir de los $550nm$, lo cual indica que el $BiFeO_3$ absorbe luz en el espectro de luz visible.

5.3. Limitaciones y Recomendaciones

La primera limitación que podemos mencionar es que las pruebas con los muestras fueron realizadas por el método de drop casting, el cual no produce capas homogéneas de nanopartículas sobre las muestras. Frente a este inconveniente se recomienda comprar diversas soluciones de nanopartículas de alta concentración y de carácter industrial, para luego llevar a cabo todas las pruebas por el método de spin coating, esto con el objetivo de tener capas de nanopartículas homogéneas sobre las muestras y soluciones de nanopartículas de alta calidad para la investigación.

Adicionalmente, se recomienda repetir todas las simulaciones pre-experimentales utilizando los parámetros de las simulaciones post-experimentales puesto que el código fuente modificado del Toolkit MNPBEM para el segundo caso se ajusta más a la realidad.

Por otra parte, podemos repetir las simulaciones especiales con otros parámetros para incrementar el tamaño de data y tener un muestra más representativa de la realidad, es decir:

1. Variar la posición de las nanopartículas en el eje 'z' a distintas longitudes de la muestra y rotar las mismas,

2. Variar la dirección del rayo de luz incidente sobre las muestras a distintos ángulos con respecto a la vertical,
3. Probar otras interfaces con medios distintos al $BiFeO_3$ para ver el contraste con dicho material.

Finalmente, debe mencionarse que algunas de las soluciones utilizadas fueron preparadas en el laboratorio local de la universidad y no en industrias especializadas externas, por lo que las soluciones de nanopartículas utilizadas pueden no tener una estructura ideal y corren el riesgo de estar aglutinadas como se observa en los anexos. Nuevamente, como se detalló en el primer párrafo, este problema se puede solucionar comprando soluciones industriales y repitiendo las pruebas para tener más seguridad en los resultados obtenidos.

Una vez esté optimizado el sistema $BiFeO_3$ -nanopartículas, se deben realizar mediciones de voltaje-corriente en presencia de radiación electromagnética para confirmar un aumento en eficiencia.

Cerramos este documento remarcando entonces que los hallazgos presentados en este trabajo de investigación demuestran que la $BiFeO_3$ complementada por nanopartículas metálicas, en particular de plata y con formas de discos y esferas, muestra un buen potencial en su retención de energía lumínica para aplicaciones en celdas solares y el incremento de su eficiencia. Queda entonces este trabajo libre como referencia para cualquier investigación futura relacionada al uso de $BiFeO_3$ y su combinación con nanopartículas metálicas para aplicaciones en celdas solares.

Referencias

- [1] R. Feynman, “There is plenty of room at the bottom (talk transcript)”. *Caltech Eng. Sci.* 23(5), 22–36, 1960.
- [2] K. N. Helsey, “Plasmons: Theory and Applications”. Nova Science Publishers, 2011.
- [3] K. R. Catchpole, and A. Polman, “Plasmonic solar cells,” *Opt. Express*, vol. 16, no. 26, pp. 21793–21800, December. 2008.
- [4] X. Ren, J. Cheng, S. Zhang, X. Li, T. Rao, L. Huo, J. Hou, and W. C. H. Choy, “High Efficiency Organic Solar Cells Achieved by the Simultaneous Plasmon-Optical and Plasmon-Electrical Effects from Plasmonic Asymmetric Modes of Gold Nanostars,” *Small*, vol. 12, no. 37, pp. 5200–5207, 2016.
- [5] R. R. Gutha, S. M. Sadeghi, C. Sharp, and W. J. Wing, “Biological sensing using hybridization phase of plasmonic resonances with photonic lattice modes in arrays of gold nanoantennas,” *Nanotechnology*, vol. 28, no. 35, p. 355504, 2017.
- [6] S. Sabir, M. Arshad, y S. K. Chaudhari, «Zinc Oxide Nanoparticles for Revolutionizing Agriculture: Synthesis and Applications», *The Scientific World Journal*, nov. 11, 2014.
- [7] L.-A. Wu, W.-E. Li, D.-Z. Lin, and Y.-F. Chen, “Three-Dimensional SERS Substrates Formed with Plasmonic Core-Satellite Nanostructures”, *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 13066, October 2017.
- [8] C.-W. Chen, Y.-C. Chan, M. Hsiao, and R.-S. Liu, “Plasmon-Enhanced Photodynamic Cancer Therapy by Upconversion Nanoparticles Conjugated with Au Nanorods,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 47, pp. 32108–32119, November 2016.
- [9] X. Zhang, X. Li, M. E. Reish, D. Zhang, N. Q. Su, Y. Guitierrez, F. Moreno, W. Yang, H. O. Everitt, and J. Liu, “Plasmon-Enhanced Catalysis: Distinguishing Thermal and Nonthermal Effects,” *Nano Lett.*, vol. 18, no. 3, pp. 1714–1723, March 2018.
- [10] P. Zijlstra, J. W. M. Chon, and M. Gu, “Five-Dimensional Optical Recording Mediated by Surface Plasmons in Gold Nanorods,” *Nature*, vol. 459, pp. 410-413, May 2009.
- [11] G. Qiu, Z. Gai, Y. Tao, J. Schmitt, G. A. Kullak-Ublick, and J. Wang, “Dual-Functional Plasmonic Photothermal Biosensors for Highly Accurate Severe Acute

Respiratory Syndrome Coronavirus 2 Detection”, ACS Nano, vol. 14, n.o 5, pp. 5268-5277, may 2020.

- [12] H. Zhong, Z. Zhu, P. You, J. Lin, C. F. Cheung, V. L. Lu, F. Yan, C.-Y. Chan, and G. Li. “Plasmonic and Superhydrophobic Self-Decontaminating N95 Respirators”, ACS Nano, jun. 2020
- [13] David J Griffiths (1999). Introduction to electrodynamics (Third ed.). Prentice Hall. pp. 559–562. ISBN 978-0-13-805326-0.
- [14] Purcell, Edward, Morin, David; Electricity and Magnetism, 3rd Edition; Cambridge University Press, New York. 2013. pp. 22-26. ISBN 9781107014022
- [15] R. Nave, Visualizing Electric Flux. 2017. [Online]. Available: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/electric/imgele/eflux2.png>
- [16] Serway, Raymond A. (1996). Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics (4th ed.). p. 687.
- [17] Chow, Tai L. (2006). Electromagnetic Theory: A modern perspective. Jones and Bartlett. p. 134. ISBN 0-7637-3827-1.
- [18] Circuitbread, Gauss’ Law for Magnetostatics applied to a two-dimensional bar magnet. 2022. [Online]. Available: <https://dwma4bz18k1bd.cloudfront.net/textbooks/Book-2-Fig-7.2.1.png>
- [19] Jackson, John David (1999). Classical Electrodynamics (3rd ed.). Wiley. p. 237. ISBN 0-471-30932-X.
- [20] Jordan, Edward; Balmain, Keith G. (1968). Electromagnetic Waves and Radiating Systems (2nd ed.). Prentice-Hall. p. 100.
- [21] Stewart, Joseph V. (2001). Intermediate electromagnetic theory. Singapore River Edge, NJ: World Scientific. p. 389. ISBN 978-981-02-4470-5.
- [22] TheEngineeringKnowledge, Visualizando la Ley de Inducción con un galvanómetro y bobina conductora. 2020. [Online]. Available: [https://www.theengineeringknowledge.com/wp-content/uploads/2020/01/What-is-Faraday %E2 %80 %99s-Law.jpg](https://www.theengineeringknowledge.com/wp-content/uploads/2020/01/What-is-Faraday%E2%80%99s-Law.jpg)
- [23] Rogalski, Mircea S.; Palmer, Stuart B. (2006). Advanced University Physics. CRC Press. p. 267. ISBN 1-58488-511-4.

- [24] Mizrahi, J., 2022. Maxwell equations in matter. [online] Making Physics Clear. Available at: <<https://makingphysicsclear.com/maxwell-equations-in-matter/>> [Accessed 29 April 2022].
- [25] I.S. Grant; W.R. Phillips; Manchester Physics (1990). Electromagnetism (2nd ed.). John Wiley & Sons. p. 122. ISBN 978-0-471-92712-9.
- [26] Hecht, Eugene (2002). Optics. Addison-Wesley. ISBN 978-0-321-18878-6.
- [27] Mathpages.com, Phase, Group, and Signal Velocity. 2022. [online] Available at: <<https://www.mathpages.com/home/kmath210/kmath210.htm>> [Accessed 29 April 2022].
- [28] Chu, 2001. Snell's Law -- The Law of Refraction. [online] Personal.math.ubc.ca. Available at: <<https://personal.math.ubc.ca/~cass/courses/m309-01a/chu/Fundamentals/snell.htm>> [Accessed 29 April 2022].File:Refraction_photo.png
- [29] Ajizai, Visualizando la Ley de Snell: Esquema Visual. 2014. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Refraction_photo.png
- [30] Ulfund. Visualizando la Ley de Snell: Refracción de la Luz. 2014. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Refraction_at_interface.svg
- [31] Born, Max; Wolf, Emil (October 1999). Principles of Optics. Cambridge: Cambridge University Press. pp. 14–24. ISBN 0-521-64222-1.
- [32] L. Viera. Dispersión de luz blanca en un prisma dispersivo. 2007. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Light_dispersion_conceptual_waves.gif
- [33] H. W. Kroto, Molecular Rotation Spectra, Wiley, New York, 1975 (Reprinted by Dover 1992)
- [34] Nahin, Paul J. (2002). Oliver Heaviside: The Life, Work, and Times of an Electrical Genius of the Victorian Age. p. 131. ISBN 9780801869099.
- [35] Poynting, John Henry (1884). "On the Transfer of Energy in the Electromagnetic Field". Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 175: 343–361. doi:10.1098/rstl.1884.0016.
- [36] Haynes, William M., ed. (2011). CRC Handbook of Chemistry and Physics (92nd ed.). CRC Press. p. 10.233. ISBN 978-1-4398-5511-9.

- [37] "Thermal insulation — Heat transfer by radiation — Physical quantities and definitions". ISO 9288:1989. ISO catalogue. 1989. Retrieved 2015-03-15
- [38] The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2017. Luminous Intensity. [online] Encyclopedia Britannica. Available at: <<https://www.britannica.com/science/luminous-intensity>> [Accessed 29 April 2022].
- [39] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997). Online corrected version: (2006–) "Absorbance". doi:10.1351/goldbook.A00028
- [40] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997). Online corrected version: (2006–) "Reflectance". doi:10.1351/goldbook.R05235
- [41] DRRKS. Visualizando los cuatro fenómenos ópticos comunes. 2019. [Online]. Available: https://drr.ikcest.org/remote-sensing-tutorial/_images/emrmatter.jpg
- [42] Tambutti, Romilio; Muñoz, Héctor (2002). Introducción a la física y a la química 1. Editorial Limusa. ISBN 9789681858667. Consultado el 12 de febrero de 2018.
- [43] Enrico Fermi: Zur Quantelung des einatomigen idealen Gases. In: Zeitschrift für Physik. Bd. 36, 1926, S. 902–912, DOI: 10.1007/BF01400221.
- [44] Cox, P. A. (1987). The electronic structure and chemistry of solids. Oxford [Oxfordshire]: Oxford University Press. ISBN 0-19-855204-1. OCLC 14213060
- [45] L. C. Kimerling, K. D. Kolenbrander, J. Michel, and J. Palm, "Electronic Band Structure," Solid State Physics, 30-May-2008. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/electronic-band-structure>. [Accessed: 05-May-2022].
- [46] T. Starling and Mliu92. Diagrama arbitrario de las bandas electrónicas. 2015. [Online]. Available: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Semiconductor_band_structure_\(lots_of_bands_2\).svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Semiconductor_band_structure_(lots_of_bands_2).svg)
- [47] Cdang and Sbyrnes321. Estructuras sólidas. 2011. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Crystalline_polycrystalline_amorphous2.svg
- [48] Stephen Lower. "Chem1 online textbook—States of matter". Retrieved 2016-09-19.
- [49] Aroyo, Mois I.; Müller, Ulrich; Wondratschek, Hans (2006). "Historical Introduction". International Tables for Crystallography. A1 (1.1): 2–5. CiteSeerX

10.1.1.471.4170. doi:10.1107/97809553602060000537. Archived from the original on 2013-07-04. Retrieved 2008-04-21.

- [50] BYJU'S. Ejemplos de Redes de Bravais. 2022. [Online]. Available: <https://cdn1.byjus.com/wp-content/uploads/2020/10/Bravais-Lattice-2-700x298.png>
- [51] Artini, Cristina (2017-02-01). "Crystal chemistry, stability and properties of inter-lanthanide perovskites: A review". *Journal of the European Ceramic Society*. 37 (2): 427–440. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.041. ISSN 0955-2219
- [52] University of Washington. Estructura de Perovskita para óxidos ABO₃. 20. [Online]. Available: <http://www.cei.washington.edu/wp-content/uploads/2015/09/perovskite-structure.jpg>
- [53] Mortimer, Charles E. (1975). *Chemistry: A Conceptual Approach* (3rd ed.). New York: D. Van Nostrand Company.
- [54] Sailko. Ejemplos de metales: espadas de bronce. 2014. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Et_%C3%A0_del_bronzo_finale,_due_spade,_1300-800_ac_ca..JPG
- [55] R. Spekking. Ejemplos de metales: batería de litio. 2016. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Yakumo_Notebook_536S_-_CR2032_backup_battery_on_motherboard-4667.jpg
- [56] Wang, J.; Neaton, B.; Zheng, H.; Nagarajan, V.; Ogale, S. B.; Liu, B.; Viehland, D.; Vaithyanathan, V.; Schlom, D. G.; Waghmare, U. V.; Spaldin, N. A.; Rabe, K. M.; Wuttig, M.; Ramesh, R. (14 March 2003). "Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures". *Science*. 299 (5613): 1719–1722. Bibcode:2003Sci...299.1719W. doi:10.1126/science.1080615. hdl:10220/7391. PMID 12637741. S2CID 4789558.
- [57] Reade International. Estructura del BiFeO₃. 2022. [Online]. Available: https://www.reade.com/media/zoo/images/bismuth_ferrite_structure_00bb9e17737d0abd1a0dc0e0234f854f.jpg
- [58] Gopal, R., 2021. What is a Ferrous Metal?. [online] Corrosionpedia. Available at: <<https://www.corrosionpedia.com/definition/5269/ferrous-metal>> [Accessed 30 April 2022].

- [59] Spaldin, Nicola A.; Fiebig, Manfred (2005). "The renaissance of magnetoelectric multiferroics". *Science*. 309 (5733): 391–2. doi:10.1126/science.1113357. PMID 16020720. S2CID 118513837.
- [60] Fung, Y. C. (1977). *A First Course in Continuum Mechanics* (2nd ed.). Prentice-Hall, Inc. ISBN 978-0-13-318311-5.
- [61] Sanpaz. Configuración de un cuerpo continuo. 2011. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Continuum_body.svg
- [62] "Fluid | Definition, Models, Newtonian Fluids, Non-Newtonian Fluids, & Facts". *Encyclopedia Britannica*. Retrieved 2 June 2021.
- [63] Chu, P.K.; Lu, XinPel (2013). *Low Temperature Plasma Technology: Methods and Applications*. CRC Press. p. 3. ISBN 978-1-4665-0990-0.
- [64] Krishnavedala. Distribución Maxwell-Boltzmann. 2012. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Maxwell-Boltzmann_distribution_pdf.svg
- [65] IUPAC. (May 14, 2015). *Compendium of Chemical Terminology* [Online], 2nd ed. (the "Gold Book"),2006,"Ionization". Available: <http://goldbook.iupac.org/I03183.html>
- [66] W3schools. 2022. Degree of Ionization. [online] Available at: <https://www.w3schools.blog/degree-of-ionization> [Accessed 30 April 2022].
- [67] Fitzpatrick, R., 2011. *Magnetized Plasmas*. [online] Farside.ph.utexas.edu. Available at: <https://farside.ph.utexas.edu/teaching/plasma/lectures/node10.html> [Accessed 30 April 2022].
- [68] Brown, William Fuller, Jr. (1962). *Magnetostatic Principles in Ferromagnetism*. North-Holland.
- [69] Cullity, B. D.; Graham, C. D. (2008). *Introduction to Magnetic Materials* (2nd ed.). Wiley-IEEE Press. p. 103. ISBN 978-0-471-47741-9.
- [70] C.A. Gonano; R.E. Zich; M. Mussetta (2015). "Definition for Polarization P and Magnetization M Fully Consistent with Maxwell's Equations" (PDF). *Progress in Electromagnetics Research B*. 64: 83–101. doi:10.2528/PIERB15100606.

- [71] Sen, D. (2014). "The Uncertainty relations in quantum mechanics" (PDF). *Current Science*. 107 (2): 203–218.
- [72] Parr, Robert G.; Yang, Weitao (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press. ISBN 978-0-19-509276-9.
- [73] Cf. Shankar, *Principles of quantum mechanics*, 2nd ed., Plenum, New York, 1994, (ISBN 0-306-44790-8), chapitre 4.
- [74] Griffiths, David J. (2004). *Introduction to Quantum Mechanics* (2nd ed.). Prentice Hall. ISBN 978-0-13-111892-8.
- [75] Nave, R., 2022. The Hamiltonian in Quantum Mechanics. [online] Hyperphysics.phy-astr.gsu.edu. Available at: <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/hamil.html>> [Accessed 30 April 2022].
- [76] Richard Lawrence Liboff (2003), *Kinetic Theory: Classical, Quantum, and Relativistic Descriptions*, third edition (Springer), ISBN 978-0-387-21775-8
- [77] A. Greg. Teoría cinética visualizada. 1995. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/File:Translational_motion.gif
- [78] Drude, Paul (1900). "Zur Elektronentheorie der Metalle". *Annalen der Physik*. 306 (3): 566–613. Bibcode:1900AnP...306..566D. doi:10.1002/andp.19003060312
- [79] Rafael García. Electrones en el Modelo de Drude (azules) rebotando de cristales estacionarios (rojos). 2007. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electrona_in_crystallo_fluentia.svg
- [80] Fermi, Enrico (1926). "Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico". *Rendiconti Lincei* (in Italian). 3: 145–9., translated as Zannoni, Alberto (1999-12-14). "On the Quantization of the Monoatomic Ideal Gas". arXiv:cond-mat/9912229.
- [81] Kenneth S. Krane (5 November 1987). *Introductory Nuclear Physics*. Wiley. ISBN 978-0-471-80553-3.
- [82] V. Blacus. Ocupación de estados fundamentales para distintas distribuciones. 2012. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fermi-Dirac_Bose-Einstein_Maxwell-Boltzmann_statistics.svg
- [83] BYJU'S. Visualizando el Principio de Exclusión de Pauli. 2022. [Online]. Available: <https://cdn1.byjus.com/wp-content/uploads/2019/08/Pauli-Exclusion-Principle.png>

- [84] Reif, F. (1965). Fundamentals of Statistical and Thermal Physics. McGraw–Hill. ISBN 978-0-07-051800-1.
- [85] Krishnavedala. Distribución de Fermi-Dirac. 2011. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:FD_e_mu.svg
- [86] Sommerfeld, Arnold (1928-01-01). "Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik". Zeitschrift für Physik (in German). 47 (1–2): 1–32. Bibcode:1928ZPhy...47....1S. doi:10.1007/bf01391052. ISSN 0044-3328.
- [87] Landau, L. D.; Lifshitz, E. M.; Pitaevskii, L. P. (2009). Electrodynamics of continuous media. Elsevier Butterworth-Heinemann. ISBN 978-0-7506-2634-7. OCLC 756385298.
- [88] KiraLakira. Oscilaciones de plasmas. 2020. [Online]. Available: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/8b/Equivalent_mechanical_scheme_of_electron_gas_in_ionic_lattice..jpg/440px-Equivalent_mechanical_scheme_of_electron_gas_in_ionic_lattice..jpg
- [89] Thompson, D., "Three everyday examples of quantization", *The Physics Teacher*, vol. 36, no. 2, pp. 92–92, 1998. doi:10.1119/1.880024.
- [90] Jackson, J. D. (1975) [1962]. "10.8 Plasma Oscillations". Classical Electrodynamics (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons. ISBN 978-0-471-30932-1. OCLC 535998
- [91] Fitzpatrick, R., 2011. Plasma Frequency. [online] Farside.ph.utexas.edu. Available at: <https://farside.ph.utexas.edu/teaching/plasma/lectures/node6.html> [Accessed 30 April 2022].
- [92] P. Debye and E. Hückel (1923). "The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena" (PDF). *Physikalische Zeitschrift*. 24: 185–206. Archived from the original (PDF) on 2013-11-02.
- [93] Stefan Maier (2007). Plasmonics: Fundamentals and Applications. Springer. ISBN 978-0-387-33150-8.
- [94] A. D. Rakic', "Algorithm for the determination of intrinsic optical constants of metal films: application to aluminum," *Appl. Opt.* 34, 4755–4767 (1995).
- [95] A. D. Rakic', J. M. Elazar, and A. B. Djuris'ic', "Acceptanceprobability-controlled simulated annealing: a method for modeling the optical constants of solids," *Phys. Rev. E* 52, 6862–6867 (1995).

- [96] A. B. Djurišić, J. M. Elazar, and A. D. Rakić, "Modeling the optical constants of solids using genetic algorithms with parameter space size adjustment," *Opt. Commun.* 134, 407–414 (1997).
- [97] A. B. Djurišić, A. D. Rakić, and J. M. Elazar, "Modeling the optical constants of solids using acceptance-probability-controlled simulated annealing with an adaptive move generation procedure," *Phys. Rev. E* 55, 4797–4803 (1997).
- [98] Aleksandar D. Rakić, Aleksandra B. Djurišić, Jovan M. Elazar, and Marian L. Majewski, "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices," *Appl. Opt.* 37, 5271-5283 (1998)
- [99] H. Ehrenreich, H. R. Philipp, and B. Segall, "Optical properties of aluminum," *Phys. Rev.* 132, 1918–1928 (1963).
- [100] H. Ehrenreich and H. R. Philipp, "Optical properties of Ag and Cu," *Phys. Rev.* 128, 1622–1629 (1962).
- [101] Ritchie, R. H. (June 1957). "Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films". *Physical Review*. 106 (5): 874–881. Bibcode:1957PhRv..106..874R. doi:10.1103/PhysRev.106.874.
- [102] S.Zeng; Baillargeat, Dominique; Ho, Ho-Pui; Yong, Ken-Tye; et al. (2014). "Nanomaterials enhanced surface plasmon resonance for biological and chemical sensing applications" (PDF). *Chemical Society Reviews*. 43 (10): 3426–3452. doi:10.1039/C3CS60479A. PMID 24549396
- [103] Kelly, K. Lance (December 21, 2002). "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment". 107: 668–677. doi:10.1021/jp026731y.
- [104] A. Thilsted. Visualizando una onda de densidad electrónica propagándose por una interface metal-dieléctrico (ondas de superficie plasmón-polariton). 2013. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sketch_of_surface_plasmon.png
- [105] Jodeyri. Luz incidente sobre una nanopartícula metálica ocasionando la oscilación de electrones de banda conductores. 2017. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:LSPR_in_gold_nanoparticles.jpg

- [106] The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2019. Vibrations: Resonance. [online] Encyclopedia Britannica. Available at: <<https://www.britannica.com/science/resonance-vibration>> [Accessed 30 April 2022].
- [107] ECS, I., 2022. What is Resonant Frequency?. [online] Ecsxtal.com. Available at: <<https://ecsxtal.com/news-resources/video-learning/126-everything-you-need-to-know-about-quartz-crystal-resonators/129-understanding-resonant-frequency#:~:text=Resonant%20frequency%20is%20the%20oscillation,find%20with%20a%20simple%20pendulum.>> [Accessed 30 April 2022].
- [108] MasterHD. Aumento de amplitud cuando la frecuencia se acerca a la frecuencia de resonancia en un oscilador armónico simple amortiguado. 2008. [Online]. Available: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Resonance.PNG>
- [109] National Institute of Standards and Technology. Nanopartículas de oro vistas con un microscopio electrónico de barrido. 2008. [Online]. Available: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nanoparticles;_scanning_electron_micrograph_\(5887833046\).jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nanoparticles;_scanning_electron_micrograph_(5887833046).jpg)
- [110] Rycenga, Matthew; Cogley, Claire M.; Zeng, Jie; Li, Weiyang; Moran, Christine H.; Zhang, Qiang; Qin, Dong; Xia, Younan (2011). "Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications". *Chem. Rev.* 111 (6): 3669–3712. doi:10.1021/cr100275d. PMC 3110991. PMID 21395318.
- [111] Chemistryexplained.com. 2022. Solar Cells. [online] Available at: <<http://www.chemistryexplained.com/Ru-Sp/Solar-Cells.html>> [Accessed 1 May 2022]
- [112] Department of Energy, USA. Ejemplo de celda solar cristalina de silicio. 2005. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_cell.png
- [113] Admins, "The photoelectric effect," BYJUS, 10-May-2022. [Online]. Available: <https://byjus.com/jee/photoelectric-effect/>. [Accessed: 11-May-2022].
- [114] J. Hanania and J. Donev. Efecto Fotovoltaico. 2015. [Online]. Available: <https://energyeducation.ca/wiki/images/1/11/Photovoltaiceffect.png>
- [115] American Chemical Society. 2022. How a Solar Cell Works. [online] Available at: <<https://www.acs.org/content/acs/en/education/resources/highschool/chemmatters/>

past-issues/archive-2013-2014/how-a-solar-cell-works.html#:~:text=When%20sunlight%20strikes%20a%20solar,to%20the%20p%2Dtype%20layer.> [Accessed 1 May 2022].

- [116] Florida State University. Flujo de Corriente y Electrones en una celda solar. 2018. [Online]. Available: <https://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/solarcell/javasolarcellfigure1.jpg>
- [117] Kumar, Ankush (3 January 2017). "Predicting efficiency of solar cells based on transparent conducting electrodes". *Journal of Applied Physics*. 121 (1): 014502. Bibcode:2017JAP...121a4502K. doi:10.1063/1.4973117. ISSN 0021-8979.
- [118] Rudolf Müller: *Grundlagen der Halbleiter-Elektronik*. 5. Auflage. Springer-Verlag, Berlin 1987. ISBN 3-540-18041-9, S. 25 und 30.
- [119] Open Circuits". https://web.archive.org/web/20090129201243/http://learnabout-electronics.org/resistors_18.php. Archived from the original on 2009-01-29.
- [120] InductiveLoad. Esquema de un circuito abierto. 2007. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Open_Circuit_Voltage.svg
- [121] Jenny Nelson (2003). *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press. ISBN 978-1-86094-340-9.
- [122] D. M. Chapin-C. S. Fuller-G. L. Pearson (1954). "A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power". *Journal of Applied Physics*. 25 (5): 676–677. Bibcode:1954JAP...25..676C. doi:10.1063/1.1721711.
- [123] Energy.gov. 2022. Perovskite Solar Cells. [online] Available at: <<https://www.energy.gov/eere/solar/perovskite-solar-cells>> [Accessed 1 May 2022].
- [124] Office of Energy Efficiency; Renewable Energy, "Crystalline silicon photovoltaics research," Energy.gov. [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/solar/crystalline-silicon-photovoltaics-research#:~:text=Crystalline%20silicon%20PV%20cells%20have,22%25%20under%20standard%20test%20conditions>. [Accessed: 10-May-2022].
- [125] Manser, Joseph S. and Christians, Jeffrey A. and Kamat, Prashant V. (2016). "Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites". *Chemical Reviews*. 116 (21): 12956–13008. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00136. PMID 27327168.

- [126] C. Eames. Cristales con estructura de Perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$. 2015. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CH3NH3PbI3_structure.png
- [127] William Shockley and Hans J. Queisser (March 1961). "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells" (PDF). *Journal of Applied Physics*. 32 (3): 510–519. Bibcode:1961JAP....32..510S. doi:10.1063/1.1736034.
- [128] Sbyrnes321. Límite de Shockley-Queisser para la eficiencia de una celda solar. 2011. [Online]. Available: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ShockleyQueisserFullCurve.svg>
- [129] Zhang (2016-10-08). "Plasmonic enhancement of amorphous silicon solar photovoltaic cells with hexagonal silver arrays made with nanosphere lithography" (PDF). *Materials Research Express*. 3 (10): 105034. Bibcode:2016MRE.....3j5034Z. doi:10.1088/2053-1591/3/10/105034.
- [130] Gwamuri, J.; Güney, D. Ö.; Pearce, J. M. (2013-01-01). Tiwari, Atul; Boukherroub, Rabah; Sharon, heshwar (eds.). *Advances in Plasmonic Light Trapping in Thin-Film Solar Photovoltaic Devices*. John Wiley & Sons, Inc. pp. 241–269. doi:10.1002/9781118845721.ch10. ISBN 9781118845721.
- [131] Yu, Peng; Zhang, Fanlu; Li, Ziyuan; Zhong, Zhiqin; Govorov, Alexander; Fu, Lan; Tan, Hoe; Jagadish, Chennupati; Wang, Zhiming (2018-06-29). "Giant optical pathlength enhancement in plasmonic thin film solar cells using core-shell nanoparticles". *Journal of Physics D: Applied Physics*. 51 (29): 295106. Bibcode:2018JPhD...51C5106Y. doi:10.1088/1361-6463/aacb9d. ISSN 0022-3727. S2CID 125556930.
- [132] P. Graf. Celda solar plasmónica con nanopartículas metálicas. 2009. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PSC_using_Metal_Nanoparticles.png
- [133] S. Morawiec and I. Crupi, "Light trapping by plasmonic nanoparticles," *Solar Cells and Light Management*, 01-Nov-2019. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081027622000082>. [Accessed: 02-May-2022].
- [134] N. Panpradist and J. J. Lai, "Point-of-care diagnostics," *Biomaterials Nanoarchitectonics*, pp. 139–156, 2016.
- [135] K.R. Catchpole and A. Polman, "Plasmonic solar cells," *Opt. Express* 16, 21793–21800 (2008)

- [136] C. F. Bohren and D. R. Huffman, Absorption and scattering of light by small particles (Wiley-Interscience, New York, 1983).
- [137] Libretexts, "Polarizability," Chemistry LibreTexts, 01-May-2022. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Intermolecular_Forces/Specific_Interactions/Polarizability](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Intermolecular_Forces/Specific_Interactions/Polarizability). [Accessed: 02-May-2022].
- [138] The Math Works, Inc. MATLAB version R2018a. Available at: <https://www.mathworks.com/help/matlab/release-notes-R2018a.html> [Accessed 1 May 2022].
- [139] L. Dávila. Interface de MATLAB. 2014. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/profile/Lilian-Davila/publication/268791882/figure/fig2/AS:295478529937410@1447458979561/MATLAB-user-interface-showing-how-to-open-MATLAB-GUIDE.png>
- [140] J. Waxenegger, A. Trügler, and U. Hohenester, Comp. Phys. Commun. 193, 138 (2015).
- [141] U. Hohenester and A. Trügler. Generando nanopartículas 3D con el toolbox MNPBEM. 2012. [Online]. Available: <https://www.semanticscholar.org/paper/MNPBEM-A-Matlab-toolbox-for-the-simulation-of-Hohenester-Tr%C3%BCgler/accaef436105a01daf76596d650ec59d84f1a239/figure/4>
- [142] Cohen, Edward; Lightfoot, E. J. (2011), "Coating Processes", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, New York: John Wiley, doi:10.1002/0471238961.1921182203150805.a01.pub3, ISBN 9780471238966
- [143] Ossila. Método del Spin Coating. 2022. [Online]. Available: <https://cdn.shopify.com/s/files/1/0823/0287/files/f1-spin-coating-nanoparticles.png>
- [144] E. Bomashenko. Método de Drop Casting. 2019. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/profile/Edward-Bormashenko/publication/335924740/figure/fig1/AS:804926632513537@1568920872921/Sketch-of-the-drop-casting-process-is-depicted.png>

- [145] Kaliyara Selva Kumar, A., Zhang, Y., Li, D. and Compton, R., 2020. A mini-review: How reliable is the drop casting technique?. ScienceDirect.
- [146] Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; Crouch, Stanley R. (2007). Principles of Instrumental Analysis (6th ed.). Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole. pp. 169–173. ISBN 978-0-495-01201-6.
- [147] T. Justin. Esquema simplificado de un Espectrofotómetro UV. 2022. [Online]. Available: <https://cdn.technologynetworks.com/tn/images/body/uvvisfig11623856944245.png>
- [148] “UVProbe”, www.shimadzu.com. <https://www.shimadzu.com/an/products/molecular-spectroscopy/uv-vis/uv-vis-nir-spectroscopy-software/uvprobe/index.html> (accessed Jun. 09, 2022).
- [149] “Kramers-Kronig constrained variational analysis of optical data”, A. B. Kuzmenko, Review of Scientific Instruments 76, 083108 (2005).
- [150] A. Kuzmenko. Interfaz de RefFit. 2018. [Online]. Available: https://reffit.ch/wp-content/uploads/2019/04/Cd3As2_GUI-1.png
- [151] Kuzmenko, A., 2018. Guide to RefFit: Software to fit optical spectra. [online] RefFit.ch. Available at: <<https://reffit.ch/wp-content/uploads/2018/10/Manual.pdf>> [Accessed 11 May 2022].
- [152] Mitglieder-Qtiplot. Interfaz de Qtiplot. 2006. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:QtiPlot-0.8.5_screenshot.jpg
- [153] I. Vasilief, “Data Analysis and scientific visualisation,” QtiPlot. [Online]. Available: <https://www.qtiplot.com/>. [Accessed: 01-May-2022].
- [154] X.-L. Liang, J.-Q. Dai, C.-C. Zhang, and T.-F. Cao, “Effects of solvents and al doping on structure and physical properties of bifeo3 thin films,” Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 98, no. 1, pp. 45–53, 2021.
- [155] X. Deng, Z. Zeng, R. Gao, Z. Wang, G. Chen, W. Cai, and C. Fu, “Study of structural, optical and enhanced multiferroic properties of Ni doped bfo thin films synthesized by sol-gel method,” Journal of Alloys and Compounds, vol. 831, p. 154857, 2020.
- [156] J. Wang, L. Luo, C. Han, R. Yun, X. Tang, Y. Zhu, Z. Nie, W. Zhao, and Z. Feng, “The microstructure, electric, optical and photovoltaic properties of Bifeo3 thin films prepared by low temperature sol–gel method,” Materials, vol. 12, no. 9, p. 1444, 2019.

- [157] G. Dong, G. Tan, Y. Luo, W. Liu, A. Xia, and H. Ren, "Charge defects and highly enhanced multiferroic properties in Mn and Cu co-doped BiFeO₃ thin films," *Applied Surface Science*, vol. 305, pp. 55–61, 2014.
- [158] A. Nanakoudis, "What is sem? scanning electron microscopy explained," *Accelerating Microscopy*, 18-Feb-2022. [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/what-is-sem-scanning-electron-microscopy-explained/>. [Accessed: 10-May-2022].
- [159] F. Ruffino, "Light Scattering Calculations for Spherical Metallic Nanoparticles (Ag, Au) Coated by TCO (AZO, ITO, PEDOT:PSS) Shell," *Micromachines*, vol. 12, no. 9, p. 1050, Aug. 2021, doi: 10.3390/mi12091050.
- [160] H. A. Atwater and A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices," *Nature Materials*, vol. 9, no. 3, pp. 205–213, Feb. 2010, doi: 10.1038/nmat2629.
- [161] M. Hlaing, B. Gebear-Eigzabher, A. Roa, A. Marcano, D. Radu, and C.-Y. Lai, "Absorption and scattering cross-section extinction values of silver nanoparticles," *Optical Materials*, vol. 58, pp. 439–444, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.optmat.2016.06.013.
- [162] M. A. van Dijk, A. L. Tchebotareva, Michel Orrit, Markus Lippitz, Stéphane Berciaud, et al.. *Absorption and Scattering Microscopy of Single Metal Nanoparticles.. Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, 2006, 8, pp.3486. doi:10.1039/b606090kff. fhal-00143921v1
- [163] L. J. E. Anderson, K. M. Mayer, R. D. Fraleigh, Y. Yang, S. Lee, and J. H. Hafner, "Quantitative Measurements of Individual Gold Nanoparticle Scattering Cross Sections," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 25, pp. 11127–11132, Jun. 2010, doi: 10.1021/jp1040663.
- [164] [1]S. Marhaba, "Effect of Size, Shape and Environment on the Optical Response of Metallic Nanoparticles," *Noble and Precious Metals - Properties, Nanoscale Effects and Applications*, Jul. 2018, doi: 10.5772/intechopen.71574.
- [165] Schmid, Martina & Andrae, Patrick & Manley, Phillip. (2014). Plasmonic and photonic scattering and near fields of nanoparticles. *Nanoscale research letters*. 9. 50. doi:10.1186/1556-276X-9-50.

- [166] C. P. Burrows and W. L. Barnes, "Large spectral extinction due to overlap of dipolar and quadrupolar plasmonic modes of metallic nanoparticles in arrays," *Optics Express*, vol. 18, no. 3, p. 3187, Jan. 2010, doi: 10.1364/oe.18.003187.
- [167] Y. Li, L. Song, and Y. Qiao, "Experimental and theoretical realization of enhanced light scattering spectroscopy of gold nanorods," *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 2, p. 021907, Jan. 2015, doi: 10.1063/1.4905889.
- [168] J. Yang, Q. Sun, H. Yu, K. Ueno, H. Misawa, and Q. Gong, "Spatial evolution of the near-field distribution on planar gold nanoparticles with the excitation wavelength across dipole and quadrupole modes," *Photonics Research*, vol. 5, no. 3, p. 187, Apr. 2017, doi: 10.1364/prj.5.000187.
- [169] R. K. Harrison and A. Ben-Yakar, "Role of near-field enhancement in plasmonic laser nanoablation using gold nanorods on a silicon substrate," *Optics Express*, vol. 18, no. 21, p. 22556, Oct. 2010, doi: 10.1364/oe.18.022556.
- [170] T. G. Habteyes, "Direct Near-Field Observation of Orientation-Dependent Optical Response of Gold Nanorods," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 17, pp. 9119–9127, Apr. 2014, doi: 10.1021/jp501007a.
- [171] [1]H. Shima, H. Naganuma, and S. Okamura, "Optical Properties of Multiferroic BiFeO₃ Films," *Materials Science - Advanced Topics*, Jun. 2013, doi: 10.5772/54908.
- [172] Z. B. Ayala, J. Peñalva, J. M. Hernández, H. Loro, and C. Eyzaguirre, "Study of the optical and photovoltaic properties in nanoparticles of BiFeO₃," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1558, no. 1, p. 012010, May 2020, doi: 10.1088/1742-6596/1558/1/012010.
- [173] E. B. Agustina, Y. Iriani, and R. Suryana, "Effect of pre-annealing and annealing temperature on microstructural and optical properties of multiferroic BiFeO₃ thin films prepared by chemical solution deposition (CSD)," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1397, no. 1, p. 012002, Dec. 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1397/1/012002.
- [174] O. Ersen, I. Florea, C. Hirlimann, and C. Pham-Huu, "Exploring nanomaterials with 3D electron microscopy," *Materials Today*, vol. 18, no. 7, pp. 395–408, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.mattod.2015.04.004.

- [175] F. Solá, “Advanced Electron Microscopy Techniques in Nanomaterials Characterization at NASA Glenn Research Center,” *The Transmission Electron Microscope - Theory and Applications*, Sep. 2015, doi: 10.5772/60532.
- [176] [1]C. Pfeiffer et al., “Interaction of colloidal nanoparticles with their local environment: the (ionic) nanoenvironment around nanoparticles is different from bulk and determines the physico-chemical properties of the nanoparticles,” *Journal of The Royal Society Interface*, vol. 11, no. 96, p. 20130931, Jul. 2014, doi: 10.1098/rsif.2013.0931.
- [177] “Colloidal Nanoparticles | ScienceDirect Topics”, [www.sciencedirect.com. https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/colloidal-nanoparticles#:~:text=Typical%20colloidal%20nanoparticle%20sols%20are](http://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/colloidal-nanoparticles#:~:text=Typical%20colloidal%20nanoparticle%20sols%20are) (accessed May 21, 2022).
- [178] N. N. Long et al., “Synthesis and optical properties of colloidal gold nanoparticles,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 187, p. 012026, Sep. 2009, doi: 10.1088/1742-6596/187/1/012026.
- [179] Panáček et al., “Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 33, pp. 16248–16253, Aug. 2006, doi: 10.1021/jp063826h.
- [180] A. Fazel-Najafabadi and B. Auguié, “Orientation-averaged light scattering by nanoparticle clusters: Far-field and near-field benchmarks of numerical cubature methods,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 286, p. 108197, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.jqsrt.2022.108197.
- [181] A. Fazel-Najafabadi and B. Auguié, “Orientation dependence of optical activity in light scattering by nanoparticle clusters,” *Materials Advances*, vol. 3, no. 3, pp. 1547–1555, 2022, doi: 10.1039/d1ma00869b.
- [182] F. Moreno, B. García-Cámara, J. M. Saiz, and F. González, “Interaction of nanoparticles with substrates: effects on the dipolar behaviour of the particles,” *Optics Express*, vol. 16, no. 17, p. 12487, Aug. 2008, doi: 10.1364/oe.16.012487.
- [183] Chae, Seung Yong; Park, Myun Kyu; Lee, Sang Kyung; Kim, Taek Young; Kim, Sang Kyu; Lee, Wan In (August 2003). "Preparation of Size-Controlled TiO₂ Nanoparticles and Derivation of Optically Transparent Photocatalytic Films". *Chemistry of Materials*. 15 (17): 3326–3331. doi:10.1021/cm030171d.

- [184] F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, and H. Sawabe, “Structure and Stability of Silver Nanoparticles in Aqueous Solution Produced by Laser Ablation,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 35, pp. 8333–8337, Sep. 2000, doi: 10.1021/jp001803b.
- [185] C. Tso, C. Zhung, Y. Shih, Y.-M. Tseng, S. Wu, and R. Doong, “Stability of metal oxide nanoparticles in aqueous solutions,” *Water Science and Technology*, vol. 61, no. 1, pp. 127–133, Jan. 2010, doi: 10.2166/wst.2010.787.
- [186] nanoComposix, “Silver Nanoplates,” nanoComposix. <https://nanocomposix.com/pages/silver-nanoplates>
- [187] D. Theobald, A. Egel, G. Gomard, and U. Lemmer, “Simulation of light scattering in clusters of nonspherical nanoparticles: an adapted T-matrix approach,” *Nanophotonics VII*, May 2018, doi: 10.1117/12.2305921.
- [188] H.-Y. Xie and Y.-C. Chang, “Light scattering from coupled plasmonic nanospheres on a substrate,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 30, no. 8, p. 2215, Jul. 2013, doi: 10.1364/josab.30.002215.

ANEXOS

A. Curvas de Extinción y Absorción

A.1. Simulaciones con nanopartículas

* Se presentan únicamente resultados y se muestra el eje y en escala logarítmica, $\log(y)$.

* Se presentan únicamente modos dipolares.

* No se cubren las varillas rotadas a 90° con respecto a la horizontal.

A.1.1. Esferas

* En este apartado controlamos el diámetro de las esferas.

A) Estructura de Oro

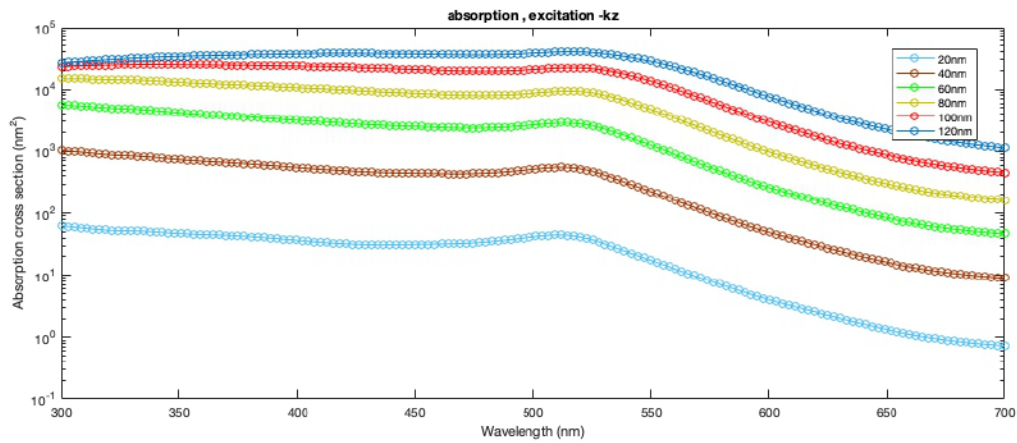


Figura A.1: Secciones Eficaces de Absorción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Au.

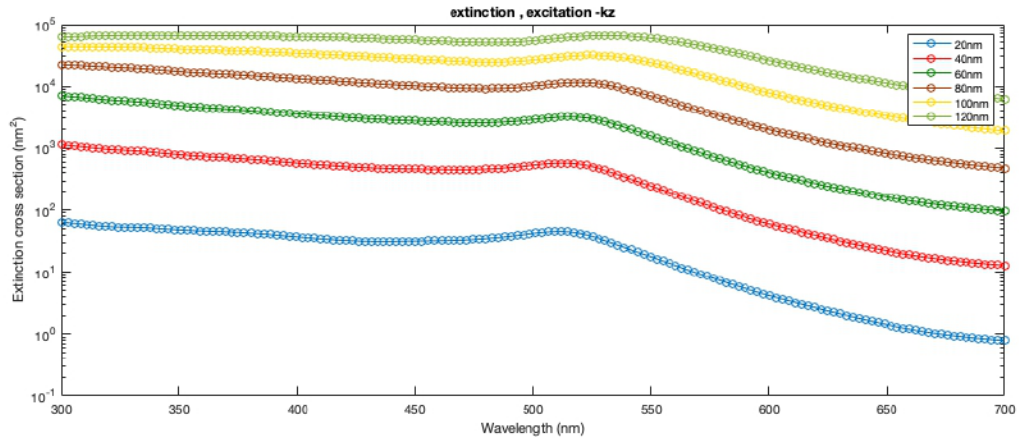


Figura A.2: Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Au.

B) Estructura de Plata

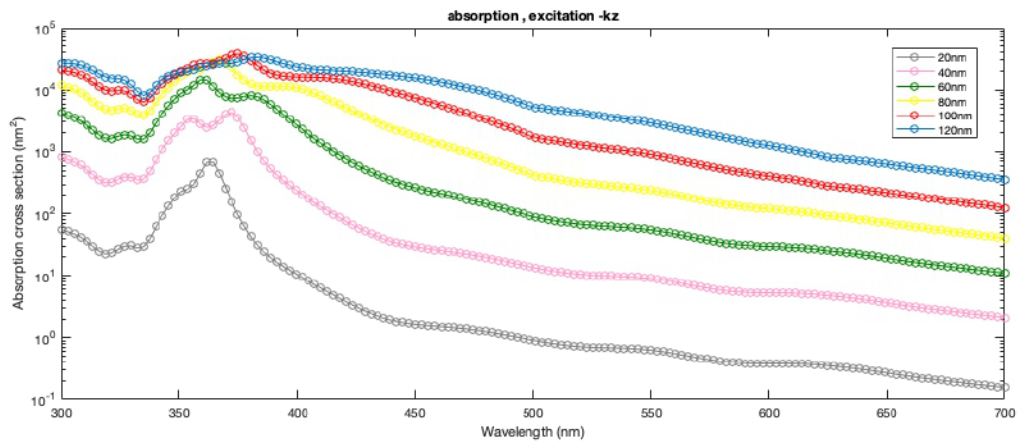


Figura A.3: Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Au.

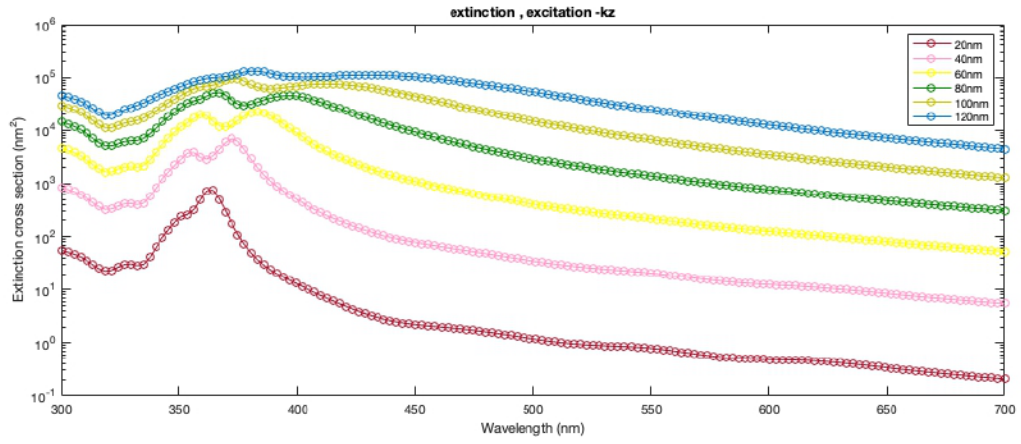


Figura A.4: Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Ag.

A.1.2. Varillas Horizontales

* Se asume un espesor de 10nm constante y se varía la longitud.

A) Estructuras de Oro

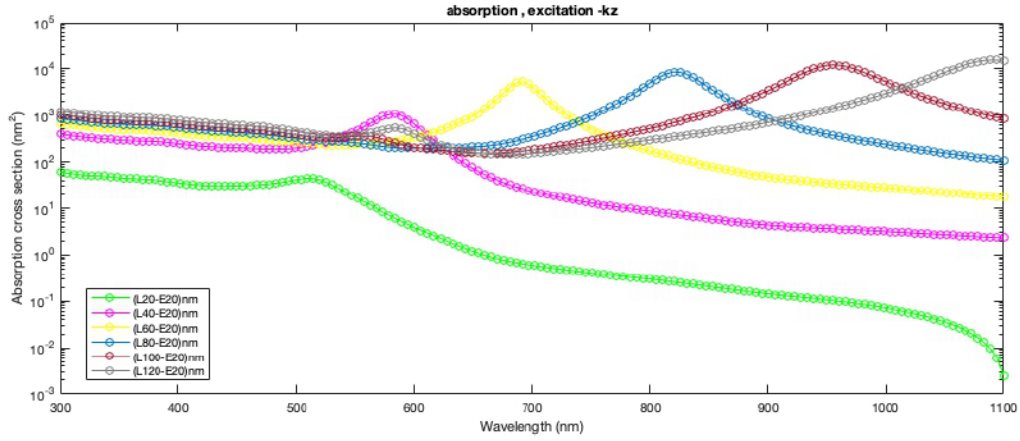


Figura A.5: Secciones Eficaces de Absorción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Au.

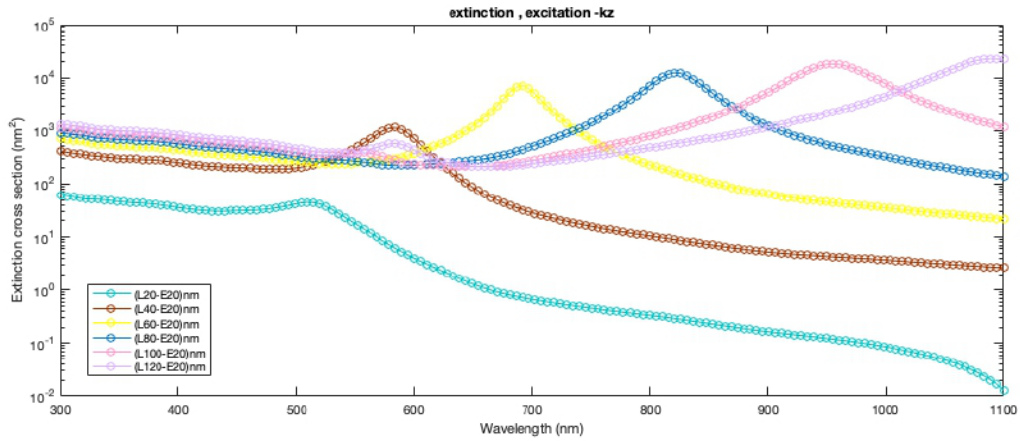


Figura A.6: Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Au.

B) Estructuras de Plata

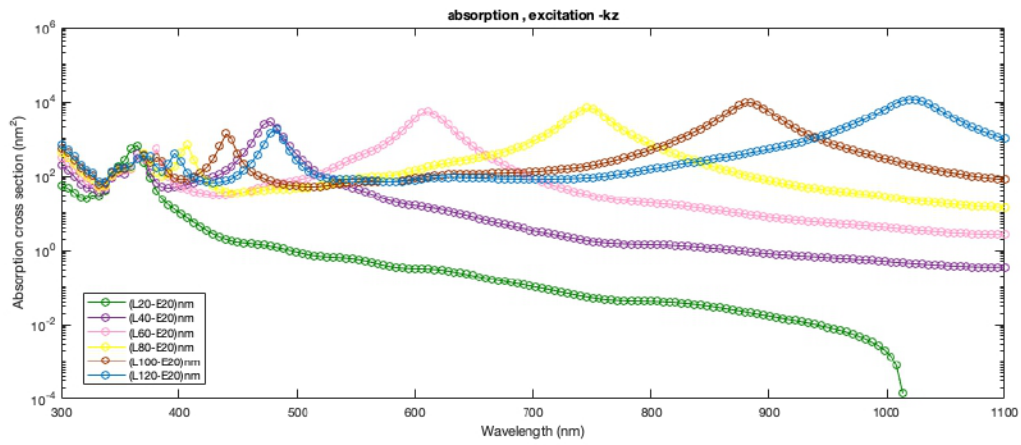


Figura A.7: Secciones Eficaces de Absorción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Ag.

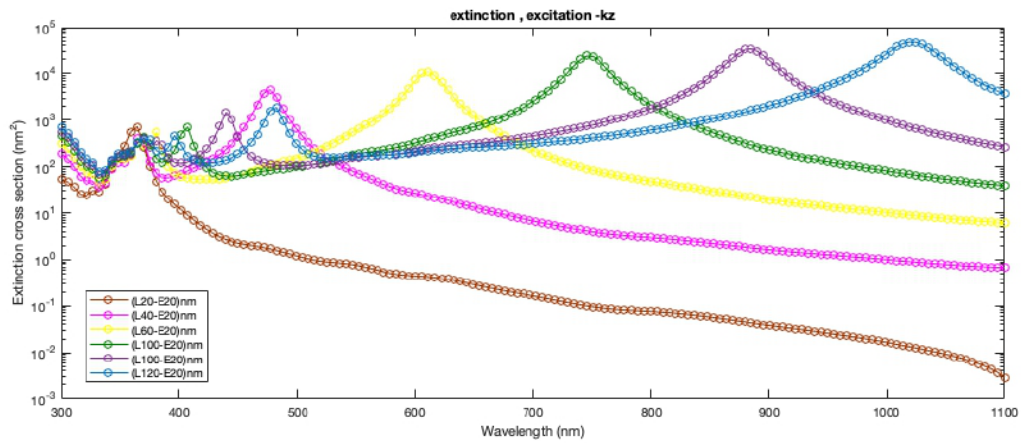


Figura A.8: Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Ag.

A.1.3. Discos de Plata

* En este apartado controlamos el diámetro del disco.

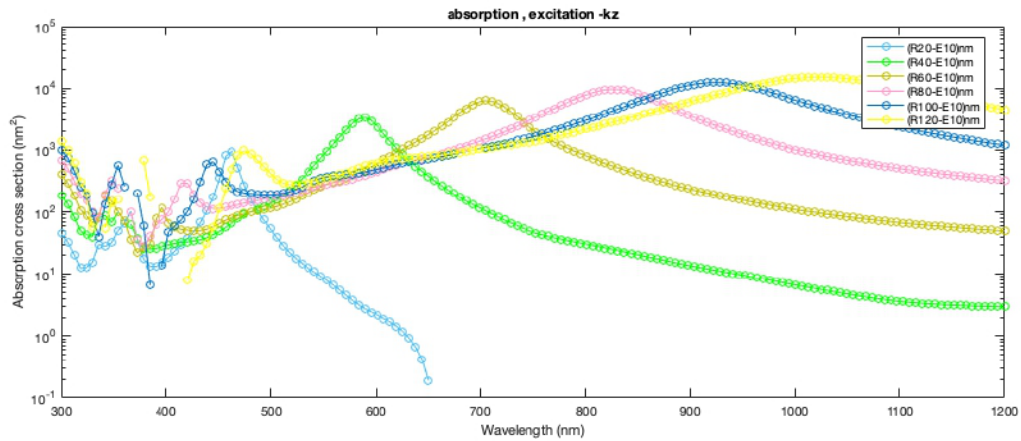


Figura A.9: Secciones Eficaces de Absorción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para discos de Ag.

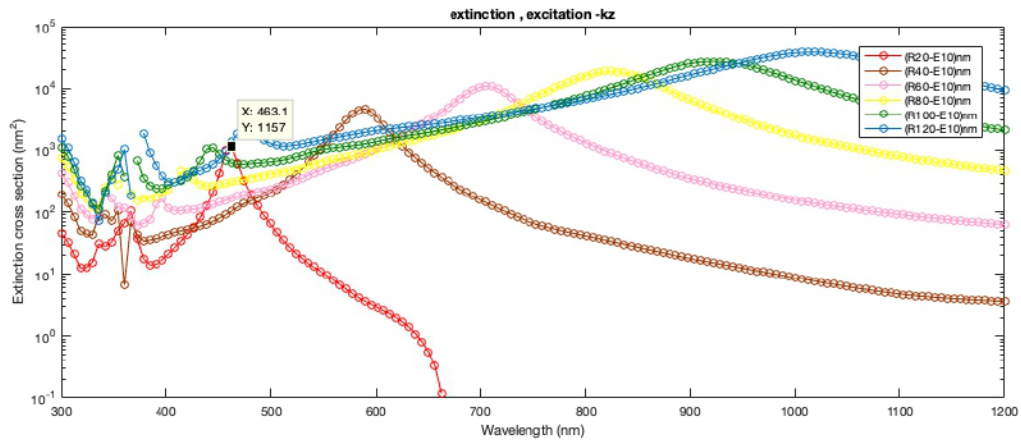


Figura A.10: Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para discos de Ag.

A.2. Simulaciones Post-Experimentales

A.2.1. Esferas

A) Estructuras de Oro

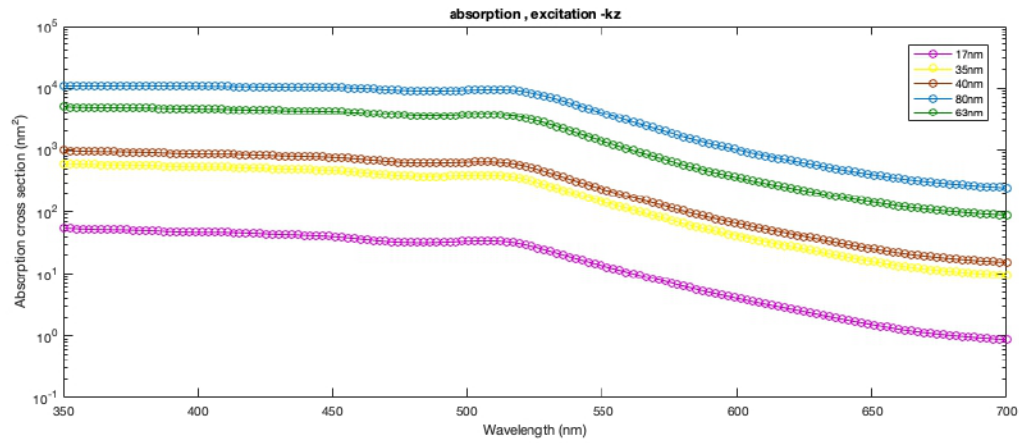


Figura A.11: Secciones Eficaces de Absorción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Au - II

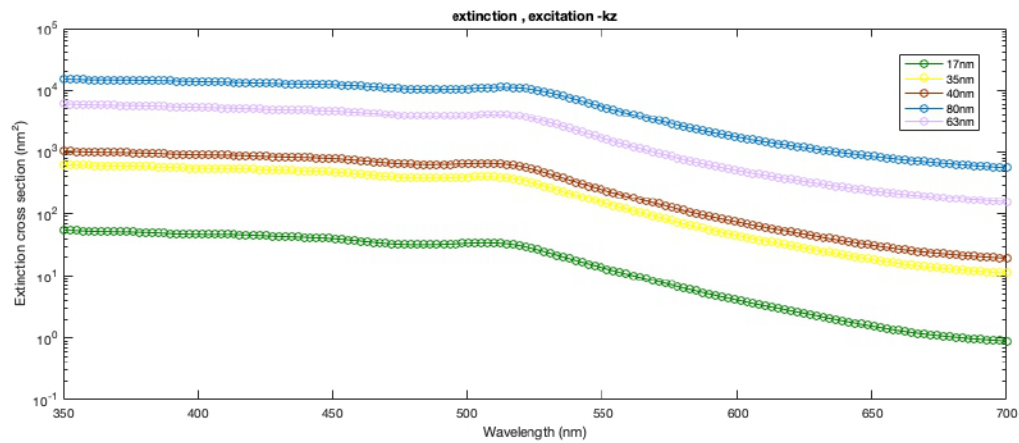


Figura A.12: Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Au - II

B) Estructuras de Plata

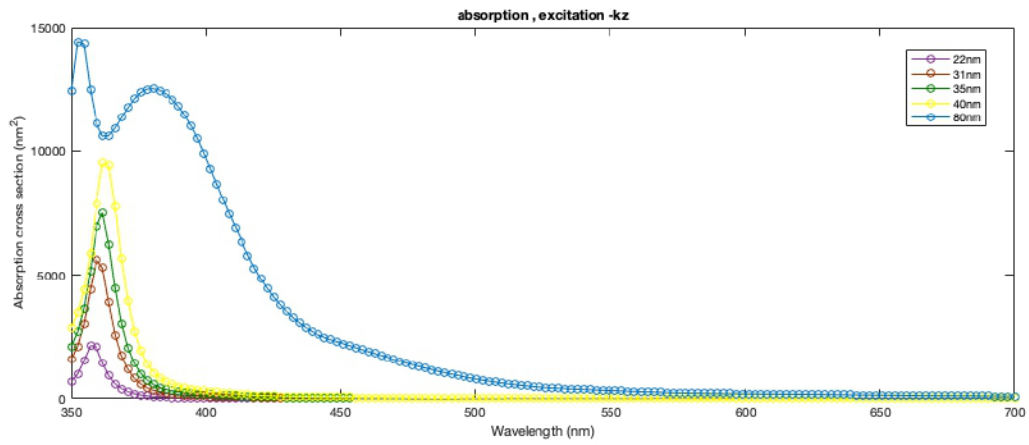


Figura A.13: Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Ag - II

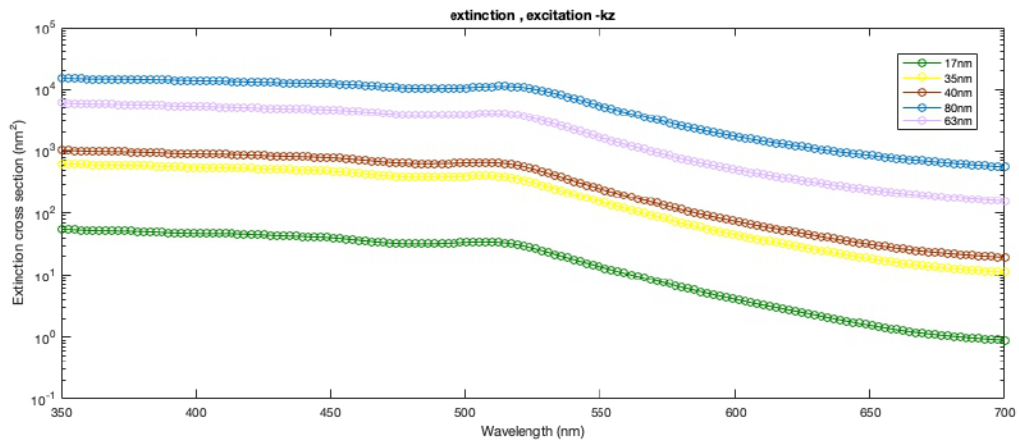


Figura A.14: Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas de Ag - II

A.2.2. Varillas de Oro

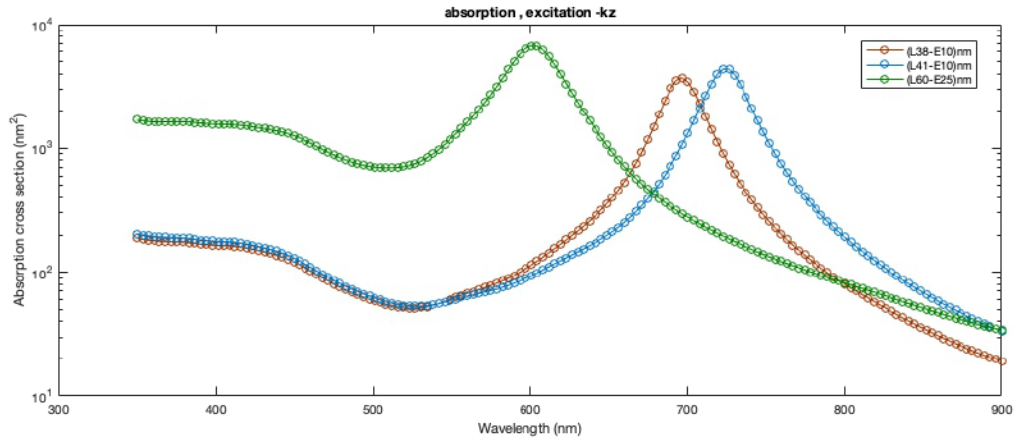


Figura A.15: Secciones Eficaces de Absorción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Au - II

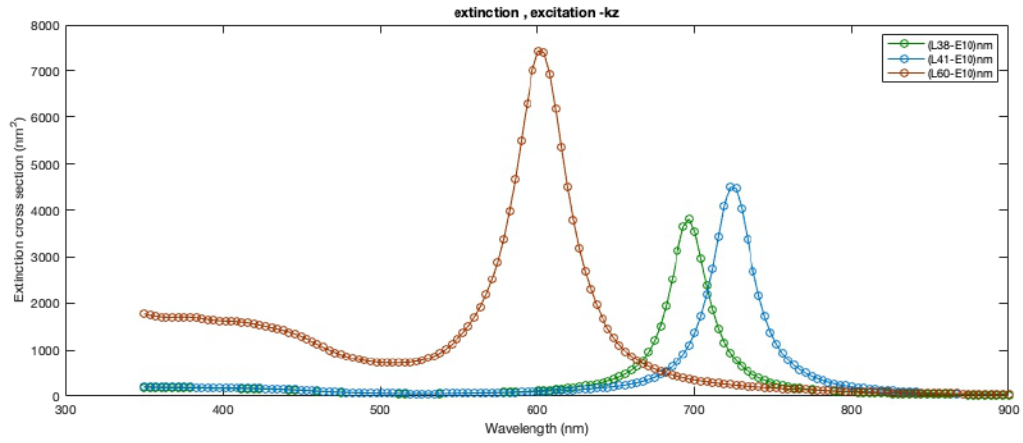


Figura A.16: Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para varillas de Au - II

A.2.3. Discos de Platas

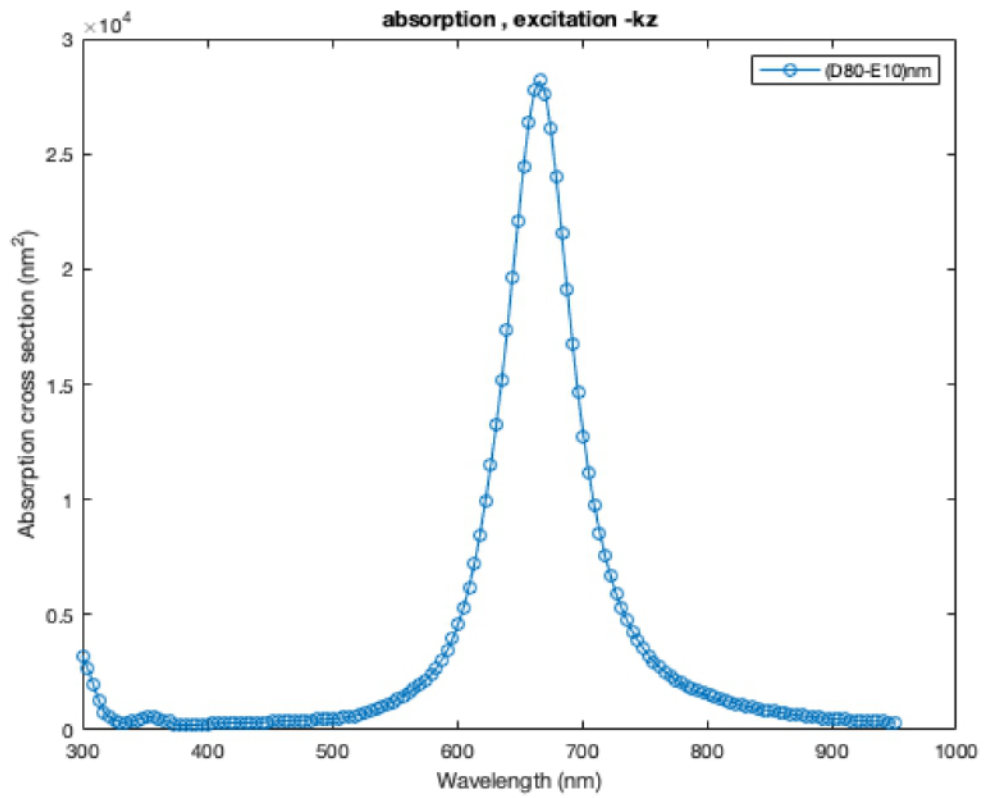


Figura A.17: Secciones Eficaces de Absorción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para discos de Ag - II

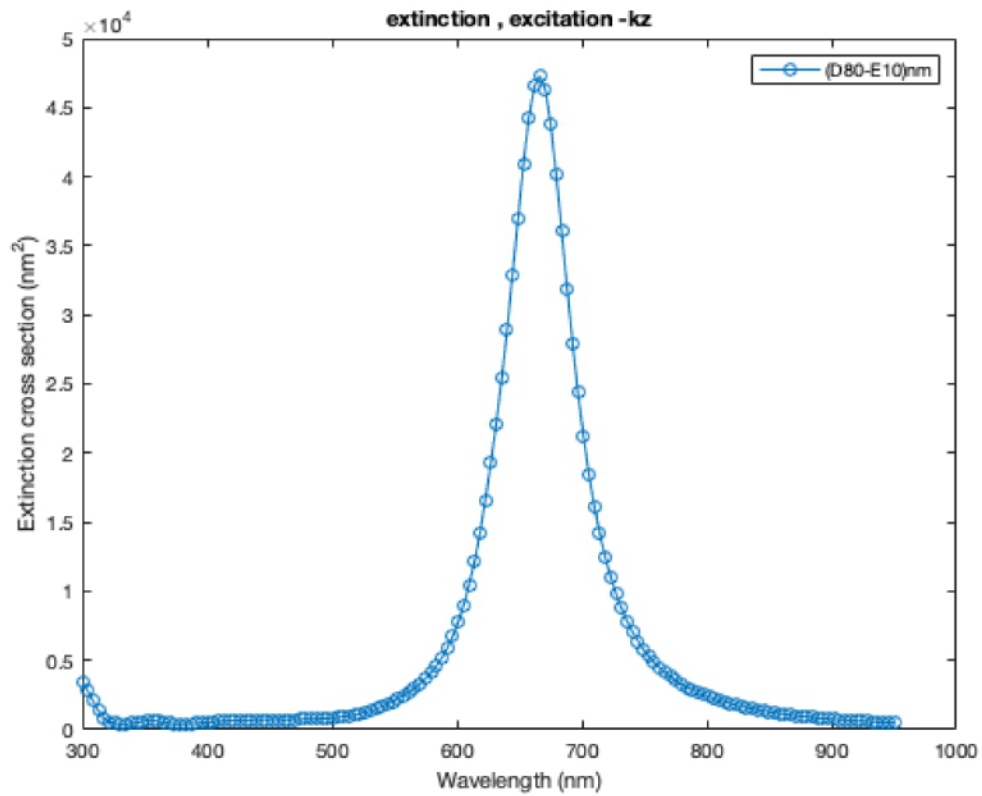


Figura A.18: Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para discos de Ag - II

A.3. Simulaciones de Esferas Aglomeradas (Dipolos)

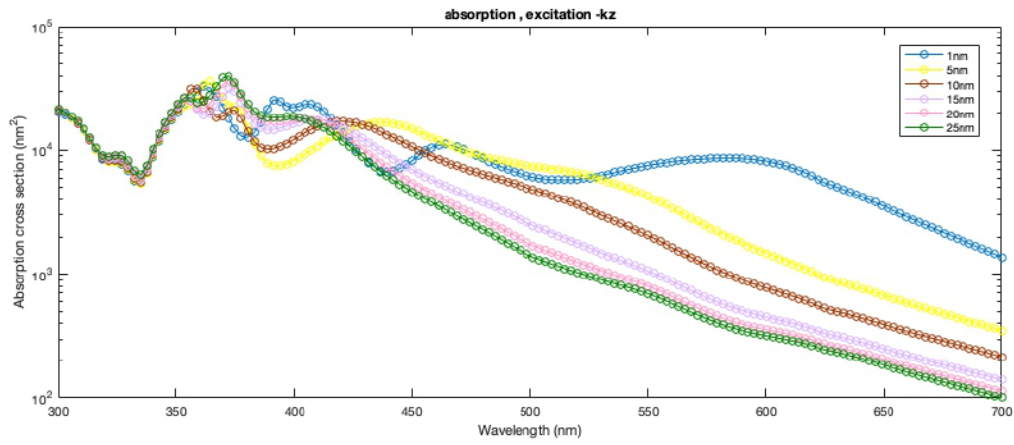


Figura A.19: Secciones Eficaces de Absorción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas aglomeradas de plata de $80nm$

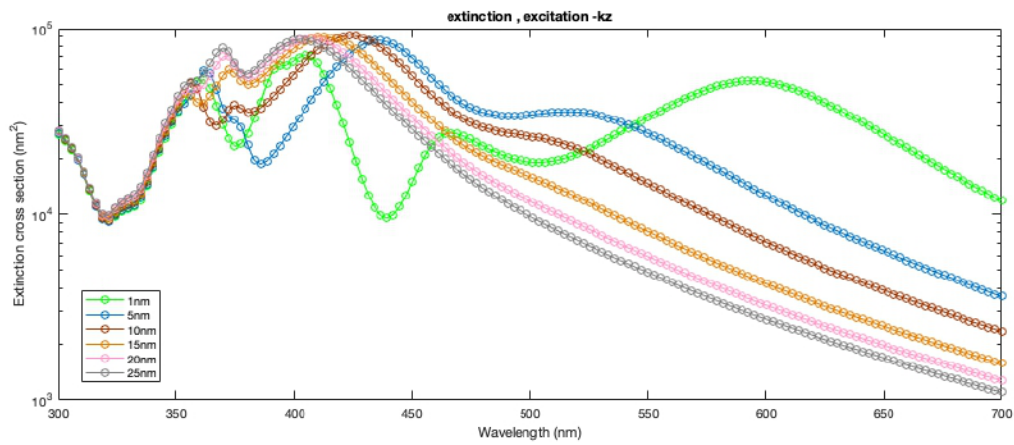


Figura A.20: Secciones Eficaces de Extinción (nm^2) vs Longitud de Onda (nm) para esferas aglomeradas de plata de $80nm$

B. Preparación de $BiFeO_3$

Si bien no se preparó directamente una solución de $BiFeO_3$ en esta experiencia, a continuación se presenta el procedimiento seguido por el especialista Héctor Miranda para la preparación de la solución que fue utilizada:

1. Se tomó 4,5862g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ y se disolvió en 10mL de $C_2H_6O_2$, marca Merck.
2. En un vaso químico separado se tomó 3,6352g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y se disolvió en 10mL de $C_2H_6O_2$.



Figura B.1: Químicos utilizados en la preparación de $BiFeO_3$

3. Se revolviéron magnéticamente ambas soluciones por 1h sobre platos calientes.
4. A continuación, se mezclaron ambas soluciones en una matraz, y se añadió 10mL $C_2H_6O_2$.
5. Se colocó la solución final en una rotoevaporadora [Rotary Evaporator AISET NGF-5000] por 1h a $50 \frac{rev}{min}$ a temperatura ambiente.



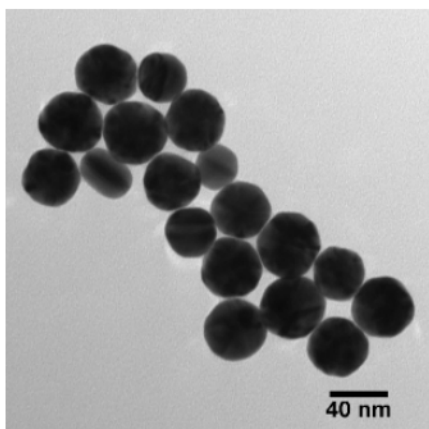
Figura B.2: Rotoevaporadora utilizada

Culminado el último paso, la solución estaba lista para utilizar [154, 155, 156, 157].

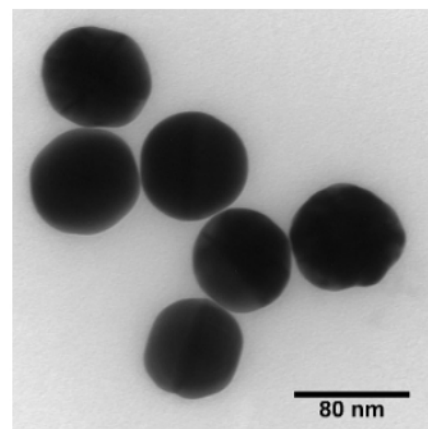
C. Observando las Nanopartículas

C.1. Ejemplos Comerciales

Las compañías de Sigma Aldrich y NanoComposix ofrecen las imágenes en las figuras C.1 y C.2 para esferas y varillas de oro selectas:



(a) Esferas de oro de 40nm



(b) Esferas de oro de 80nm

Figura C.1: Nanopartículas desarrolladas por NanoComposix

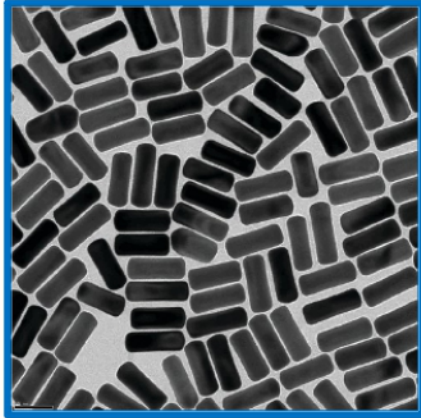


Figura C.2: Varillas con longitud de $40nm$ y espesor de $10nm$ desarrolladas por SigmaAldrich

C.2. Ejemplos Provenientes de Académicos

C.2.1. Muestras llevadas a NanoComposix en EE.UU.

El estudiante Damián Montero del Laboratorio Marie-Pierre Curie de la Universidad Tecnológica de Panamá envió muestras de nanopartículas esféricas de oro con diámetro de 25nm y plata con diámetro de 50nm a NanoComposix en EE.UU., empresa que tomó capturas y las envió de vuelta al laboratorio. Las capturas se llevaron a cabo con un microscopio electrónico de transmisión, modelo TEM JEOL 1010, y se muestran en la figura C.3:

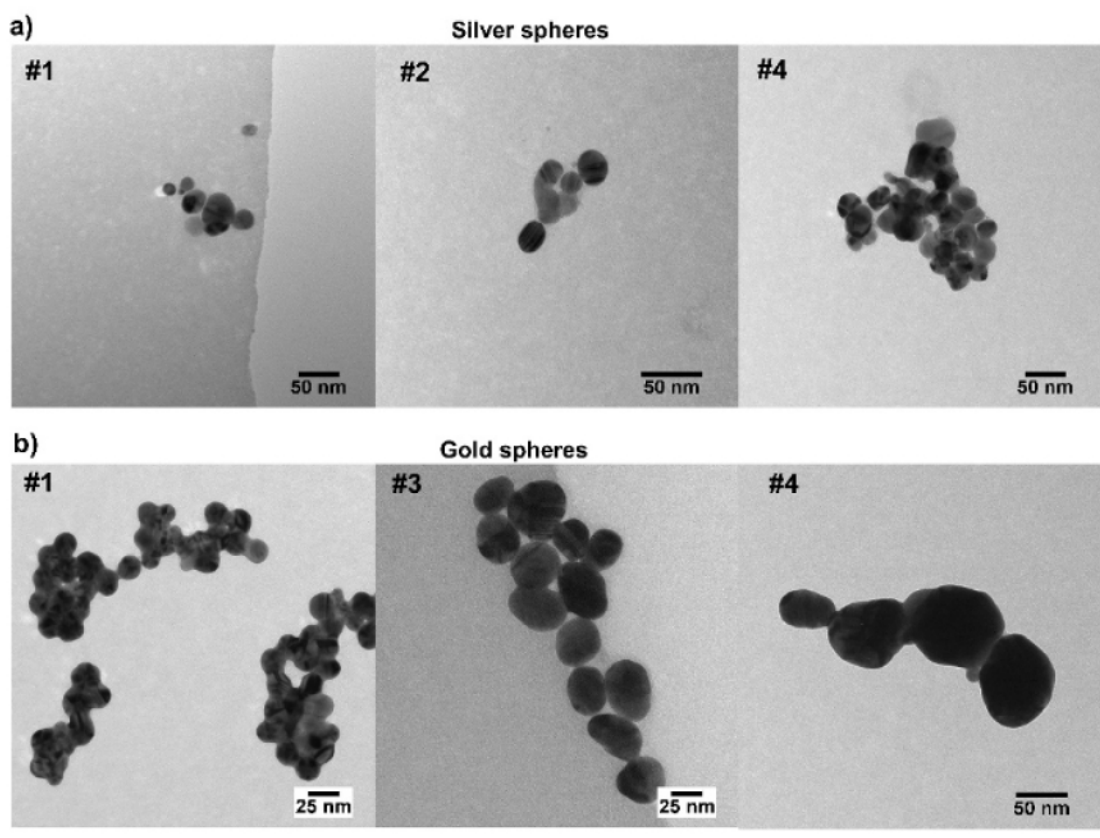


Figura C.3: Captura de nanopartículas esféricas de plata y oro, respectivamente, con distintos diámetros por Damián Montero

C.2.2. Muestras llevadas al INDICASAT en Panamá

Se llevaron nanopartículas esféricas de plata y oro con diámetro de 31nm y 63nm , respectivamente, al INDICASAT, desarrolladas en el Laboratorio Marie-Pierre Curie y observadas a través de un microscopio electrónico de barrido [158] [Quattro ESEM de ThermoFisher Scientific]. El Dr. Rolando Gittens tomó las capturas en las figs. C.4 y C.5:

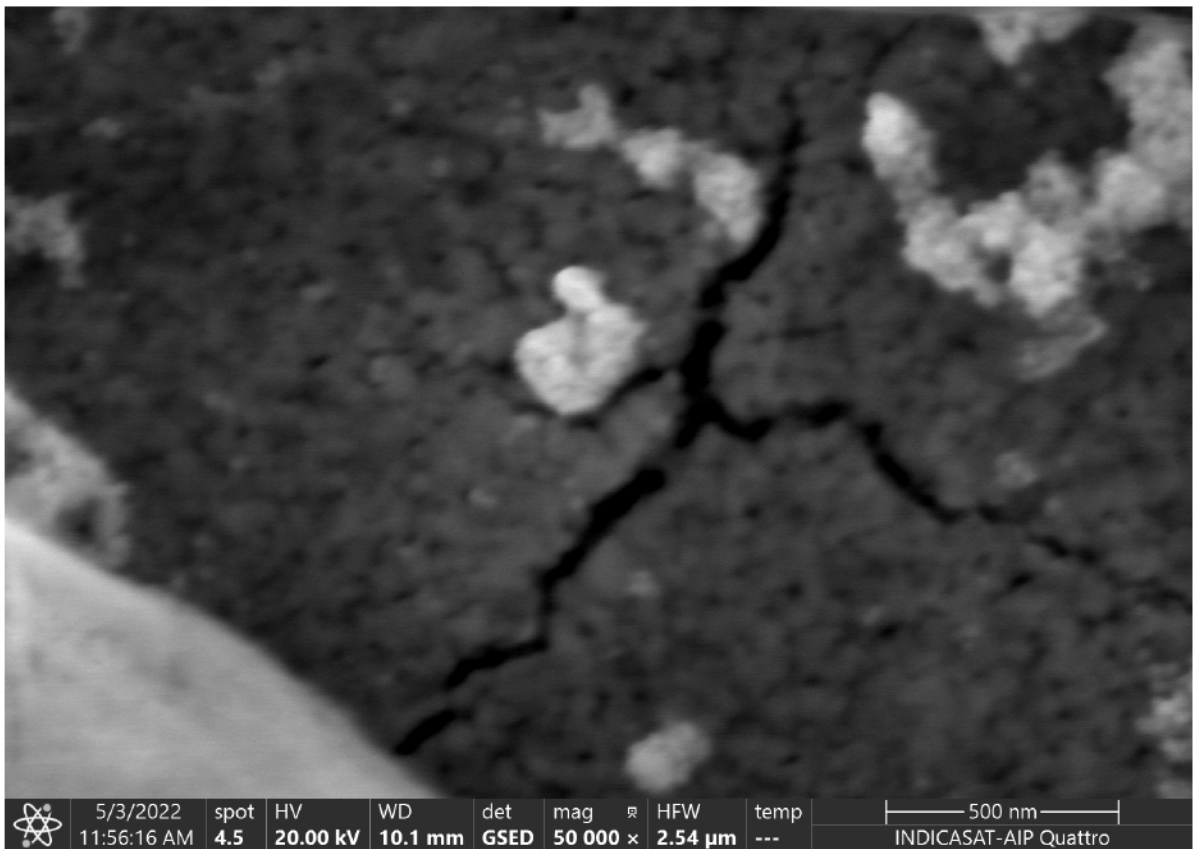
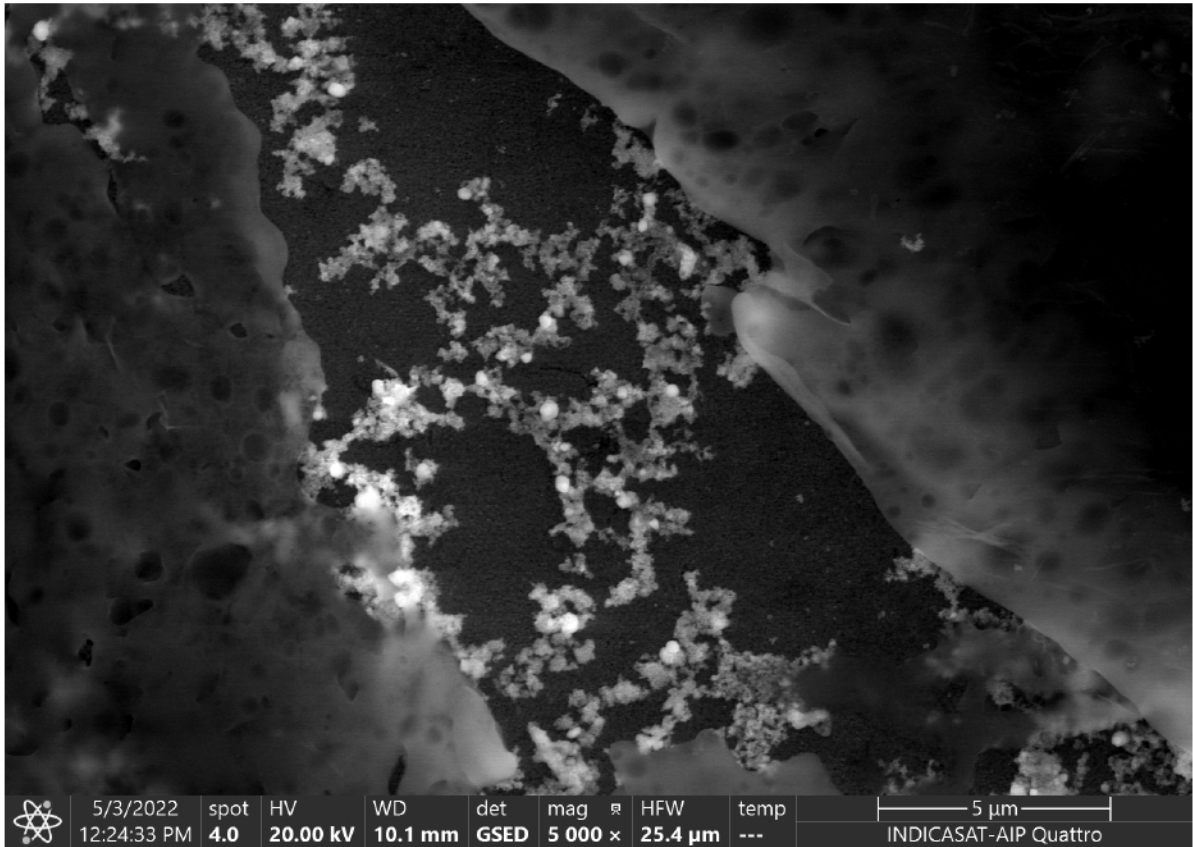


Figura C.4: Capturas de nanoesferas de prata de aproximadamente 31nm

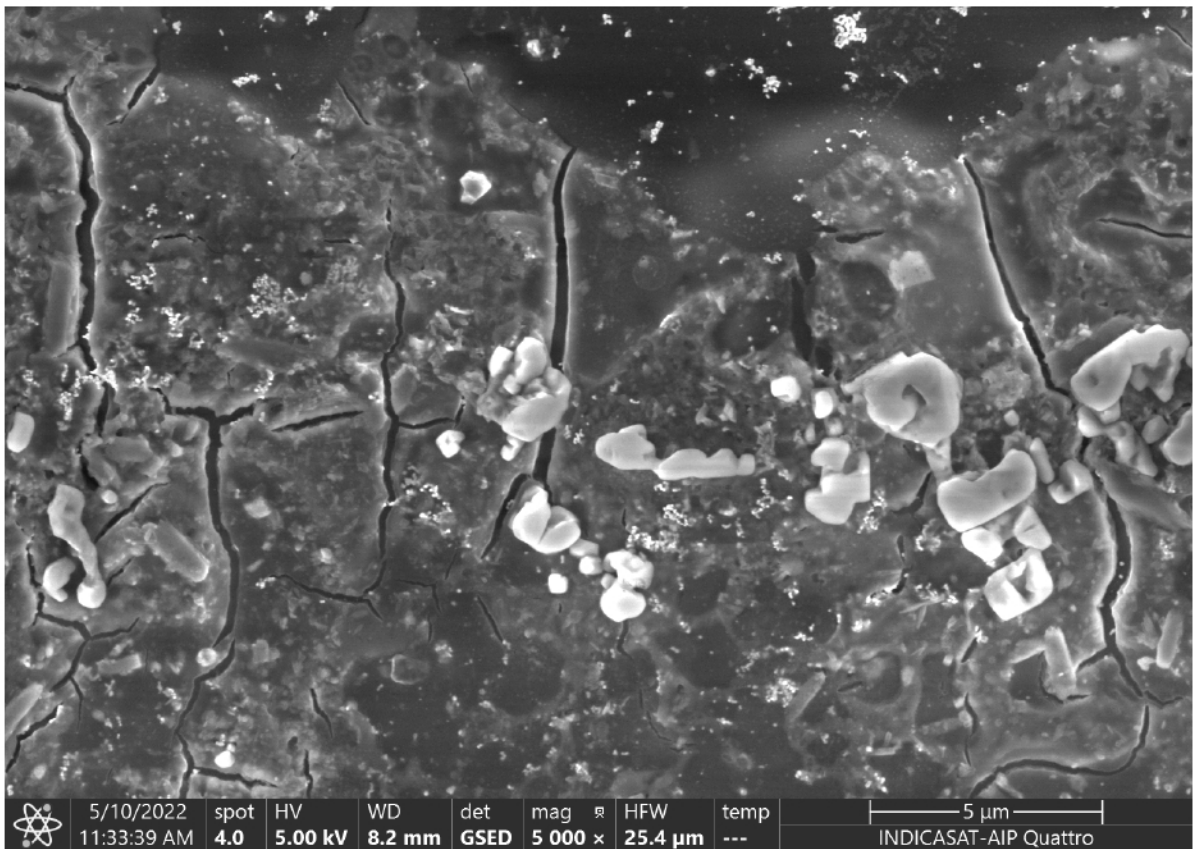
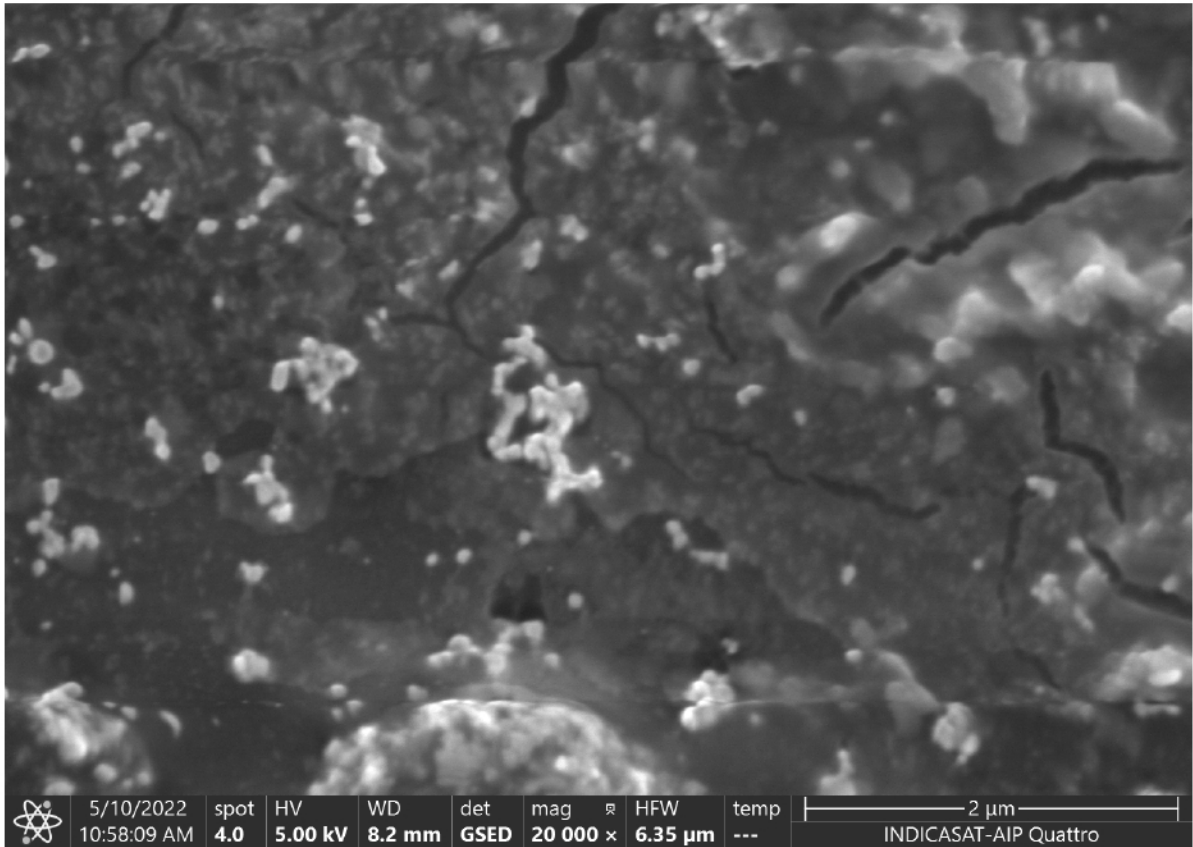


Figura C.5: Capturas de nanoesferas de oro de aproximadamente 63nm

De acuerdo con las simulaciones, se espera ver nanopartículas individuales y con una distribución homogénea, sin embargo, las observaciones muestran conglomerados no uniformes de nanopartículas y una distribución no homogénea del $BiFeO_3$, que corresponde al material semiconductor sobre el sustrato de vidrio.

Esto implica que las nanopartículas producidas en el laboratorio no son óptimas para realizar las pruebas ópticas planteadas en este trabajo. Para resolver este problema, se recomienda comprar soluciones de nanopartículas comerciales y repetir las pruebas con las mismas.

Como último punto, se evaluó la composición química de la muestra con nanopartículas de $31nm$ utilizando el mismo microscopio. El punto seleccionado se muestra en la figura C.6:

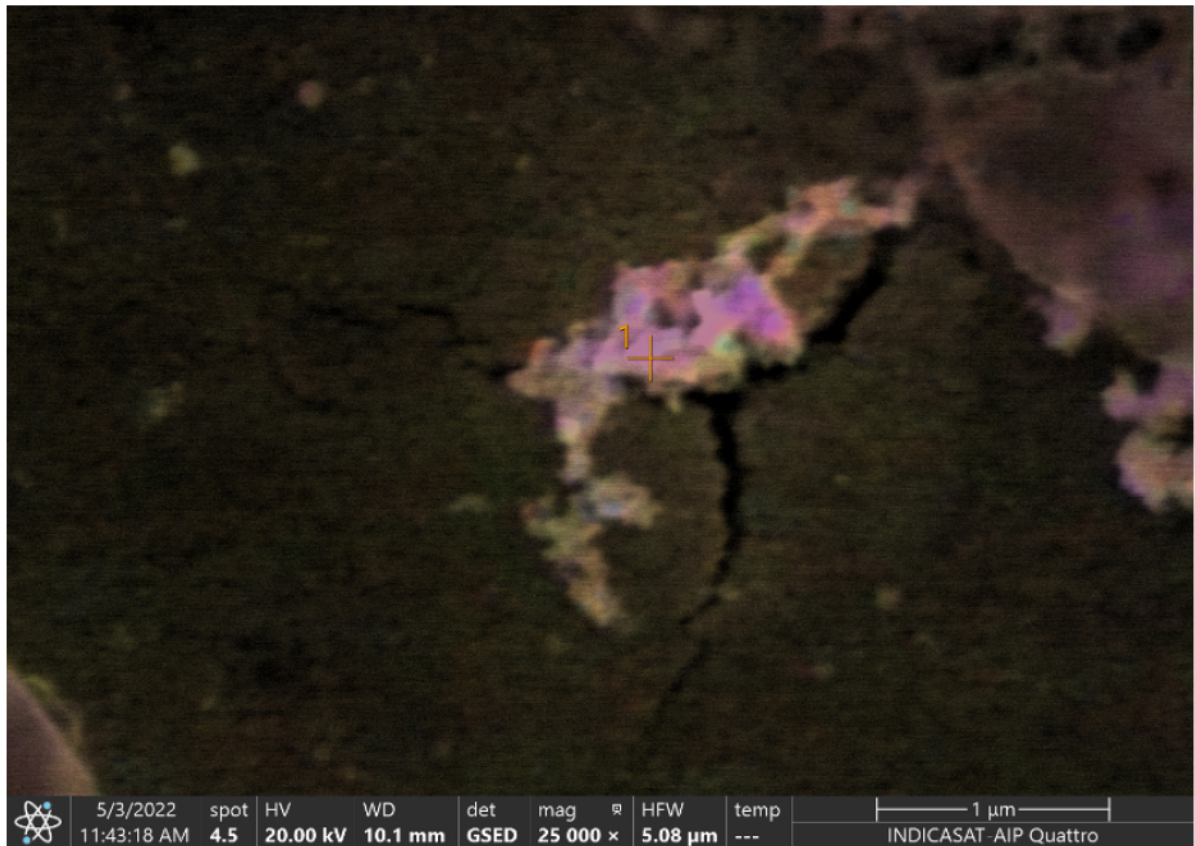


Figura C.6: Captura química de un punto en la muestra con nanoesferas de plata de $31nm$

Al seleccionar este punto en particular de la muestra, se obtuvieron los resultados en la figura C.7 y el cuadro C.1:

Elemento	Fe	Ag	Bi	O	Si
Porcentaje Atómico	1,5 %	2,3 %	1,5 %	59,4 %	10,2 %
Porcentaje Atómico (Error)	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,2 %	0,0 %
Peso (%)	3,6 %	10,5 %	13,3 %	39,7 %	12,0 %
Peso (%) - (Error)	0,0 %	0,0 %	0,1 %	0,1 %	0,0 %

Cuadro C.1: Composición química de un punto dentro de un cúmulo de nanopartículas

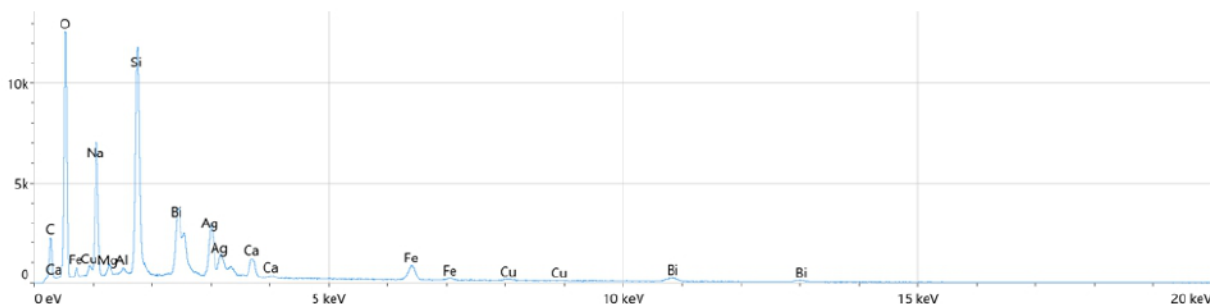


Figura C.7: Transiciones energéticas halladas en la muestra

Estos datos evidencian la presencia del semiconductor, $BiFeO_3$, el sustrato de vidrio, que contiene SiO_2 , y las nanopartículas de plata, Ag .

Más información sobre la visualización de nanoestructuras se puede ver en los artículos de Ersen et al [174] y el de Solá [175].

D. Espectroscopía UV Visible de Soluciones Coloidales de Nanopartículas Metálicas

El estudiante Damián Montero preparó y caracterizó múltiples soluciones de nanopartículas en la Universidad Tecnológica de Panamá, las cuales se presentan en las figuras D.1 y D.2:

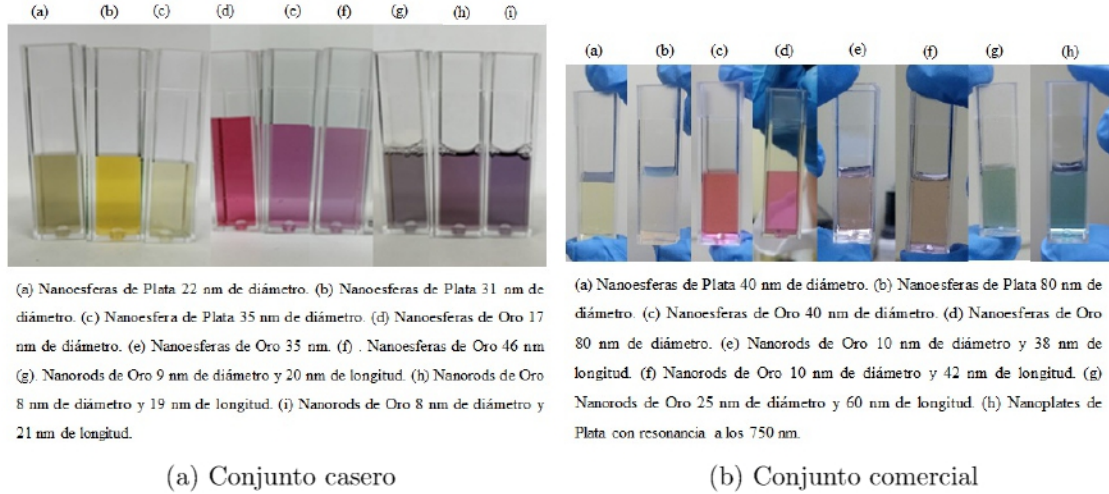


Figura D.1: Muestras preparadas por el colega

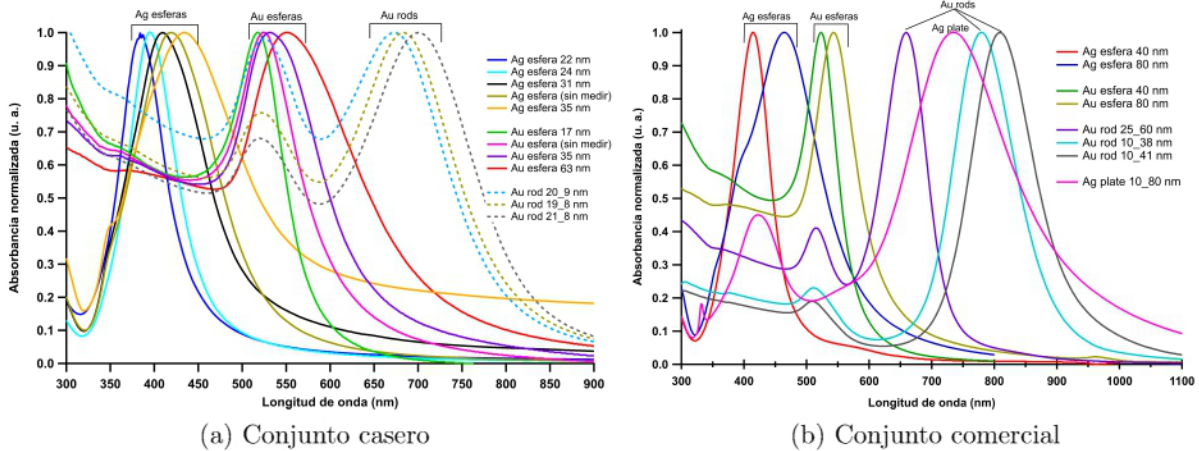


Figura D.2: Absorbancia normalizada obtenida por el colega

Las soluciones comerciales se obtuvieron de dos proveedores: Sigma Aldrich y Nano-Composix. Las esferas de plata presentan sus picos de resonancia a las longitudes de onda más bajas, mientras que los platos y varillas a las longitudes más altas.

Pfeiffer et al [176] detallan como interactúan este tipo de soluciones con el medio a su alrededor. Adicionalmente, ScienceDirect presenta una síntesis respetable sobre las nanopartículas coloidales [177]. En el caso de las soluciones coloidales de oro y plata desarrollados por el colega Montero, se recomienda revisar los artículos de Long et al [178], y Panáček et al [179], respectivamente.