



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

**Estudio de las  
Propiedades Ópticas de  
Ópalos de Dióxido de  
silicio con Inclusiones  
de Nano-partículas de  
Cobalto.**

Tesis que presenta al

**Colegio de Física**

como requisito para la  
obtención del grado de

**Maestría en ciencias  
(Física Aplicada)**

Sustentada por

**Carlos Morante  
Méndez**

asesores:

Dr. Miller Toledo Solano  
Dr. Enrique Sánchez Mora

Puebla, Pue.

Octubre 2016

# Estudio de las Propiedades Ópticas de Ópalos de Dióxido de silicio con Inclusiones de Nanopartículas de Cobalto

Carlos Morante Méndez

Asesores

Dr. Miller Toledo Solano

Dr. Enrique Sánchez Mora



**Título:**

Estudio de las Propiedades Ópticas de Ópalos de Óxido de silicio con Inclusiones de Nano-partículas de Cobalto.

**Estudiante:** Carlos Morante Méndez

COMITÉ

---

Dra. Palomino Ovando Martha Alicia  
Presidente

---

Dr. Flores Desirena Benito  
Secretario

---

Dr. Lozada Morales Rosendo Leovigildo  
Vocal

---

Dr. Miller Toledo Solano.  
Asesor

---

Dr. Enrique Sánchez Mora.  
Asesor

# *Agradecimientos*

En primer lugar, mi más sincero y afectuoso agradecimiento a mi familia por el apoyo incondicional, en particular a mi querida esposa María de Jesús González Cucurachi y mis dos hijos Daira Xiomara Morante González y Carlos Vidal Morante González.

Mi más sincero y afectuoso agradecimiento a mis directores de tesis, Dr. Miller Toledo Solano y Dr. Enrique Sanchez Mora, por lo mucho que he aprendido de ellos y la confianza que han depositado en mí. Hemos recorrido juntos un camino nuevo, cuyo buen final no estaba asegurado en su comienzo. A lo largo de este año y medio, ha habido momentos de desaliento y otros de satisfacción, pero siempre he sentido su apoyo en cualquier circunstancia. Su entusiasmo y dedicación han sido un ejemplo y una motivación diaria en el transcurso de mi investigación.

Además a todos mis amigos que en transcurso de la investigación me estuvieron apoyando.

Yo agradezco a CONACyT, por estos dos años de financiamiento para llevar a cabo esta investigación.

Esta tesis está dedicada a mi madre María de Jesús Socorro Méndez Morante

# Índice general

<b>1. Antecedentes</b>	<b>4</b>
1.1. Materiales fónicos . . . . .	4
1.2. Estructura de un cristal fotónico . . . . .	4
1.2.1. Fenómeno físico de la banda prohibida fotónica . . . . .	5
1.3. Nanopartículas magnéticas . . . . .	7
1.4. Propiedades magnéticas de materiales en bulto . . . . .	8
1.5. Propiedades magnéticas a nivel nanométrico . . . . .	10
1.6. Características y aplicaciones del cobalto . . . . .	12
1.7. Estabilización de coloide magnético . . . . .	13
1.8. Síntesis de microesferas de SiO <sub>2</sub> . . . . .	14
1.9. Síntesis de nanopartículas de Cobalto . . . . .	15
1.10. Técnicas de caracterización . . . . .	15
1.10.1. Microscopia electrónica de barrido . . . . .	15
1.10.2. Espectroscopia Uv-Vis . . . . .	17
1.10.3. Difracción de rayos X . . . . .	19
<b>2. Desarrollo experimental</b>	<b>22</b>

2.1. Síntesis de las microesferas de $\text{SiO}_2$ . . . . .	22
2.2. Síntesis de las Nps de Co. . . . .	24
2.3. Formación de películas de ópalos de $\text{SiO}_2$ en un sustrato de vidrio por el método de evaporación. . . . .	25
2.4. Impregnación de las microesferas de $\text{SiO}_2$ en un sustrato de vidrio . . . . .	26
2.5. Inclusiones de las Nps de Co en ópalos de $\text{SiO}_2$ . . . . .	27
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>30</b>
3.1. Análisis de SEM . . . . .	30
3.1.1. Imágenes de FE-SEM . . . . .	33
3.2. Difracción de rayos X . . . . .	34
3.3. Espectros de reflexión y transmisión . . . . .	35
3.3.1. Reflectancia especular . . . . .	36
3.3.2. Transmitancia . . . . .	40
3.3.3. Reflectancia difusa . . . . .	42
<b>Conclusiones</b>	<b>44</b>
<b>A. Ley de Bragg</b>	<b>47</b>
<b>B. Aproximación de ondas escalares</b>	<b>49</b>

# Índice de figuras

1.1. Estructura de la bandas, se calculo a lo largo de los puntos de alta simetría que definen la primera zona de Brillouin. 2D-PC (a) y su estructura de bandas (b). . . . .	6
1.2. Estructura de la bandas, se calculo a lo largo de los puntos de alta simetría que definen la primera zona de Brillouin. La estructura fcc de un ópalo directo (c) y su estructura de bandas que contiene un pseudo PBG a lo largo de la dirección $\Gamma$ L (d). . . . .	6
1.3. Estructura de la bandas, se calculo a lo largo de los puntos de alta simetría que definen la primera zona de Brillouin. La estructura fcc de un ópalo inverso (e) y su estructura de bandas que contiene un PBG completo (f). . . . .	7
1.4. Alineamiento de momentos magnéticos individuales en diferente magnetismo (a-d) Magnetización dependiente de la temperatura de un material ferromagnético (e) donde $M_r$ es la magnetización remanente y $T_c$ es la temperatura de Curie. . . . .	8
1.5. Ciclo de histéresis magnética (M contra H) de material ferromagnético en bulto con dominios (menor inserción.) . . . . .	10
1.6. Características magnéticas de mono-dominios ferromagnetos a) energía de anisotropía magnética en función de la orientación del momento. . . . .	11
1.7. Diferentes tipos de estabilización de nanopartículas en medios líquidos; estérico a) y electrostático . . . . .	14

1.8. Representación esquemática del microscopio electrónico de barrido. . . . .	16
1.9. Esquema para medir la reflexión especular. . . . .	18
1.10. Diagrama esquemático que muestra a) el diff/0, y b) las 0/diff estándar que iluminan y visualización de geometrías en una esfera de integración. . . . .	19
1.11. Difracción de rayos X por los planos atómicos. . . . .	20
2.1. Sistema para la síntesis de microesferas de $\text{SiO}_2$ en baño maría sobre una parrilla de agitación a una temperatura de $30^\circ \pm 1$ . . . . .	23
2.2. (arriba) Reacciones que se llevan a cabo durante la síntesis de $\text{SiO}_2$ . (abajo) Pequeños agregados para la formación de microesferas. . . . .	23
2.3. Auto clave para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de Co . . . . .	25
2.4. Fotografía de las películas de las microesferas de $\text{SiO}_2$ de diámetro de 200 nm, soportadas sobre los sustratos de vidrio. . . . .	26
2.6. a) Soluciones de las Nps-Co disueltas en metanol b) soluciones del composito $\text{SiO}_2$ - Co . . . . .	27
2.5. Espectros de absorción de las Nps de Co, en solución con diferentes concentraciones, disueltas en metanol. . . . .	28
2.7. Imágenes de las películas de microesferas de $\text{SiO}_2$ con inclusiones de NPs de Co depositadas en un sustrato de vidrio. . . . .	29
3.1. Imagen de SEM del ópalo de $\text{SiO}_2$ (muestra 1). a) x10,000- $1\mu\text{m}$ , b) x30,000- $0.5\mu\text{m}$ , c) x30,000- $0.5\mu\text{m}$ y d) x70,000- $0.2\mu\text{m}$ . . . . .	31
3.2. Imagen de SEM del ópalo de $\text{SiO}_2$ + Co (muestra 2). a) x30,000- $0.5\mu\text{m}$ y b) x50,000- $0.5\mu\text{m}$ . . . . .	31
3.3. Imagen de SEM del ópalo de $\text{SiO}_2$ (muestra 3). a) x20,000- $1\mu\text{m}$ , b) x30,000- $0.5\mu\text{m}$ , c) x50,000- $0.5\mu\text{m}$ y d) x70,000- $0.2\mu\text{m}$ . . . . .	32

3.4. Imagen de FE-SEM del ópalo de $\text{SiO}_2 + \text{Co}$ (muestra 3). a) x90,000-100nm, b)x150,000-100nm, c)x190,000-100nm y d)x220,000-100nm. . . . .	33
3.5. Patrón de difracción de rayos X de las Nps de Co. . . . .	34
3.6. Gráfico de espectros de reflectancia especular para la muestra 1 (ópalo) variando el ángulo en un incremento de 5 grados . . . . .	35
3.7. Gráfico de $\sin^2 \theta$ vs $\lambda_s$ , donde $\lambda_s$ es la máxima reflectancia para la difracción de los planos (111) y $\theta$ es el ángulo de incidencia con respecto a la superficie normal del plano (111). Se aplicó la ecuación (3.2) para realizar este gráfico. Ajuste teórico y datos experimentales (ópalo). . . . .	37
3.8. Gráfico de espectros de reflectancia especular para la muestra 2 variando el ángulo en un incremento de 5 grados . . . . .	38
3.9. Gráfico de $\sin^2 \theta$ vs $\lambda_s$ , donde $\lambda_s$ es la máxima reflectancia para la difracción de los planos (111) y $\theta$ es el ángulo de incidencia con respecto a la superficie normal del plano (111). Se aplicó la ecuación (3.2) para realizar este gráfico. Ajuste teórico (muestra 2). . . . .	38
3.10. Gráfico de espectros de reflectancia especular para las muestras 1 y 2 variando el ángulo en un incremento de 5 grados. . . . .	39
3.11. Gráfico de espectros de transmitancia de las muestras 1 y 2. . . . .	40
3.12. Comparación entre experimental y los espectros de transmisión. La línea gruesa pertenece a los datos experimentales y la línea delgada son la simulación de los espectros de transmisión. . . . .	41
3.13. Gráfico de espectros de reflectancia difusa para las muestras 1 y 2. . . . .	42
3.14. Gráfico de $[F(R)h\nu]^2$ vs $h\nu$ de la muestra 1. La transición banda a banda está indicada por la intersección de la pendiente lineal con eje $[F(R)h\nu]^2 = 0$ . . . . .	43
3.15. Gráfico de $[F(R)h\nu]^2$ vs $h\nu$ de la muestra 2. La transición banda a banda está indicada por la intersección de la pendiente lineal con eje $[F(R)h\nu]^2 = 0$ . . . . .	43

A.1. Esquema de una vista lateral del apilado FCC de esferas. La superficie externa del ópalo, de tipo (111), se extiende en la dirección perpendicular a la página. Las líneas rectas paralelas representan a los planos (111), cuya distancia interplanar es  $d_{111} = \delta_{111} \cdot \phi$  . . . . . 48

# Índice de tablas

2.1. <i>Cantidades para hacerlas las inclusiones de NPs.-Co con microesferas de SiO<sub>2</sub></i> . . . . .	27
3.1. <i>Valores de los máximos del gráfico en la Fig. 3.1</i> . . . . .	36
3.2. <i>Valores de los máximos del gráfico en la Fig. 3.8</i> . . . . .	37

# Resumen

Actualmente la obtención de cristales fotónicos tridimensionales obtenidos a partir ópalos artificiales de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), son un medio prometedor para controlar la dinámica y la propagación de la radiación electromagnética en formas poco usuales. Gracias a su gran estabilidad mecánica y térmica, estos ópalos son excelentes matrices en las que se puede infiltrar o sintetizar todo tipo de materiales. En particular, cuando el material infiltrado presenta propiedades magnéticas, este proporciona un grado de libertad extra en el logro de la interacción de la luz con la materia, aumentando la manipulación de la misma. En ese sentido, las nanopartículas magnéticas han alcanzado gran importancia debido a sus amplias aplicaciones en sistemas biomédicos en general. Por todo lo anterior, esta tesis explora las propiedades ópticas de los ópalos de  $\text{SiO}_2$  infiltrados con nanopartículas de Cobalto (Co). A través de técnicas de caracterización de las muestras preparadas, es posible observar que este sistema compuesto adquiere propiedades diferentes a los materiales antecesores. El pico de Bragg característico de los cristales fónicos se mueve a longitudes onda mayores cuando las nanopartículas son infiltradas. Por otro lado, la fuerte absorción de las nanopartículas de Co, provoca un incremento entre los niveles de energía de conducción del  $\text{SiO}_2$  que conduce a la disminución del valor de la brecha directa de energía en el sistema compuesto.

# Introducción

Los cristales fotónicos son un tipo de estructuras artificiales que, en las últimas dos décadas, han surgido como un medio prometedor para controlar la dinámica de la radiación de materiales activos y la propagación de la radiación electromagnética en formas no permitidas por los materiales convencionales. En esencia, un cristal fotónico es un material en donde el índice de refracción se modula periódicamente en una escala de longitud comparable a la longitud de onda de la luz [1–3]. El cristal fotónico más simple que se considera es el reflector o espejo de Bragg, en el cual la periodicidad toma lugar a lo largo de una dimensión. En tal sistema, la forma de la relación de dispersión se desvía de los materiales constituyentes que aparecen como un conjunto de intervalos de frecuencias permitidas y prohibidas. La aparición de estos intervalos es una consecuencia de la difracción de Bragg por los planos que forman el cristal, su posición y anchura espectral se determina tanto por el período y los índices de refracción de los materiales constituyentes. Para aquellas frecuencias contenidas dentro de estas brechas (Gaps), el vector de onda asociado toma valores imaginarios, la luz que se propaga a lo largo del cristal con esas frecuencias y se atenúa exponencialmente. Aunque los espejos de Bragg se han estudiado a fondo durante las últimas décadas y sus propiedades ópticas son bien entendidas [1], es en la actualidad cuando la periodicidad sea extendido a tres dimensiones (3D) del espacio donde se consigue todo el potencial de este tipo de estructuras. Por ejemplo, los cristales fotónicos de 3 dimensiones (CF3D) pueden comportarse como semiconductores de la luz y tienen aplicaciones en fotónica como láseres de bajo umbral, guías de ondas con alto grado de flexión, sensores e interruptores ópticos [4–7].

Entre CF3D, los ópalos artificiales son muy atractivos por su procesamiento relativamente fácil y capacidad de autoensamblarse en una estructura ordenada cúbica centrada en

---

las caras. Aplicaciones tecnológicas importantes han sido propuestas para estos materiales cuando son diseñados para operar en la región visible del espectro electromagnético [2]. Estos ópalos artificiales están hechos de partículas sub-micrométricas para presentar los efectos de la difracción de Bragg en la región óptica. Por otro lado, debido a su estructura cristalina y pobre contraste dieléctrico, no poseen un Gap completo; sin embargo, sirven de moldes para ópalos inversos en los cuales, para adecuados contrastes dieléctricos, se alcanzan Gaps completos [8]. Además, la infiltración con materiales fotoactivos modifica de manera significativa las propiedades ópticas del ópalo, y permite aplicaciones importantes en campos como la fotónica y optoelectrónica [9].

Aunque en la mayoría de los estudios de CF3D está dedicado a estructuras no magnéticas, una construcción de CF3D infiltrado con material magnético puede proporcionar posibilidades de la manipulación de la luz. Tal cristal fotónico magnético (CF3DM) debería dar un grado de libertad extra en el logro de una mayor interacción entre la luz y la materia, aumentando las respuesta magneto-óptica del material [10–12]. Por otro lado, el desarrollo de nanopartículas magnéticas ha sido extensamente estudiado debido a su amplias aplicaciones en sistemas biomédicos, almacenamiento de datos magnéticos, catálisis, etc. [13–17]. Las propiedades únicas de las nanopartículas están determinadas, primero de todo, por el hecho de que un número grande de átomos (10 %) en una nanopartícula se encuentra en su superficie. Son justamente estos átomos que interaccionan con la matriz o medio donde ellos estén contenidos. Desde este punto de vista, la matriz debería tener una influencia esencial sobre las propiedades de las partículas. Dada la importancia de los CF3DM para el control y manipulación de la luz por un campo externo, esta tesis explora las propiedades del CF3D tipo ópalo formado por microesferas de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), infiltrado con nanopartículas de cobalto (Co). En particular, se estudian los efectos de la infiltración de las nanopartículas magnéticas (depositadas en los sitios disponibles de la estructura FCC formada por las esferas de  $\text{SiO}_2$ ), sobre las propiedades ópticas del ópalo.

Esta tesis se divide en tres capítulos y una sección de conclusiones.

En el primer capítulo se hace una descripción de las principales características de los CF3D. Se analizan los materiales magnéticos en función de la respuesta a un campo magnético externo. En particular, se discuten las propiedades magnéticas del Co nanométrico, así como algunas de sus aplicaciones más importantes. Además, se discuten

---

las principales técnicas de caracterización de las muestras, como lo son SEM, FE-SEM, la difracción de rayos X, y espectros ópticos de reflexión y transmisión. En el segundo Capítulo se presenta las síntesis tanto de las esferas de SiO<sub>2</sub> como de las nanopartículas de Co. Se detalla el procedimiento para la preparación del ópalo y el proceso de infiltración de las nanopartículas en éste. El tercer Capítulo contiene en una mayor profundidad, y originalidad, el estudio de las propiedades de ópticas del ópalo y del sistema compuesto ópalo-nanopartículas de Co. Se discuten las muestras preparadas a través de las técnicas de caracterización antes mencionadas. Se presenta la teoría de la aproximación de ondas escalares para el cálculo de la transmisión en el ópalo. Mediante la espectroscopia de reflexión difusa junto con la teoría de Kubelka-Munk, se determina la energía del ancho de banda de las muestras preparadas. Finalmente, se presenta un resumen de las conclusiones principales de la tesis.

# Capítulo 1

## Antecedentes

### 1.1. Materiales fónicos

La fónica abarca la generación, detención y administración de la luz a través de la orientación, amplificación y, lo más importante, su utilización en beneficio de la humanidad. Muchos productos fónicos se basan en el desarrollo de una nueva generación de materiales fónicos multifuncionales con propiedades novedosas. Su manufactura es vital para la información tecnológica del siglo *XXI* que requiere que sea más compacta, barata y dispositivos de energía eficientes. Recientemente tenemos el progreso de LED un avance espectacular en el flujo de la luz y luz-materia de control interacción a través de la tecnología de cristal fónico, fibras de cristal fónico y metamateriales ópticos.

### 1.2. Estructura de un cristal fónico

El aprovechamiento de la luz ha despertado el interés por un largo tiempo.  $\lambda$ -Fónica en una palabra significa el control de los fotones en la escala de longitud de onda dentro del más pequeño espacio posible durante el mayor tiempo posible. Esto se puede hacer mediante la estructuración de la materia, de tal manera de adaptar la interacción luz-materia para así obtener y diseñar respuestas electromagnéticas. Los cristales fónicos, llamados “semiconductores de la luz” por Eli Yablonovith (1987), son estructuras criatali-

nas artificiales que pueden manipular la luz, a través del llamado gap fotónico [18] de forma análoga a la manipulación de la propagación de electrones en los sólidos tales como los semiconductores. En este último, las separaciones de banda prohibida electrónicas están prohibidos para el rango estrecho de energías que los electrones no pueden ocupar. Una estructura similar pero a gran escala está involucrado en los materiales de cristal fotónico en el que la luz con longitudes de onda (energías) dentro de la brecha de banda prohibida no puede propagarse a través del cristal.

### 1.2.1. Fenómeno físico de la banda prohibida fotónica

Las interfaces entre el comportamiento de medios dieléctricos como centros de dispersión-luz es debido a la alta diferencia de índices de refracción. La luz puede sentir el cambio en el índice de refracción, ya que se transmite a través de la estructura, es a la vez reflejada y parcialmente de nuevo en cada interfaz del dieléctrico. La interferencia posterior puede ser constructiva en función de la longitud de onda de luz. Una cancelación perfecta en todas las direcciones de la longitud de onda es comparable con la periodicidad del cristal fotónico que prohíbe esa longitud de onda que se propaga a través del cristal. La banda de la longitud de onda prohibida se refiere comúnmente como un intervalo de banda fotónica. Sin entrar en muchos detalles, algunas nociones son importantes para ser discutidos con el fin de comprender mejor el fenómeno físico que se encuentra debajo del efecto de banda prohibida fotónica. El comportamiento de la luz en cristales fotónicos (CFs) se rige por las ecuaciones Maxwell y en ausencia de cargas y corriente una forma simplificada es la ecuación de onda electromagnética Eq.1.1.

$$\nabla \times \left( \frac{1}{\epsilon} \nabla \times H^p \right) = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 H^p \quad (1.1)$$

donde  $H^p$  es el campo magnético del fotón,  $\omega$  es la frecuencia,  $c$  es la velocidad de la luz y  $\epsilon$  es la permitividad del material en estudio. Si la permitividad de la estructura es periodica (como en un cristal fotónico), las eigensoluciones de la Ec.(1.1) tienen forma de serie de la función  $\omega_n(k)$ , que puede ser visto como sucesiones (n) de las energías  $\omega$  para cada vector de onda  $k$ . Las colecciones de todas las soluciones de  $\omega_n(k)$  se llama la estructura

de bandas. Para el vector de onda  $k$ , los valores  $(k \pm 2\pi/a)$  son idénticas a las de  $k$ , donde  $a$  es la periodicidad de la red. Por lo tanto, el vector de onda  $k$  puede estar confinado a la primera zona Brillouin (BZ). Si  $k$  es un valor constante,  $\omega_n(k)$  varía continuamente a medida que  $k$  varía. La estructura de bandas de un PC puede ser representado por la vector de onda como una función de la energía  $(a/\lambda)$ . Los diferentes paneles en estructura de bandas representan la trayectoria entre los puntos altos de simetría ( $\Gamma, X, L, W$ ) en el espacio recíproco y corresponden a las direcciones de propagación (vector de onda  $k$ ).

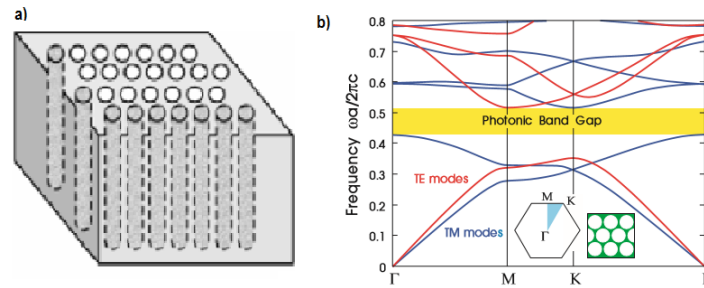


Figura 1.1: Estructura de la bandas, se calculo a lo largo de los puntos de alta simetría que definen la primera zona de Brillouin. 2D-PC (a) y su estructura de bandas (b).

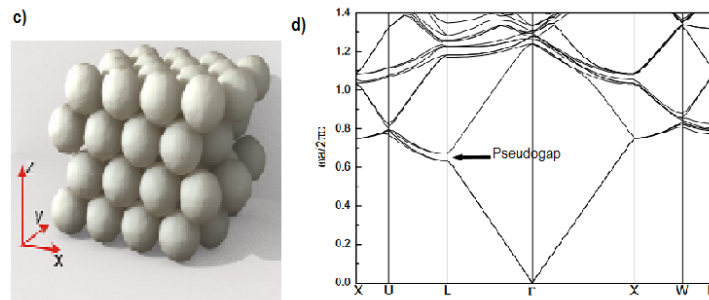


Figura 1.2: Estructura de la bandas, se calculo a lo largo de los puntos de alta simetría que definen la primera zona de Brillouin. La estructura fcc de un ópalo directo (c) y su estructura de bandas que contiene un pseudo PBG a lo largo de la dirección  $\Gamma$  L (d).

La Fig.1.1 ilustra la estructuras de bandas para i)2D-PCs que consiste en cilindros de aire en un medio dieléctrico (índice de refracción de 3.6) (Fig.1.1a,b) ii)3D-PCs hecha de esferas de poliestireno (índice de refracción de 1.45) (Fig.1.2c,d) y iii) 3D-PCs ópalo inverso que consta de esferas de aire en una matriz dieléctrica (índice de refracción de 4,1)(Fig.1.3e,f). Como se puede ver, hay frecuencias  $\omega$  dentro de la zona Brillouin, donde no hay modos de fotones que están disponibles para cualquier valor del vector de onda  $k$  en la dirección de propagación, dando a la región de la banda prohibida fotónica (PBG

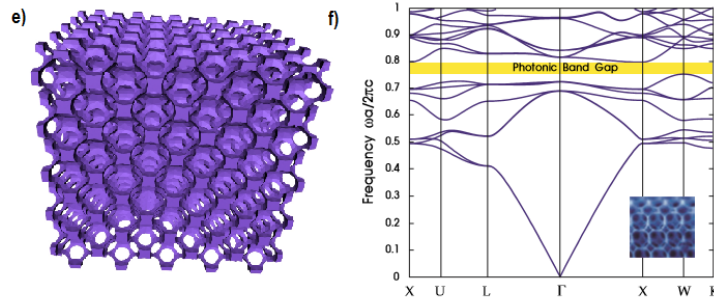


Figura 1.3: Estructura de la bandas, se calculo a lo largo de los puntos de alta simetría que definen la primera zona de Brillouin. La estructura fcc de un ópalo inverso (e) y su estructura de bandas que contiene un PBG completo (f).

por sus siglas en ingles). Las brechas abiertas en el borde de la primera BZ y la energía correspondiente es  $\omega = (ck)/n$  por lo tanto, las diferencias que se encuentran en diferentes direcciones, se producen en diferentes energías. Si la estructura de cristal fotónico presenta diferentes periodicidades en diferentes direcciones, los huecos de la banda se abrirán a las muy diferentes energías y difícilmente se superponen. Pseudo o PBG parcial (Fig.1.2 d) aparece cuando la periodicidad es el mismo para algunas direcciones mientras que un PBG completo (Fig.1.3 e,f) sólo puede obtenerse con periodicidad idéntica en todas las direcciones. Esto se puede lograr en 3D-PCs para un ópalo inverso (fcc). El contraste de índice de refracción se define como la relación, entre el más alto ( $n_h$ ) sobre la bajo ( $n_l$ ) índice de refracción. Si esta relación es mayor que 2, lo más probable, una PBG completa se forme. En éstos, la estructura ideal consiste típicamente en unas esferas de ópalo inverso de aire en una matriz dieléctrica tanto a obtener el mayor contraste dieléctrico y reducir las pérdidas asociadas con la propagación de la luz en otros materiales ópticos que el aire.

### 1.3. Nanopartículas magnéticas

Nanotecnología se define comúnmente como el control de la comprensión y reestructuración de materia en la escala de nanómetros para crear materiales con nuevas propiedades y funciones [19]. Se espera que la nanotecnología sea omnipresente en muchos sectores industriales y de la sociedad como en salud, energía, instrumentación y en el sector del mercado de todo el mundo, así esperando ganancias económicas y de desarrollo tecnológico. Las nanopartículas orgánicas, inorgánicas o híbridas exhiben interesantes propiedades

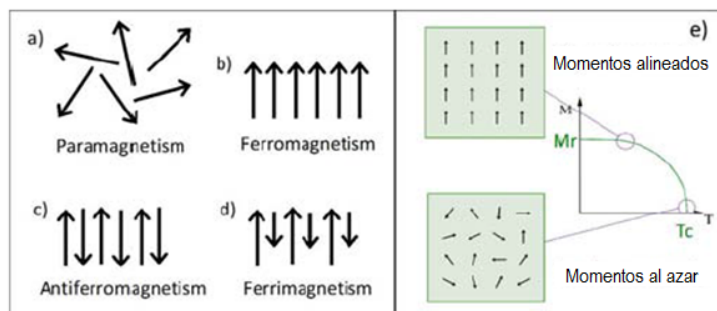


Figura 1.4: Alineamiento de momentos magnéticos individuales en diferente magnetismo (a–d) Magnetización dependiente de la temperatura de un material ferromagnético (e) donde  $M_r$  es la magnetización remanente y  $T_c$  es la temperatura de Curie.

eléctricas, ópticas, magnéticas y químicas que son de interés, no solo para la investigación además para las aplicaciones tecnológicas [20]. En la última década se hizo una intensa investigación en síntesis de nano partículas de tamaño menor a 50 nm y en nano-coloides por debajo de 5 nm. Teniendo mucha atención en la forma, tamaño de partícula, estructura y propiedades de superficie, dependiendo del campo de aplicación. Las nanopartículas magnéticas son importantes para su aplicación en varios campos como fluidos magnéticos, administración de fármacos, catálisis magnética, cristales fónicos magnéticos, etc. Las nanopartículas como el níquel, óxido de hierro, cobalto y ferrita de manganeso son sistemas que tienen propiedades magnéticas, y en esta tesis nosotros prestamos una atención especial en cobalto debido a sus propiedades y síntesis de este material.

## 1.4. Propiedades magnéticas de materiales en bulto

El magnetismo surge de dos tipos de movimientos de electrones en átomos: a) el movimiento de los electrones alrededor de una órbita del núcleo y b) el movimiento del spin del electrón alrededor de este eje. Así, cada electrón tiene un giro y momentos magnéticos orbitales que actúan como pequeños imanes. Cuando un material tiene un momento magnético neto, se llama un material magnético tal como átomos de metales de transición: manganeso, hierro, cobalto, níquel. En los metales, el momento magnético surge a partir del movimiento de giro debido a los electrones no apareados, como es el caso del cobalto que tiene 3 electrones no apareados como se puede observar en su configuración electrónica  $[Ar]3d^74s^2$  donde en los orbitales d se debe de tener 5 pares de electrones y el Co solo tiene

7 electrones. El momento magnético por unidad de volumen se llama magnetización ( $M$ , A/m en SI y Oe en cgs). La magnitud de esta respuesta es la susceptibilidad magnética ( $\chi$  adimensional), dada por la relación  $\chi = M/H$ . Los materiales se pueden clasificar en función de su respuesta al campo magnético como: Diamagnético y paramagnético (Fig.1.4 a)) sin magnetización en ausencia de campo magnético. Ferromagnético, antiferromagnético y ferrimagnético en el que por debajo de la temperatura de Curie que tiene lugar a una magnetización espontánea, pero en ausencia del campo magnético, puntos por arriba de la temperatura de Curie (Fig.1.4 e)), el momento de magnetización son alineados al azar como en un paramagnético. En el caso de materiales ferro-magnéticos (Fig.1.4 b), el momento magnético con una magnitud son alineados paralelamente entre ellos. Cuando el momento es igual en magnitud pero alineados anti-paralelo, el momento magnético neto es cero. Esto ocurre en materiales anti-ferromagnéticos (Fig.1.4 c)). En un material ferrimagnético, el momento magnético neto resulta de dos tipo de átomos con diferentes momentos de diferente longitud y alineados antiparalelamente (Fig.1.4 d)). Los materiales ferri y ferromagnetos ambos tienen momento magnético remanente, i.e. tienen magnetización remanente ( $M_r$ ) sin la presencia de un campo magnético. El  $Co$  es un material ferromagnético, ( $MnFe_2O_4$ ) es un material ferri-magnético.

Los ferromagnetos en bulto consisten en pequeñas regiones, llamados dominios separados por una pared dominio (Fig. 1.5 de menor inserción). Cada dominio tiene su propio vector de magnetización derivado de su alineación de los momentos magnéticos dentro de los dominios. Por la aplicación de un campo magnético en un punto del material se convierte en un dominio singular, debido al desplazamiento de dominios, alcanzando la saturación magnética (magnetización de saturación  $M_s$ ). La curva de magnetización (Fig.1.5) muestra un ciclo de histéresis. Cuando el campo magnético es decreciente, la magnetización no sigue la curva original, y a  $H = 0$ , no todos los dominios regresan a su orientación original, no reteniendo su magnetización cero. Esta es la llamada magnetización remanente ( $M_r$ ). El campo externo requerido para traer esta magnetización a cero es llamado campo coercitivo ( $H_c$ ).

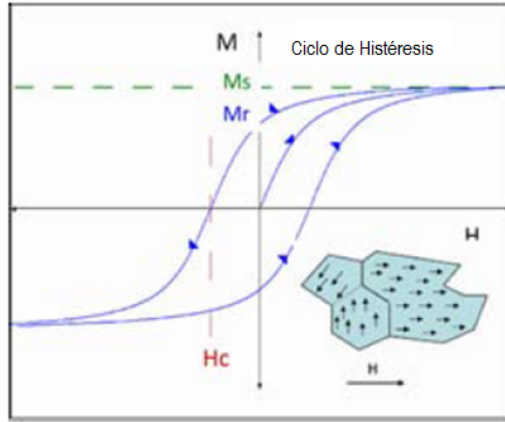


Figura 1.5: Ciclo de histéresis magnética (M contra H) de material ferromagnético en bulto con dominios (menor inserción.)

## 1.5. Propiedades magnéticas a nivel nanométrico

Reducir el tamaño de materiales ferromagnéticos a dimensiones nanométricas resultan interesantes propiedades magnéticas [21, 22]. Mientras que en ferromagnetos en bulto se forman dominios para reducir la energía libre magnética (energía magnetostática), entonces la magnetización se es como se puede observar en la Fig.1.5 hay un ciclo de histéresis. Ahora cuando se reduce el tamaño del material por debajo de un valor crítico, en este caso ya no se cumple un ciclo de histéresis, ya no se tiene magnetización remanente, ni campo coercitivo Fig.1.6.

La energía de los átomos de un cristal magnético depende de la orientación de los momentos magnéticos respecto al eje cristalográfico, dado que se tiene un mínimo de energía a lo largo la dirección del eje principal de magnetización y viceversa. La energía responsable para sostener los momentos magnéticos a lo largo de una dirección determinada es la energía de anisotropía magnética, expresado por la Ec.1.2

$$E(\theta) = K_{eff} V_p \sin \theta \quad (1.2)$$

donde  $V_p$  es el volumen de la partícula,  $K_{eff}$  es la constante de anisotropía eficaz y  $\theta$  es el ángulo entre el eje principal y la magnetización. Para monodominios de partículas

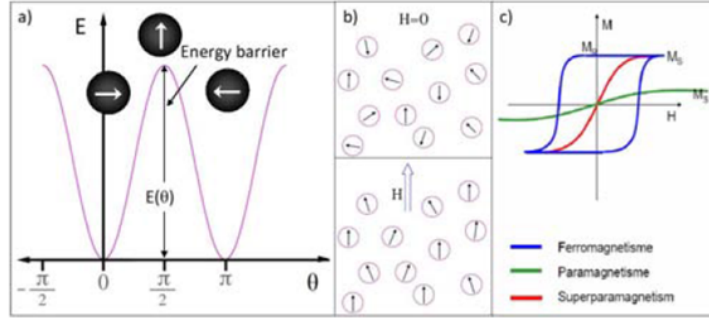


Figura 1.6: Características magnéticas de mono-dominios ferromagnetos a) energía de anisotropía magnética en función de la orientación del momento.

ferromagnéticas (i.e. bajo el tamaño crítico), hay dos energías equivalentes a lo largo de la dirección del eje principal de magnetización son separados por la energía de barrera (Fig.1.6 a)). Cuando se disminuye aún más el tamaño de partículas, la energía térmica ( $K_B T$ ) se hace mayor que la energía que resulta de la magnetización y el sistema entra el estado superparamagnético (Fig.1.6 b)). En este estado, cada nanopartícula es un dominio singular y se comporta como un átomo paramagnético gigante. En presencia de un campo magnético, presentará una gran susceptibilidad sin magnetización remanente ni coercitividad (Fig.1.6 c)). Para un sistema ideal de un súperparamagnético, la magnetización obedece la función de Langevin,

$$M = M_s(\coth \alpha - 1/\alpha) \quad (1.3)$$

donde  $\alpha = (m_0 H)/(K_B T)$  y  $m_0 = M_s V_p$  (momento magnético de una partícula). El comportamiento superparamagnético tiene lugar por encima de una temperatura llamada temperatura de bloqueo ( $T_B, K$ ). Si el momento magnético de partículas se invierte a tiempos cortos la escala de tiempo de medición experimental (aproximadamente 100 s en el magnetómetro SQUID), el sistema está en un estado superparamagnético, de lo contrario se bloquea.  $T_B$  depende del tamaño de la nanopartícula, y de la polidispersidad del tamaño, también puede ser modificado por las interacciones entre partículas.

## 1.6. Características y aplicaciones del cobalto

El cobalto es un metal de transición que en estado macroscópico presenta un momento magnético permanente no nulo, esto es, presenta un comportamiento ferromagnético, característico que comparte con otros elementos de la misma serie de transición como el níquel y el hierro. Existen dos formas alotrópicas del cobalto: empaquetamiento hexagonal en las caras (HCP) y el cubico centrado en las caras (FCC).

La temperatura de Curie del cobalto es de  $1123^{\circ}\text{C}$  y por encima de esta temperatura los elementos ferromagnéticos se comportan como paramagnéticos debido a la agitación térmica.

De los metales de la serie de transición 3d, el cobalto es el que tiene mayor constante de anisotropía magnetocristalina, razón por la cual es muy adecuado para fabricar imanes permanentes y medios de grabación [23]. Los métodos relativamente complejos para obtener cobalto aislado hacen que su precio en el mercado sea superior al de sus vecinos similares níquel y hierro. Sin embargo el cobalto presenta mejores respuestas a una multitud de aplicaciones, entre las que destacan: medios de grabación magnética, imanes y aleaciones para aplicaciones de alta temperatura y en todas aquellas en las que se necesite una alta resistencia a la corrosión y al desgaste (superaleaciones), como turbinas de aviones, hornos metalúrgicos materiales inoxidables, etc. Además aleaciones magnéticas para dispositivos que deben contener un campo magnético, como motores y generadores.

El cobalto a nivel nanométrico se emplea en la informática, como puede ser el almacenamiento, grabación y lectura de información utilizando la dirección y sentido de los momentos magnéticos de las mismas [24].

También se emplean en la producción de imanes mucho mas poderosos o de materiales magnéticos suaves con menor pérdida de energía, así como en la producción de microsresores magnéticos. Los microsresores magnéticos de efecto Magneto Resistivo Gigante (GMR) actualmente están bajo la investigación de Liesbet Lagae del centro interuniversitario de micro electrónica (IMEC), en Leuven, Bélgica, donde células cancerígenas se aíslan usando un dielectroforetico y fuerzas magnéticas en un chip, después son contadas usando sensores GMR. Los resultados demuestran el éxito de estas etiquetas magnéticas en sistemas de chips de laboratorio prometienddo su implementación y futura funcionalización incluyendo

separación, conteo celular, purificación y detención.

Compositos magnéticos para aplicaciones medicas [25] han demostrado que nanopartículas magnéticas pueden ser inyectadas a los tumores y calentarlas a través de un campo magnético aplicado para usarlos como terapia hipertérmica, sus materiales están en este momento en fase 1 en pruebas en humanos. El cobalto es necesario para plantas y en animales, la ausencia de un mineral como este en la dieta diaria puede ocasionar problemas en la salud. En animales, el cobalto es usado para sintetizar enzimas esenciales para que las células vivas funcione propiamente.

Un exceso de cobalto puede causar problemas de salud, dado que puede causar vómitos, diarrea o problemas respiratorios, en la piel puede causar irritaciones y dermatitis.

La Agencia Internacional de Investigación Cancerígena (IARC) ha listado al cobalto como uno de los compuestos dentro del grupo 2B, es decir, como un agente que posiblemente ocasiona problemas cancerígenos en humanos. Por su parte la Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales y de la República Federal de Alemania han catalogado al cobalto como cancerígeno, resultado de experimentos con animales.

## 1.7. Estabilización de coloide magnético

La estabilidad individual implica nanopartículas dispersadas y estabilidad a largo plazo sin aglomeraciones o precipitaciones en un medio líquido. Debido a la gran superficie en relación con el volumen, las nanopartículas tienden a agregarse en solución con el fin de reducir su energía superficial. Además, las nanopartículas metálicas, como Ni, Co, Fe, son muy fáciles de oxidar en presencia de oxígeno. Por lo tanto, se han desarrollado estrategias para la estabilización de nanopartículas magnéticas en un medio líquido mediante el control de la química de superficie. La funcionalización de la superficie se puede hacer usando sustancias orgánicas (surfactantes, polímeros, proteínas) o inorgánicas (silicio, oro,  $TiO_2$ ). A menudo un surfactante o polímero se utiliza para estabilizar nanopartículas monodispersadas por efecto estérico o repulsión electrostática en un medio líquido para equilibrar la atracción magnética y las fuerzas de Van der Waals entre las nanopartículas. En general, el tensioactivo estérico y el polímero con grupos funcionales como carboxilo, fosfato y

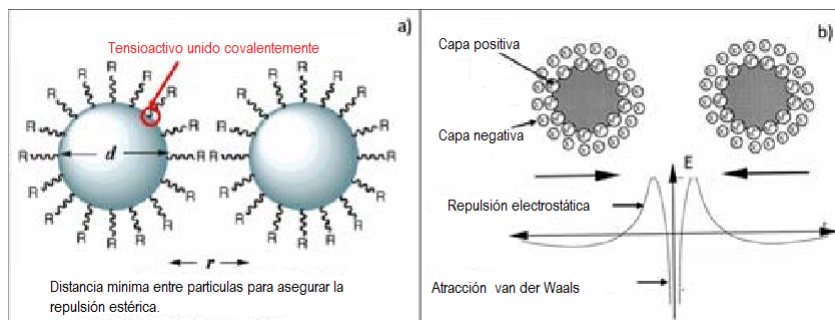


Figura 1.7: Diferentes tipos de estabilización de nanopartículas en medios líquidos; estérico a) y electrostático

sulfato se unen químicamente a las nanopartículas magnéticas superficialmente formando una cáscara orgánica muy estable (Fig.1.7). Frecuentemente, en el caso de revestimiento electrostático, si el potencial eléctrico asociado con la doble capa (Fig.1.7) es suficientemente alto, la repulsión electrostática evita la aglomeración. Pero mediante el aumento de fuerza iónica de los medios o por decrecimiento de carga en la superficie, el sistema puede ser desestabilizado y las partículas se aglomeran y eventualmente se precipitan. Por otra parte, la cáscara electrostática se fisisorbe principalmente en la superficie de las nanopartículas, sin ofrecer una protección muy buena para la estabilidad a largo plazo. El revestimiento orgánico tiene el inconveniente de que no resiste una temperatura muy alta. Por lo tanto, otras alternativas de revestimiento son, por ejemplo, el uso de Pt, Au, Silicio o cáscaras de carbón.

## 1.8. Síntesis de microesferas de $\text{SiO}_2$

Una ruta simple de síntesis, rápida y de bajo costo de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) es por el método de Stober [26] que permite el control del tamaño de microesferas ( $\text{SiO}_2$ ) para la fabricación de un ópalo fotónico. Un procedimiento de síntesis sol-gel sobre la base del método propuesto por Stöber se ha adoptado para la preparación de un solo paso obtener microesferas monodispersadas y tener el control del diámetro de la esfera. El control del diámetro de la partícula se obtiene variando la cantidad de alcóxido de silicio, mientras que la concentración de todos los demás reactivos se mantiene fijos, esto nos permite la fabricación de ópalos artificiales con un afinado parámetro de red y predecible [26].

## 1.9. Síntesis de nanopartículas de Cobalto

En los últimos años, el interés en nanopartículas tiene crecimiento porque son únicas con propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y de catálisis. Recientemente, las nanopartículas (NPs) magnéticas tiene muchas aplicaciones en los campos de la nanotecnología debido a sus potenciales aplicaciones de alta densidad magnética, fluidos magnéticos, bio-medicina y aplicaciones de microonda etc. En particular, las NPs de cobalto (Co) tienen una gran variedad de aplicaciones como catálisis, bactericida, fluidos magnéticos y grabación magnética. El Co exhibe una alta resistencia a la oxidación, corrosión y desgaste. Se han desarrollado muchos métodos de síntesis para la preparación de NPs de Co incluyendo el proceso solvotermal, método de descomposición termal, proceso microemulsión hidrotermal, y el método de solución a altas temperaturas. Las NPs del cobalto presentan el superparamagnetismo (SPM) cuando tienen un promedio de tamaño de 2 nm y son preparadas con el proceso solvotermal con la presencia de trietanolamina (TEA) [27].

## 1.10. Técnicas de caracterización

### 1.10.1. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una de las técnicas que nos permite observar el tamaño, morfología y topografía de una muestra ya que ofrece una mejor resolución que el microscopio óptico pero es algo menor que la de un microscopio electrónico de transmisión. El principio de operación de un SEM es hacer incidir un haz de electrones que suelen ser generado por un filamento de tungsteno (W) o un cristal de hexaboruro de lantano ( $LaB_6$ ) aplicando un diferencial de potencial del orden de Kilovoltios para desprender electrones de estos materiales, posteriormente son acelerados y manejados a través de lentes electromagnéticas, los electrones son focalizados sobre la superficie de la muestra (Fig.1.8). Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, se generan muchos tipos de señales (tipo elásticas y las inelásticas). Las dos señales más utilizadas para generar imágenes de SEM son electrones secundarios (SE, por sus siglas en inglés) y los electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés).

Los electrones secundarios provienen de dispersión inelástica y se debe a la interacción entre electrones del haz y electrones de valencia débilmente enlazados en la muestra, estos electrones son de muy baja energía (por debajo de 5 eV), por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar y los electrones retrodispersados que provienen de la dispersión elástica, es decir, que los electrones chocan con los núcleos de los átomos y éstos se dispersan con la misma energía que los electrones del haz incidente, la intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra [28,29].

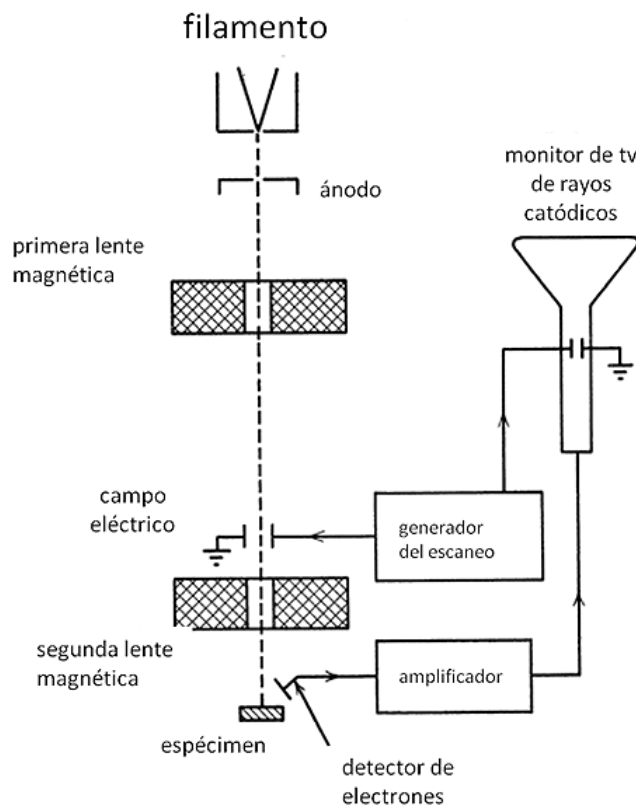


Figura 1.8: Representación esquemática del microscopio electrónico de barrido.

Las imágenes SEM se forman a partir de los electrones secundarios que surgen de la interacción entre el haz de electrones y la muestra.

### 1.10.2. Espectroscopia Uv-Vis

La espectroscopia de absorción electrónica utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible (Vis) y ultravioleta (UV) del espectro electromagnético. Usualmente los rangos de longitud de onda para el UV-Vis son de 200 nanómetros a 390 nm (rango del UV cercano) y de 390 nm a 780 nm (rango visible). Este tipo de espectroscopia determina las transiciones electrónicas dentro de las moléculas.

Cuando un haz de radiación electromagnética atraviesa una muestra macroscópica de un compuesto en la dirección  $z$ , la intensidad de la radiación espectral  $I(\nu)$  disminuye al cruzar la muestra de acuerdo con la ley de Beer-Lambert Ec.1.4.

$$I(\nu) = I_0 e^{-\alpha(\nu)l} \quad (1.4)$$

donde  $I_0(\nu)$  es la intensidad espectral incidente,  $l$  es la longitud de la muestra que atraviesa la radiación y  $\alpha(\nu)$  es el coeficiente de absorción. Por lo tanto, la radiación que atraviesa una muestra, es absorbida y transferida a los átomos, moléculas o iones que componen la muestra. Esta absorción provoca que los electrones pasen de su estado base a uno o más estados excitados. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopia UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Experimentalmente para la absorción óptica se utiliza un espectrofotómetro (UV-Vis), que consta de tres componentes: la fuente, el sistema dispersivo y un detector. En este tipo de equipos son dos las fuentes de luz utilizadas, una de ellas es usada para la porción visible del espectro a menudo un filamento de tungsteno (por encima de 350 nm) y la otra es una lámpara de arco de deuterio o de hidrógeno para la porción que se encuentra debajo de esta región. La luz emitida por la fuente es dispersada por una rejilla, la cual extrae una banda espectral estrecha, además de suministrar la longitud de onda requerida; la señal lumínica generada es medida por el detector, dando lugar a los espectros correspondientes [30].

La espectroscopia de absorción UV-Vis se utiliza con frecuencia para caracterizar semiconductores de películas delgadas. Debido a la baja dispersión en películas sólidas, que

es fácil de determinar los valores de la brecha de energía óptica ( $E_g$ ) de sus espectros de absorción si se conoce su espesor. Sin embargo, en las muestras coloidales, el efecto de dispersión se mejora dado que el área superficial se expone más al haz de luz.

En el modo de incidencia normal, la luz dispersada se cuenta como la luz absorbida y la técnica (absorción óptica) no distingue entre los dos fenómenos. Por otro lado, es común obtener muestras en polvo en lugar de películas delgadas o coloides, y con frecuencia la espectroscopia de absorción UV-Vis se lleva a cabo dispersando la muestra en medios líquidos como el agua, etanol o metanol. Si el tamaño de partícula de la muestra no es lo suficientemente pequeño, ésta se precipita y el espectro de absorción es aún más difícil de interpretar.

### Reflectancia especular

El accesorio de reflectancia especular está diseñado para medir el espejo como la reflectancia de una superficie de la muestra a diferentes ángulos Fig.1.9. Reflectancia especular es útil en la caracterización de superficies tales como espejos o pinturas brillantes. Además, se puede utilizar para determinar el grado de pulido de una superficie óptica, o para medir el espesor de la película de revestimientos delgados.

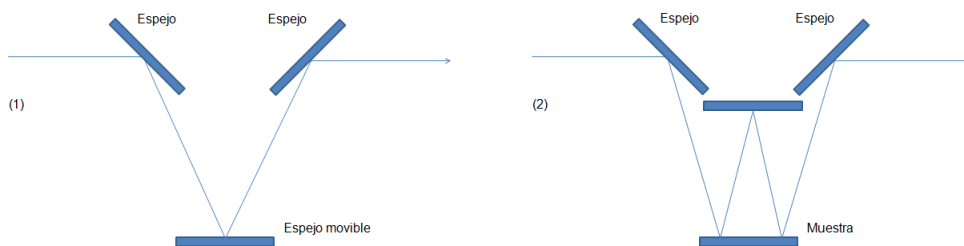


Figura 1.9: Esquema para medir la reflexión especular.

### Reflectancia difusa

En la espectroscopía UV-Vis, para medir reflectancia difusa implica numerosas interacciones con los átomos-luz de la muestra. Los espectros puede exhibir características asociadas con la transmisión y/o reflexión (interna o externa) de la radiación UV-Vis aplicaciones comunes incluyen la medición del color y el factor de protección solar. Sólidos

monolíticos pueden ser analizados a condición de que una sea una superficie plana, disponibles para recoger los espectros de reflectancia y que la muestra puede caber dentro de la cámara de análisis. En esta medición se realiza a diferencia de reflectancia especular con una esfera integración Fig.1.10.

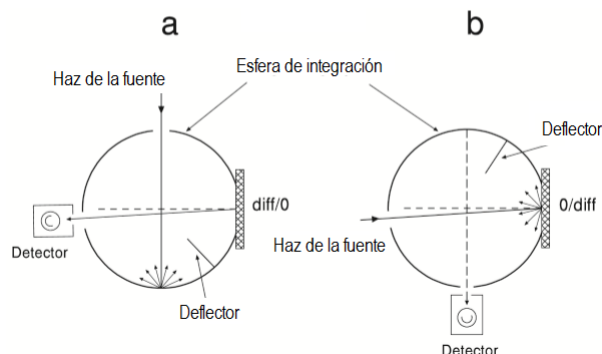


Figura 1.10: Diagrama esquemático que muestra a) el diff/0, y b) las 0/diff estándar que iluminan y visualización de geometrías en una esfera de integración.

### 1.10.3. Difracción de rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta (10-0.001 nm), se obtienen de varias formas, la más frecuente es donde un haz de electrones es emitido desde un filamento incandescente de wolframio (Cátodo), bombardeando una lámina metálica (ánodo), en la colisión, parte de la energía del haz de electrones se convierte en rayos X. Cuando los rayos son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen interferencias constructivas, entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, en acuerdo con la ley de Bragg Ec.2.1

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \tag{1.5}$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente de rayos X,  $\theta$  es el ángulo que forman el haz incidente con los planos cristalinos,  $n$  es un número entero y  $d_{hkl}$  es la distancia entre planos cristalinos Fig.1.11.

Los picos de difracción son resultados de la interferencia constructiva y esto genera

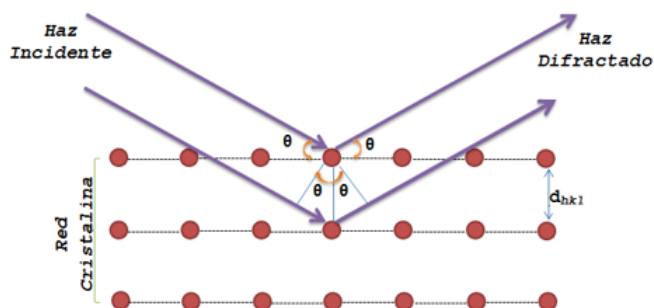


Figura 1.11: Difracción de rayos X por los planos atómicos.

bandas detectables a distintos ángulos de incidencia. Esta técnica es aplicable a sólidos que pueden estar presentes como un monocristal o como polvo cristalino; cuando se trata de éste último, debe estar presente en forma fina y homogénea, para ser analizado por el equipo de rayos X. Esta técnica permite la identificación de los distintos planos a partir de su difractograma por la posición de las líneas (en términos de  $2\theta$ ) y de sus intensidades relativas [31]. Para el análisis de difracción de rayos X de las muestras se utilizó un difractómetro modelo D8 Discover, utilizando la radiación  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Los difractogramas se registraron a temperatura ambiente, entre ángulos de  $10^\circ$  y  $70^\circ$  ( $2\theta$ ), contando con la base de datos PDF.

## Objetivo General

Estudiar las propiedades estructurales y ópticas en los ópalos del composito  $\text{SiO}_2$  - Co debido a las Nps de Co. Además de que los ópalos servirán como matriz para evitar la aglomeración de las Nps de Co.

## Objetivos específicos

- 1.- Obtener microesferas de  $\text{SiO}_2$  de un diámetro de 200 nm, por el método de Stober.
- 2.-Formar un ópalo de  $\text{SiO}_2$  sobre un sustrato de vidrio por el método de evaporación, para estudiar sus propiedades ópticas.
- 3.-Obtener las nanopartículas de Co de un diámetro entre 5 y 10 nm por el método solvotermal, debido a que a nivel nanométrico presentan el fenómeno de superparamagnetismo.
- 4.- Ocluir las Nps de Co en los ópalos de  $\text{SiO}_2$ , y determinar los cambios en las propiedades ópticas y estructurales debido al aumento de la concentración de las Nps de Co.

## Capítulo 2

# Desarrollo experimental

En este capítulo se describe la síntesis de las microesferas de  $\text{SiO}_2$ , síntesis de nanopartículas de Co y la metodología para la formación de ópalos de  $\text{SiO}_2$  depositados en un sustrato de vidrio, además con infiltraciones de Nps de Co, todos ellos realizados en este trabajo.

### 2.1. Síntesis de las microesferas de $\text{SiO}_2$

La síntesis de las microesferas de  $\text{SiO}_2$  se llevó a cabo de acuerdo al método propuesto por Santamaria et al. [26], el cual fue el siguiente: Para sintetizar microesferas con un diámetro aproximado de 200 nm, en un vaso precipitado de 100 ml se agregaron 27.1 ml de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , J.T. Baker, 29.6 %) y 52.1 ml de agua desionizada. En otro vaso de precipitado de 150 ml se agregaron 3.4 ml de Tetraetilortosilicato (TEOS,  $\text{Si}[(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ , Aldrich, 98 %) y 99.2 ml de etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , J.T. Baker, 99.95 %). Finalmente se mezclaron las dos soluciones, y se mantuvieron en vigorosa agitación durante 3.5 hrs; además se controló la temperatura (en baño maría) de  $30^\circ\text{C} \pm 1$ , como se observa en la Fig.2.1 Las reacciones que se llevan a cabo durante la síntesis son las de hidrolisis y condensación. Como se muestra en la Fig. 2.2



## 2.2. Síntesis de las Nps de Co.

La síntesis de las Nps de cobalto se llevó a cabo de acuerdo al método solvotermal, propuesto por M. Alagiri et al [27]. Para esto en un vaso de precipitado de 150 ml se agregó 0.3707 g de nitrato de cobalto ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  Alfa Aesar, 98 %) con 30 ml de metanol (J.T. Baker, 99.9 %); se agitó la solución durante 2 horas con una barra magnética (2 cm de largo). Posteriormente se calentó la solución a  $50^\circ C$  en constante agitación y se agregó 1.5 ml de hidrazina ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ , Sigma Aldrich, 65 %) gota a gota. Después se agregó 12.0 ml de Monoetanolamina (ETA) (J.T. Baker, 99 %), y se mantuvo en vigorosa agitación durante 2 hrs más. Finalmente, 28 ml de la solución obtenida se introdujo en una auto-clave, el cual consiste en un vaso de teflón, que se introdujo en un recipiente de acero inoxidable, Fig. 2.3. Este sistema se calentó en una mufla a  $120^\circ C$  durante 8 h.

De acuerdo con Zheng et al [32], el proceso de la reacción para la síntesis de las Nps de Co puede ser descrita por las Ecs. 2.1- 2.5.

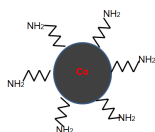
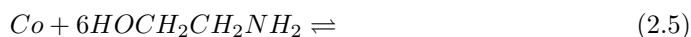
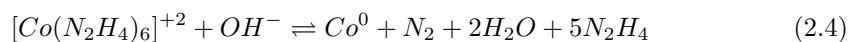
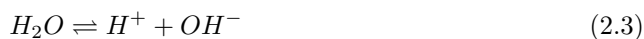
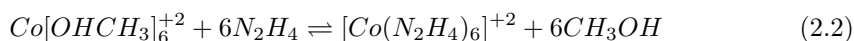




Figura 2.3: Auto clave para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de Co

En la Ec 2.1 se lleva a cabo la disolución de la sal de cobalto en metanol, y se formó un complejo de cobalto-metanol de color rojo claro  $Co[OHCH_3]_6^{+2}$ . Posteriormente, reacción 2.2, se sustituye el  $OHCH_3$  por la  $N_2H_4$ , formándose el complejo  $Co[N_2H_4]_6^{+2}$ , el cual es de color anaranjado claro. En la reacción 2.3 se propone la autoionización del agua la cual genera iones  $OH^-$  que reaccionan con el complejo cobalto-hidrazina y forma las Nps de cobalto (reacción 2.4).

Durante la formación de las Nps de Co se agregó la monoetanolamina (ETA) la cual funciona como un surfactante que evita la aglomeración de la Nps de Co (reacción 2.5) se propone que si el grupo amino  $-NH_2$  interacciona con el Co formando el sistema  $Co + 6HOCH_2CH_2NH_2$ .

### 2.3. Formación de películas de ópalos de $SiO_2$ en un sustrato de vidrio por el método de evaporación.

En el método de evaporación propuesto por Garrone et al [26] se realizó de la siguiente forma:

En primer lugar se lavaron los sustratos de vidrio con jabón por ambos, lados después se sumergieron en una solución piraña (ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno en una relación volumetrica de 5:1) en un vaso de precipitado durante 120 min. Por último se enjuagaron con agua desionizada varias veces y se secaron en una estufa a  $80^\circ C$  durante 5 min.

Por otro lado, las microesferas de  $\text{SiO}_2$  se lavaron tres veces con etanol de la siguiente forma: en tubos de ensayo se agregó la solución madre de microesferas de  $\text{SiO}_2$ , después se centrifugaron en una centrifuga (Unico, powerSpin™ vx) a una velocidad de 3400 rpm durante 60 min para que se precipitaran las microesferas; posteriormente se eliminó casi todo el solvente de la solución y se agregó 3 ml de etanol, después se dispersaron las microesferas en sonicador ultrasónico (Branson 1800) durante 90 min; este proceso se repitió tres veces. Finalmente las microesferas se secaron en una mufla durante 120 min a de  $90^\circ\text{C}$ .

## 2.4. Impregnación de las microesferas de $\text{SiO}_2$ en un sustrato de vidrio

De las microesferas de  $\text{SiO}_2$  secas, se pesó 0.1 g, y se dispersaron en 19 ml de metanol en un vaso de precipitado de 30 ml, posteriormente se sumergieron dos sustratos de vidrio en la solución y se colocaron en una mufla. La evaporación del solvente se llevó a cabo a  $60^\circ\text{C}$  durante 12 hrs. En la Fig. 2.4 se muestran las películas de  $\text{SiO}_2$  impregnadas en el sustrato de vidrio.



Figura 2.4: Fotografía de las películas de las microesferas de  $\text{SiO}_2$  de diámetro de 200 nm, soportadas sobre los sustratos de vidrio.

## 2.5. Inclusiones de las Nps de Co en ópalos de $\text{SiO}_2$

Las inclusiones de las Nps de Co en ópalos de  $\text{SiO}_2$  se realizó de la siguiente forma:

Se pesó 0.1 g microesferas de  $\text{SiO}_2$  en polvo, después se les agregó 15 ml de metanol y se colocaron en sonicador durante 90 min (se repitió este procedimiento 5 veces para obtener 5 soluciones).

Por otro lado, de la solución madre de NPs de Co se midió, con una pipeta, 5 porciones diferentes: la primera consistió de 0.1 ml de NPs de Co y se mezcló con 3.9 ml de metanol. La segunda consistió de 0.2 ml de NPs de Co y se mezcló con 3.8 ml de metanol, así sucesivamente hasta tener 5 soluciones diferentes como se muestra en la Tab. 2.1. En la Fig.2.6 a) se observa el cambio de color de las soluciones dependiendo de la concentración de las Nps de Co.



Figura 2.6: a) Soluciones de las Nps-Co disueltas en metanol b) soluciones del compuesto  $\text{SiO}_2$  - Co

Por último se mezclaron las soluciones, de microesferas de  $\text{SiO}_2$  con las Nps de Co, como se observa en la Fig.2.6 b) y se dispersaron durante 5 min en el sonicador.

Tabla 2.1: *Cantidades para hacerlas las inclusiones de NPs.-Co con microesferas de  $\text{SiO}_2$*

Muestra	NPs. de Co. [ml]	Metanol [ml]	Esferas de $\text{SiO}_2$ [ml]	Total [ml]
1	0.0	4.0	15.0	19.0
2	0.1	3.9	15.0	19.0
3	0.2	3.8	15.0	19.0
4	0.3	3.7	15.0	19.0
5	0.4	3.6	15.0	19.0
6	0.5	3.5	15.0	19.0

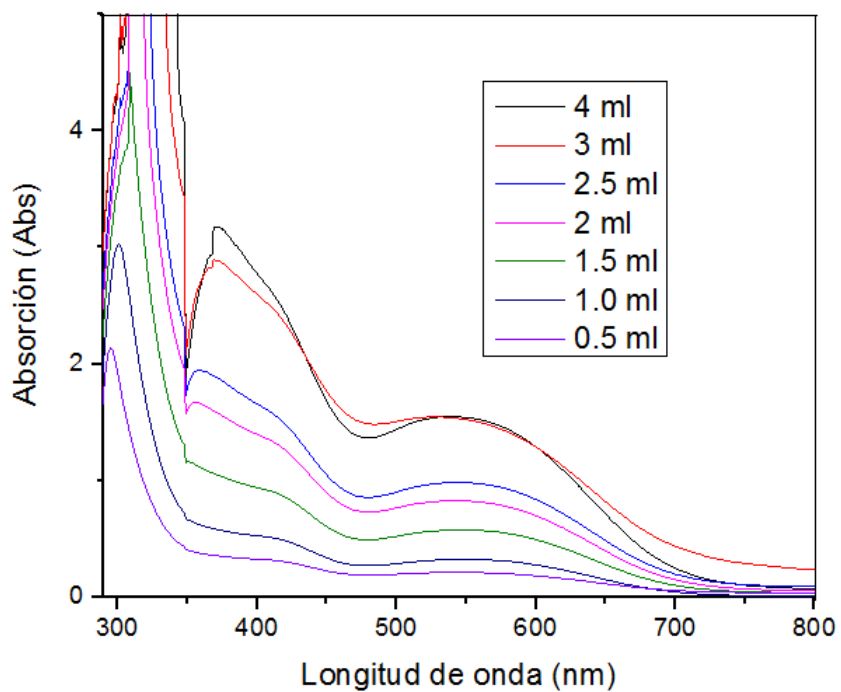


Figura 2.5: Espectros de absorción de las Nps de Co, en solución con diferentes concentraciones, disueltas en metanol.

Para formar las películas del compuesto se lavaron 10 sustratos de vidrio, como se describió en el punto 2.3 y se impregnó la solución que contiene las microesferas de  $\text{SiO}_2$  y las Nps de Co de acuerdo al procedimiento descrito para formar las películas de  $\text{SiO}_2$  (sección 2.4). En la Fig.2.7 se muestra las imágenes de las películas de los composites de  $\text{SiO}_2$  - Co con diferentes concentraciones de Nps de cobalto. Como se observa en la Fig. 2.6 la uniformidad de las películas disminuye a medida que aumenta la concentración de Nps de Co.

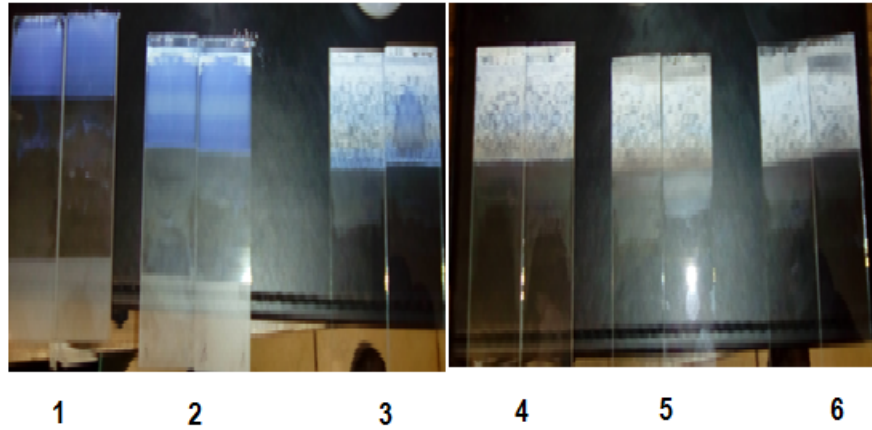


Figura 2.7: Imágenes de las películas de microesferas de  $SiO_2$  con inclusiones de NPs de Co depositadas en un sustrato de vidrio.

Un vez obtenidas todas las muestras, éstas se caracterizaron mediante Microscopia electrónica de barrido (SEM,—), Microscopia electrónica de barrido con emisión de campo (FE-SEM,—) difracción de rayos-X (D8 Discover, utilizando la radiación  $CuK\alpha$   $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ) y espectrofotometría UV-Vis (espectrofotómetro Varian Cary 5000) con accesorios de reflectancia especular y difusa.

## Capítulo 3

# Resultados y discusión

Las Nps de Co, los ópalos de  $\text{SiO}_2$  así como el sistema compuesto, el ópalo infiltrado con las NPs de Co, fueron caracterizadas por las técnicas mencionadas, y los resultados más relevantes son discutidos en este capítulo.

### 3.1. Análisis de SEM

La Fig. 3.1 muestra las imágenes típicas tomadas por SEM de los ópalos de  $\text{SiO}_2$ . Todas estas figuras corresponden a la familia de plano internos (111) con una esfera de diámetro promedio de 200 nm antes de la infiltración de las Nps.

Como puede observarse en las Figs. 3.1(a, b), la superficie es fracturada dejando varias placas de tamaños desde 10 hasta 100 micras de tamaño. Por otro lado, en la Fig. 3.1(c), existen vacancias que pueden deberse al proceso de crecimiento. En general, el espesor de la película no es uniforme a lo largo de la muestra entera, sin embargo, para un cristal fotónico este efecto tiene menor importancia ya que el comportamiento fotónico requiere de varios planos cristalinos, tal como pueden observarse desde los espectros de reflectancia.

De acuerdo con la tabla 2.1, las muestras infiltradas con la concentración más baja de Nps de Co corresponden a la muestra 2. La Fig. 3.2 es la imagen de SEM de esta muestra. Debido a la concentración tan baja de Nps de Co resulta difícil apreciarlas bajo

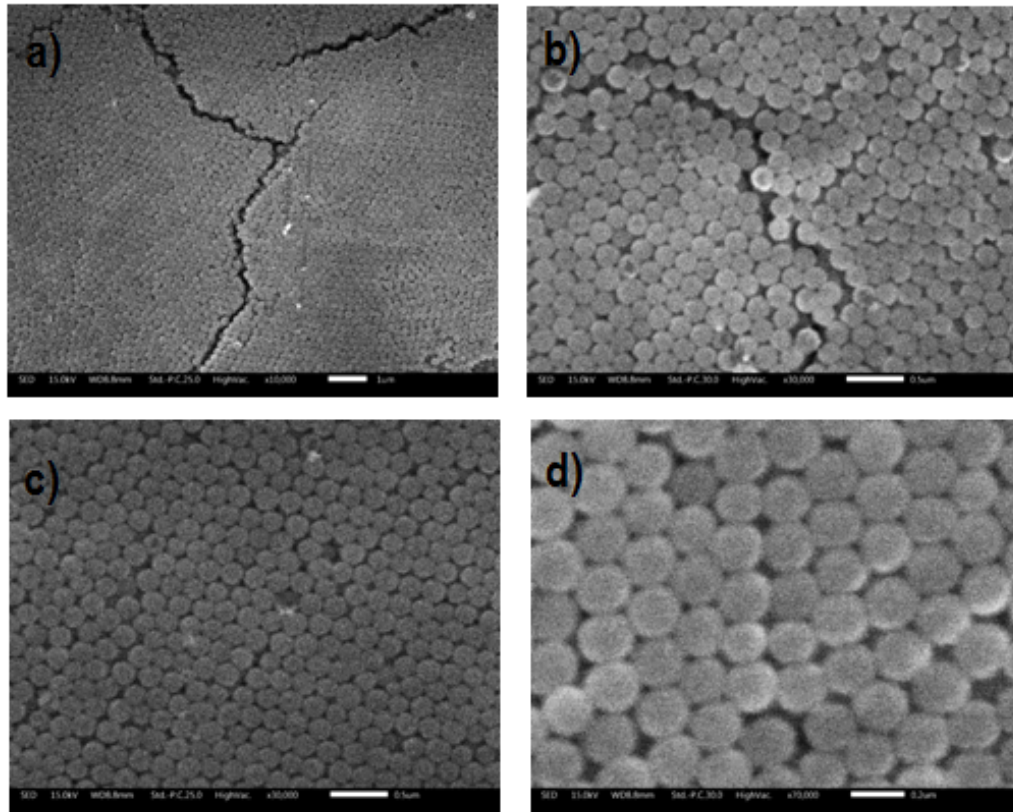


Figura 3.1: Imagen de SEM del ópalo de  $\text{SiO}_2$  (muestra 1). a)  $\times 10,000-1\mu\text{m}$ , b)  $\times 30,000-0.5\mu\text{m}$ , c)  $\times 30,000-0.5\mu\text{m}$  y d)  $\times 70,000-0.2\mu\text{m}$ .

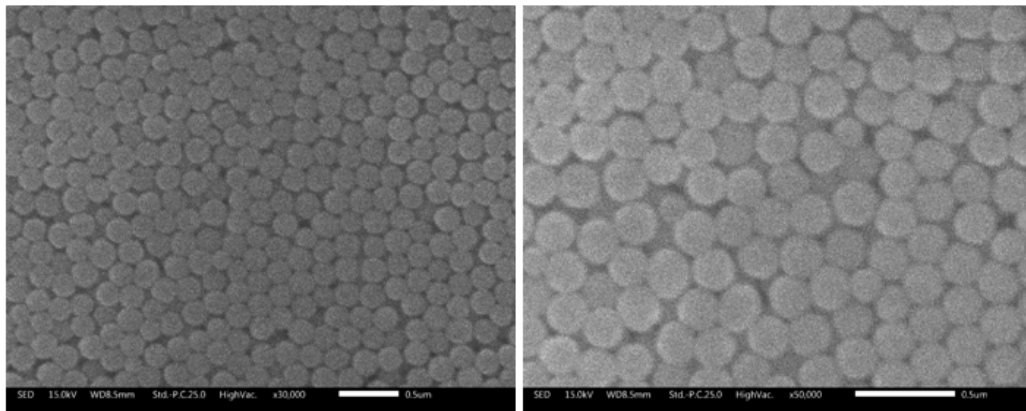


Figura 3.2: Imagen de SEM del ópalo de  $\text{SiO}_2 + \text{Co}$  (muestra 2). a)  $\times 30,000-0.5\mu\text{m}$  y b)  $\times 50,000-0.5\mu\text{m}$ .

técnica. Sin embargo, uno puede notar las capas de esferas de  $\text{SiO}_2$  la estructura comienza a desordenarse. Además conforme la concentración de Nps de Co aumenta, como el caso

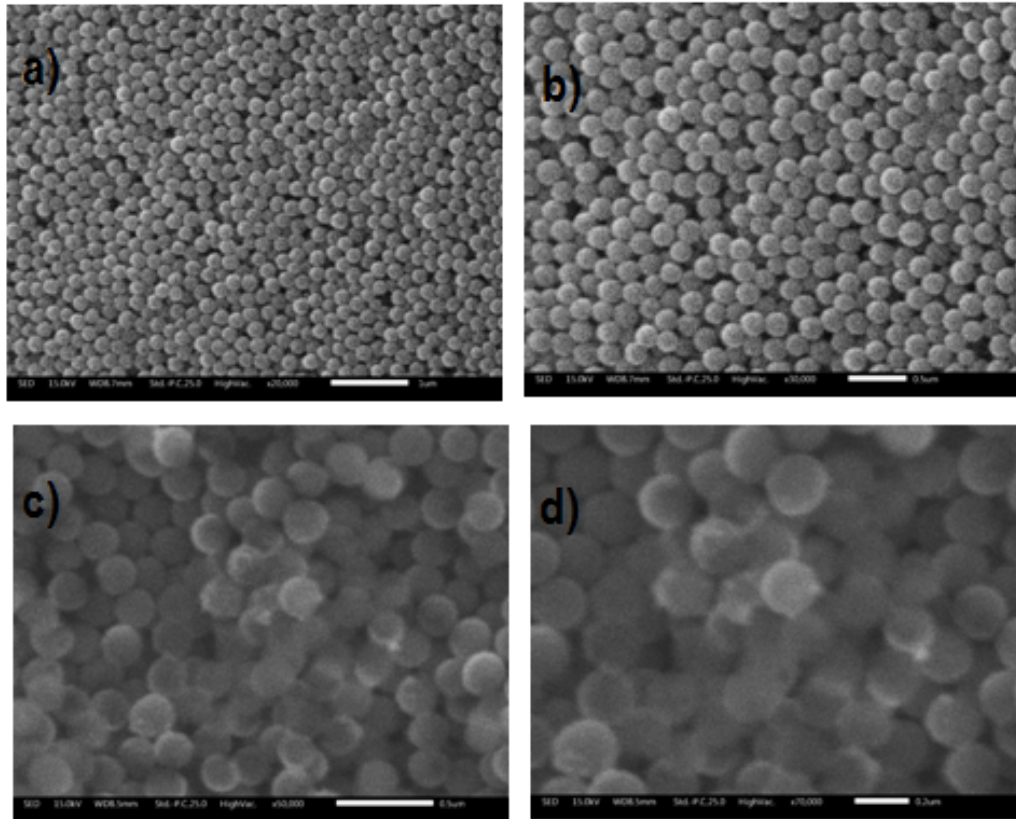


Figura 3.3: Imagen de SEM del ópalo de  $\text{SiO}_2$  (muestra 3). a)  $\times 20,000$ - $1\mu\text{m}$ , b)  $\times 30,000$ - $0.5\mu\text{m}$ , c)  $\times 50,000$ - $0.5\mu\text{m}$  y d)  $\times 70,000$ - $0.2\mu\text{m}$

de la muestra 3 (ver tabla 2.1), la estructura de ópalo se desordena en mayor grado tal como puede observarse en las imágenes de SEM de la Fig. 3.3. Aquí se pueden observar estructuras principalmente vítreas. En las Figs. 3.3(b y c) se pueden observar pequeñas inclusiones blancas que corresponden a las Nps de Co, pero de nueva cuenta, los tamaños son difíciles de calcular. Estas Nps de Co se encuentran rodeando, como impregnando, a las esferas de  $\text{SiO}_2$ . La interacción magnética entre las Nps provoca la deformación de la red, tal como puede observarse en las Figs. 3.3(c y d). De las observaciones obtenidas de la preparación de las muestras, se puede concluir que una contribución importante al resultado vítreo de las muestras es el tiempo y la temperatura de evaporación. La velocidad de las partículas, debida a la agitación térmica, debe ser mayor que la velocidad a la cual se van depositando ya que éstas deben rastrear distintas posiciones hasta encontrar la más favorable.

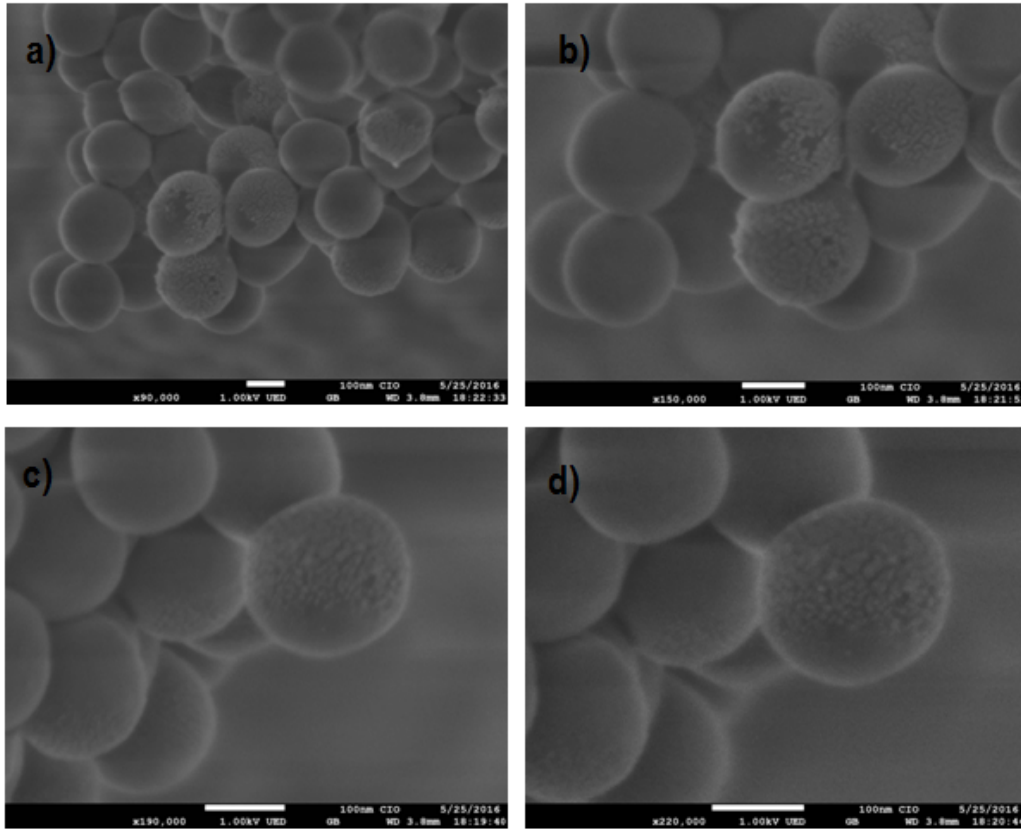


Figura 3.4: Imagen de FE-SEM del ópalo de  $\text{SiO}_2 + \text{Co}$  (muestra 3). a)  $\times 90,000$ -100nm, b)  $\times 150,000$ -100nm, c)  $\times 190,000$ -100nm y d)  $\times 220,000$ -100nm.

### 3.1.1. Imágenes de FE-SEM

En un intento por comprender la deformación de la red a las Nps de Co, no observadas en las muestras anteriores, se recurrió a la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM). La Fig. 3.5 muestra las imágenes de FE-SEM de la muestra 3. Como puede observarse que la Fig. 3.5 (a), la estructura FCC se pierde totalmente y puede deberse a la aglomeración de las Nps de Co. En las Figs. 3.5 (b), (c) y (d) puede observarse que las Nps de Co se adhieren a las microesferas de  $\text{SiO}_2$  debido a una fuerza eminentemente electrostática atractiva entre un átomo electronegativo y un átomo de hidrógeno unido covalentemente a otro átomo electronegativo (puente de hidrógeno). En general, las microesferas de  $\text{SiO}_2$  no están completamente recubiertas, esto puede deberse a que no hay suficientes Nps de Co para cubrir totalmente las microesferas de  $\text{SiO}_2$ , por lo que se observan microesferas completamente desnudas, es decir, sin Nps de Co. Sin

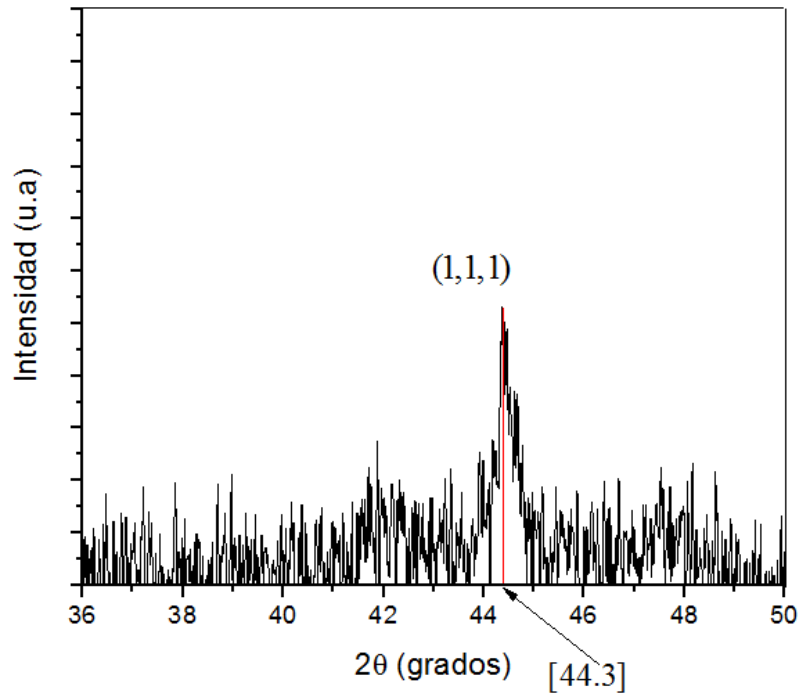


Figura 3.5: Patrón de difracción de rayos X de las Nps de Co.

embargo, con este método de infiltración de la Nps de Co, es posible lograr estructuras conocidas como “core-shell”, es decir, se pueden lograr microesferas de  $\text{SiO}_2$  totalmente recubiertas de Nps de Co. Estos nuevos compuestos son óptimos semiconductores [33] y también son usados en catálisis [34], etc.

### 3.2. Difracción de rayos X

En la Fig.3.5 muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) de las Nps de Co presentadas por la técnica descrita anteriormente. Dado que teníamos poca muestra de Nps de Co y que posiblemente la mayoría estaban orientadas en la dirección [111], la DRX mostró solamente un pico que corresponde al plano de difracción (111) de la estructura FCC del cobalto.

El tamaño promedio de los cristalitas fueron determinados desde la fórmula bien conocida de Debye-Scherrer [35];

$$D = K\lambda/\beta \cos \theta, \quad (3.1)$$

donde  $K= 0.89$  es la constante de Sherrer,  $\lambda = 1.5407 \text{ \AA}$  es la longitud de onda de los rayos-X (radiación  $\text{Cu F}\alpha_1$ ),  $\theta$  es el ángulo de difracción del pico y  $\beta$  representa la anchura a altura media de los picos medida en radianes. Se puede observar en la Fig. 3.5 que el pico (111) corresponde al ángulo  $2\theta = 44.3^\circ$  y pertenece al Co puro en estructura cristalina FCC. El diámetro promedio de los cristales de Co, estimado por la Ec.3.1, fue alrededor de 5 a 6 nm.

### 3.3. Espectros de reflexión y transmisión

Las propiedades fotónicas del ópalo de  $\text{SiO}_2$  infiltrado con Nps de Co, fueron estudiadas usando la reflexión especular, transmisión, y la reflexión difusa, en la región ultravioleta-visible (UV-Vis).

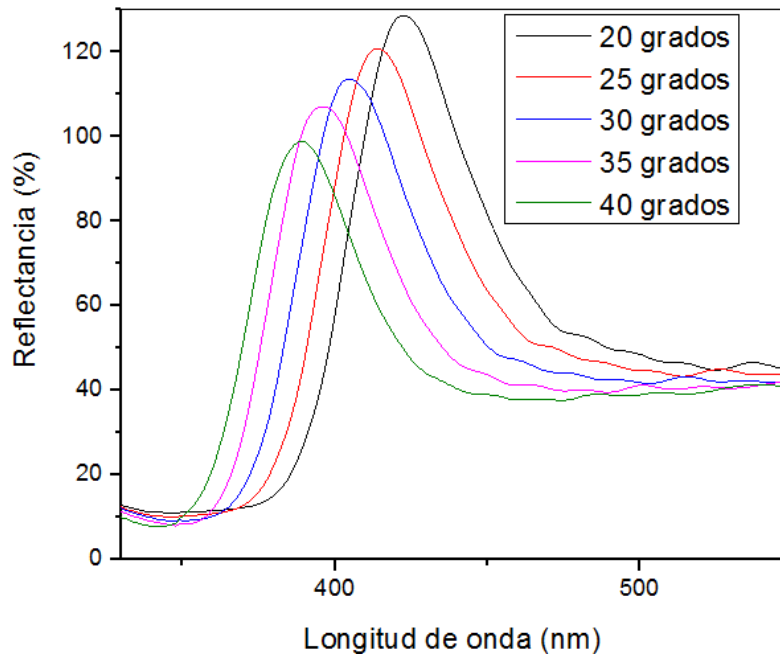


Figura 3.6: Gráfico de espectros de reflectancia especular para la muestra 1 (ópalo) variando el ángulo en un incremento de 5 grados

### 3.3.1. Reflectancia especular

La longitud de onda del máximo de difracción debido a los planos cristalinos en la dirección [111] de un estructura FCC, puede ser conocida a partir de la ley de Bragg- [26] [ver Apéndice 1]

$$\lambda_{s(111)} = 2 \cdot \sqrt{2/3}d \cdot \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \theta}, \quad (3.2)$$

donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia con respecto a la dirección [111],  $d$  es el diámetro de la esfera (200 nm),  $n_{eff}^2$  es el índice de refracción efectivo (Ec.3.3). En el caso del ópalo de  $\text{SiO}_2$ ,  $n_{eff}$  puede escribirse como

$$n_{eff} = \sqrt{n_{air}^2 \cdot (1 - f_{esf}) + n_{\text{SiO}_2}^2 \cdot f_{esf}}, \quad (3.3)$$

donde  $f_{esf} = 0.74$  es el factor de empaquetamiento máximo para una estructura FCC y  $n_{air} = 1$ . Considerando que  $n_{\text{SiO}_2} = 1.44$  [26], el índice de refracción efectivo  $n_{eff} = 1.34$ .

Para microesferas de  $\text{SiO}_2$  con diámetro aproximadamente de 200 nm, el pico de difracción de Bragg del ópalo se encuentra en el espectro visible, tal como lo muestra la Fig. 3.6. A medida que el ángulo de incidencia aumenta cada 5 grados, los picos se mueven al azul, tal como es de esperarse mediante la Ec. (3.2) y observado en la estructura de bandas para este cristal [36]. Los valores encontrados para la longitud de onda del pico como función del ángulo de incidencia, son presentados en la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Valores de los máximos del gráfico en la Fig. 3.1

Ángulo [grados]	Longitud de onda [nm]
20	423
25	415
30	406
35	397
40	391

La Fig. 3.7 se muestra la relación de  $\lambda_s$  en función de  $\sin^2 \theta$ . En esta figura los círculos abiertos son los datos experimentales y fueron tomados de la tabla. 3.1. El ajuste teórico es expresado por la línea obtenida por la Ec. 3.2. El mejor ajuste de los datos fue hecho, precisamente, con un medio efectivo  $n_{eff} = 1.34$ . Se puede notar que el ángulo de 40 grados se aleja para un mejor ajuste. Esto quizás se deba a que para ángulos mayores, la onda incidente ve otros planos de la estructura.

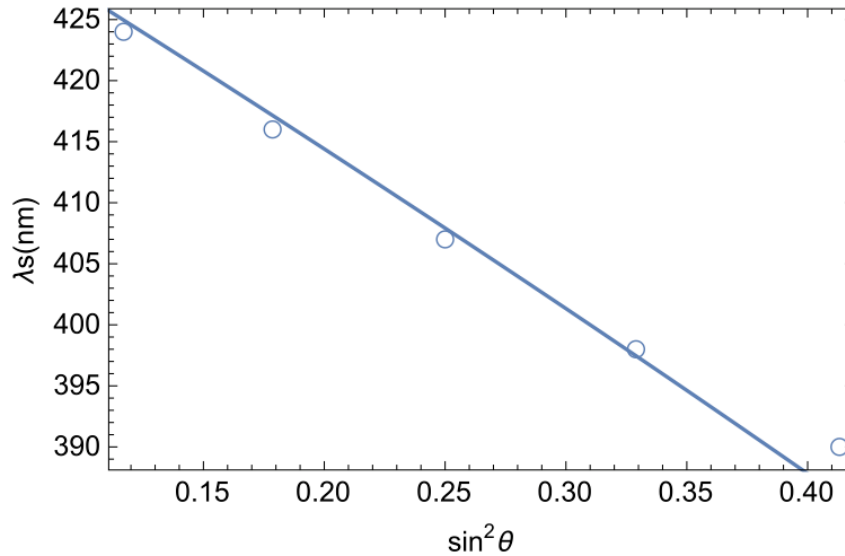


Figura 3.7: Gráfico de  $\sin^2 \theta$  vs  $\lambda_s$ , donde  $\lambda_s$  es la máxima reflectancia para la difracción de los planos (111) y  $\theta$  es el ángulo de incidencia con respecto a la superficie normal del plano (111). Se aplicó la ecuación (3.2) para realizar este gráfico. Ajuste teórico y datos experimentales (ópalo).

En el caso del ópalo infiltrado, con la concentración más baja de Nps de Co (muestra 2), se puede observar que el pico de Bragg se corre a longitudes de onda menores a medida que el ángulo aumenta justamente como en los casos anteriores, tal como lo muestra la Fig. 3.8 y correspondientes datos experimentales de la tabla 3.2. Se puede notar que los picos de Bragg, no están bien definidos. Eso está relacionado al hecho que el ópalo con infiltraciones bajas de Nps de Co, Fig. 3.2, ha comenzado a deformarse y perder su estructura FCC.

Tabla 3.2: Valores de los máximos del gráfico en la Fig. 3.8

Ángulo [grados]	Longitud de onda [nm]
20	462
25	453
30	440
35	424
40	418

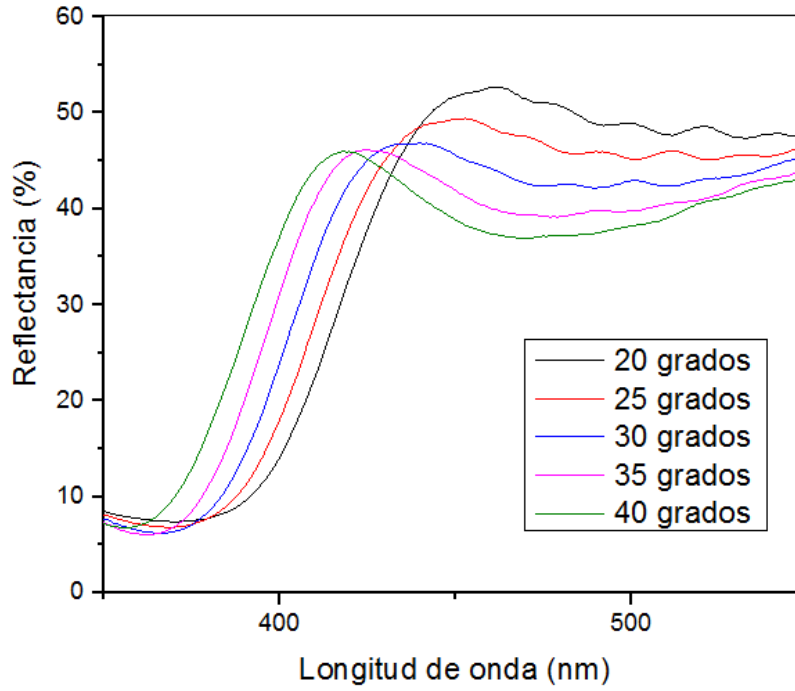


Figura 3.8: Gráfico de espectros de reflectancia especular para la muestra 2 variando el ángulo en un incremento de 5 grados

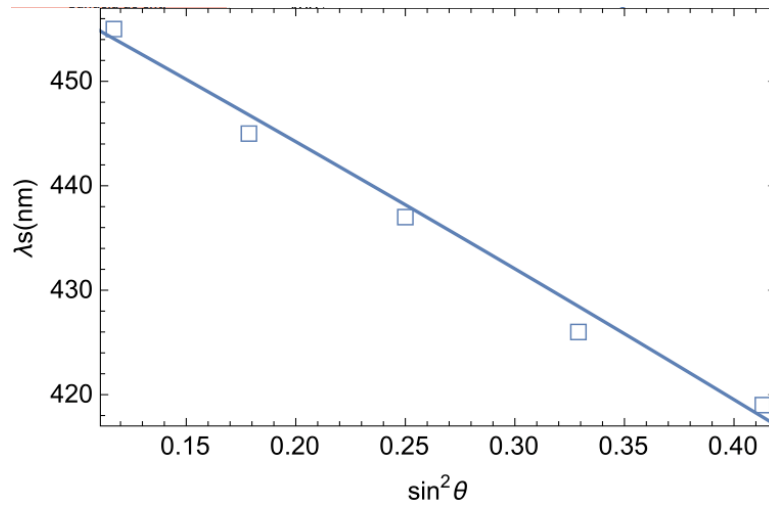


Figura 3.9: Gráfico de  $\sin^2 \theta$  vs  $\lambda_s$ , donde  $\lambda_s$  es la máxima reflectancia para la difracción de los planos (111) y  $\theta$  es el ángulo de incidencia con respecto a la superficie normal del plano (111). Se aplicó la ecuación (3.2) para realizar este gráfico. Ajuste teórico (muestra 2).

Al igual que que en el caso anterior del ópalo desnudo, en el gráfico de la Fig. 3.9 se muestra la dependencia de  $\lambda_{(111)}$  en función de  $\sin^2 \theta$  para la muestra 2. Los cuadros abiertos muestran los datos experimentales. Para este caso el índice efectivo tiene un valor de  $n_{eff} = 1,43$ . La consecuencia de la infiltración provoca un corrimiento en la longitud de onda. Esto puede explicarse si se considera la constante dieléctrica efectiva en la forma:

$$\langle \epsilon \rangle = f_{\epsilon_{SiO_2}} + f'_{\epsilon_{Co}} + f''_{\epsilon_{aire}}, \quad (3.4)$$

donde,  $f, f', f''$  son las fracciones de llenado del  $SiO_2$  en el ópalo, el Co y el aire en los huecos, respectivamente. Aquí se considera que  $f' + f'' = 0,26$ . De la Ec. 3.2 se observa que el incremento en la constante dieléctrica o del diámetro de la esfera, un incremento en la longitud de onda  $\lambda_{(111)}$  es esperado. En nuestro caso, el incremento ocurre por la infiltración de la Nps de Co, porque se ha mantenido fijo el tamaño de la esfera.

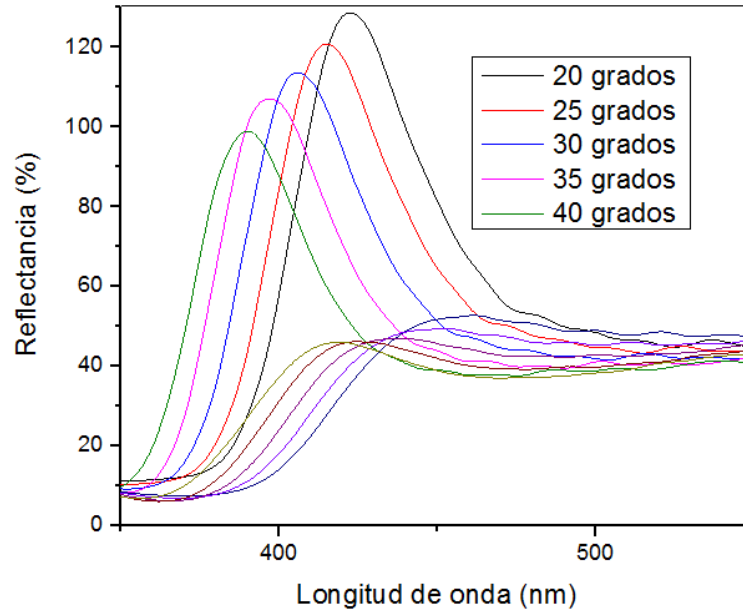


Figura 3.10: Gráfico de espectros de reflectancia especular para las muestras 1 y 2 variando el ángulo en un incremento de 5 grados.

En la Fig. 3.10 se comparan los espectros de las reflectancias para el ópalo con y sin infiltraciones de Nps de Co. Se puede observar la disminución del pico y además la evidencia ya presentada del corrimiento al rojo a medida que el ángulo de incidencia disminuye.

Dado que el contraste entre medios dieléctricos antes del proceso de infiltración,  $\epsilon_{SiO_2}/\epsilon_{aire}$ , y después de la infiltración  $\epsilon_{SiO_2}/\epsilon_{Co-aire}$ , ha disminuido, se espera que los anchos de los picos disminuyan con la infiltración. Sin embargo, lo que se puede observar desde la Fig. 3.10 es que esto no es así. Las imágenes de SEM han dado evidencia que el proceso de infiltración ha desordenado la estructura del ópalo, obteniendo una estructura principalmente vítrea.

### 3.3.2. Transmitancia

La Fig.3.11 muestra los espectros de transmisión normal para el ópalo sin infiltrar (línea roja) y para para el ópalo infiltrado con una baja concentración de Nps de Co, que hemos referido como la muestra 2 (línea negra). Es posible observar que antes del proceso de infiltración, el ópalo presenta un mínimo en 430 nm, relacionado con la brecha fotónica y que corresponde al pico de Bragg en los espectros de reflexión de la Fig. 3.6.

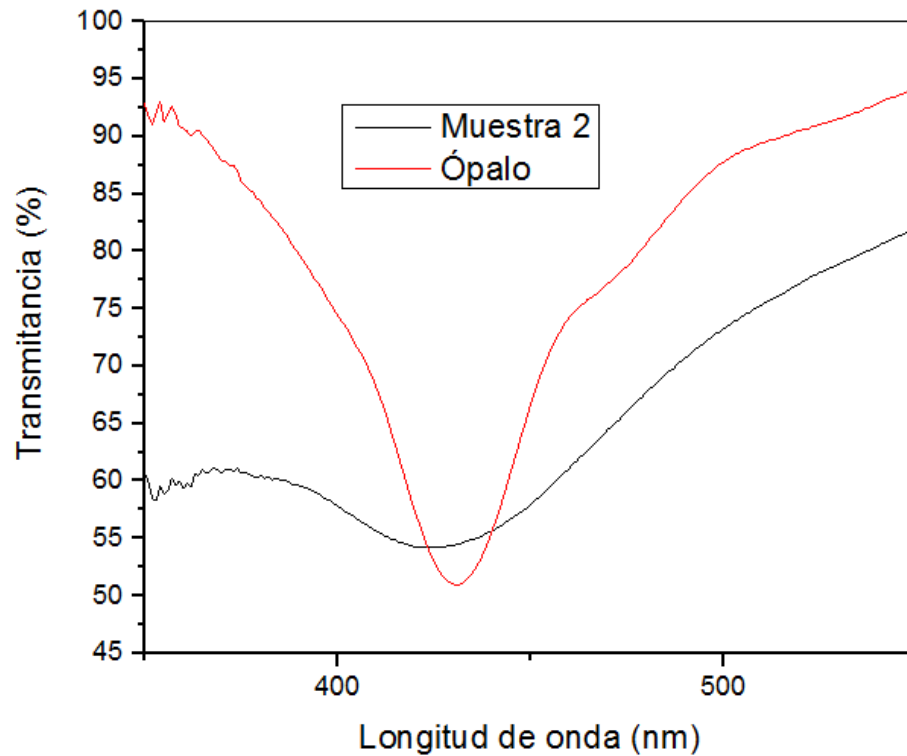


Figura 3.11: Gráfico de espectros de transmitancia de las muestras 1 y 2.

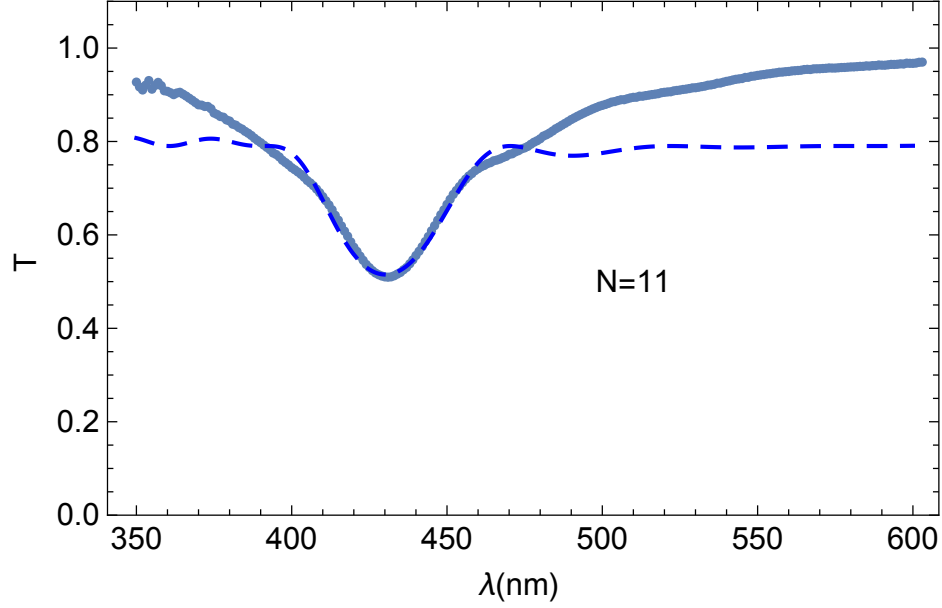


Figura 3.12: Comparación entre experimental y los espectros de transmisión. La línea gruesa pertenece a los datos experimentales y la línea delgada son la simulación de los espectros de transmisión.

Después de la infiltración, el mínimo sufre un ensanchamiento como antes hemos mencionado. Sin embargo, es posible observar que el valor de la transmitancia disminuye en el rango de longitudes de onda donde las Nps de Co absorben más eficientemente, correspondiente al rango de 300 – 450 nm en el espectro de absorción de Co mostrado en la Fig. 2.5.

El espectro de transmisión del ópalo desnudo puede ayudar a determinar el espesor de los mismos. Usando la aproximación de ondas escalares (Ver Apéndice 2), es posible escribir el coeficiente de transmisión normal  $t$  del ópalo como

$$t(\lambda) = \frac{2\beta_0 e^{-ik_1 N d_{111}} e^{i\Phi}}{(\beta_0 + \beta_1) \cos(kN d_{111}) - i(1 + \beta_0 \beta_1) \sin(kN d_{111})}, \quad (3.5)$$

donde  $N$  es el número de planos de la red en la dirección (111),  $d_{111}$  es la distancia entre planos adyacentes,  $\Phi = (k_1 - k_0)d_{111}/2$ ,  $k_0$  y  $k_1$  los vectores de onda de la radiación en espacio libre y sustrato, respectivamente.  $k$  es el vector de onda dentro del ópalo y

$$\beta_0 = \frac{k_0(1 - \Sigma)}{k(1 - \Sigma) + G\Sigma}. \quad (3.6)$$

El valor de  $\beta_1$  es lo mismo  $\beta_0$  excepto que en el numerador se reemplaza  $k_0$  por  $k_1$ . En La Fig. 3.12 se comparan los espectros de transmitancia obtenidos de manera experimental y teórico, para el ópalo sin infiltraciones (muestra 1). Fue posible determinar que el número que mejor ajuste de la transmitancia corresponde al ópalo formado por  $N= 11$  capas de esferas de  $\text{SiO}_2$  [37]. De esta manera el espesor del ópalo es aproximadamente un poco más de  $2 \mu\text{m}$ . Esto indica que si se controla el tiempo de agregación de las capas de microsferas, también es posible controlar el espesor de las películas de ópalo.

### 3.3.3. Reflectancia difusa

La Fig. 3.13 muestra los espectros de la reflectancia difusa para las muestras 1 y 2, correspondientes a la estructura del ópalo de  $\text{SiO}_2$  y al ópalo infiltrado con la más baja concentración de Nps de Co, respectivamente. Se puede observar que hay un máximo por cada muestra. Estos máximos son resultados de los pseudogap que presentan las muestras y están en total acuerdo al espectro de reflectancia mostrado en la Fig. 3.10. Dichos máximos se encuentra en 407 y 424 nm para las muestras 1 y 2, respectivamente.

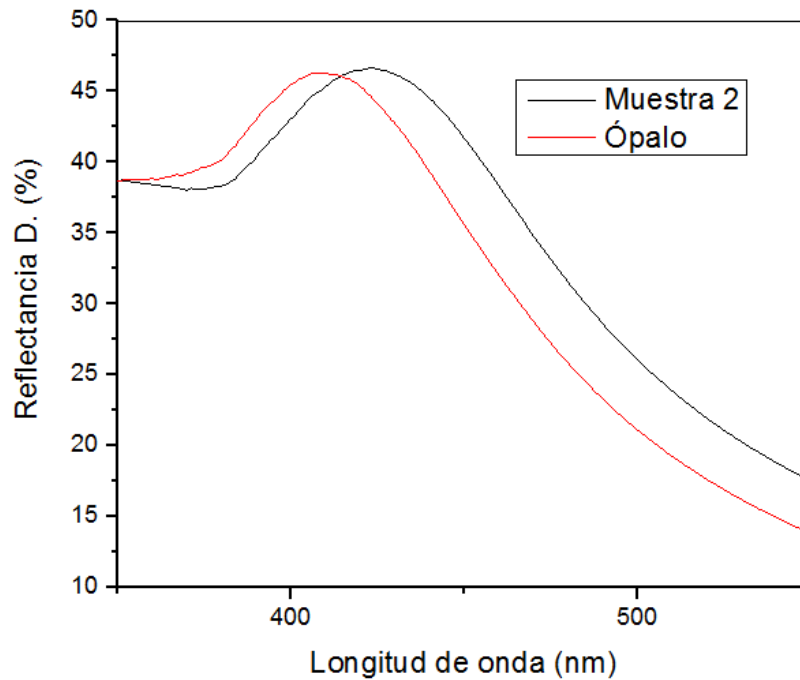


Figura 3.13: Gráfico de espectros de reflectancia difusa para las muestras 1 y 2.

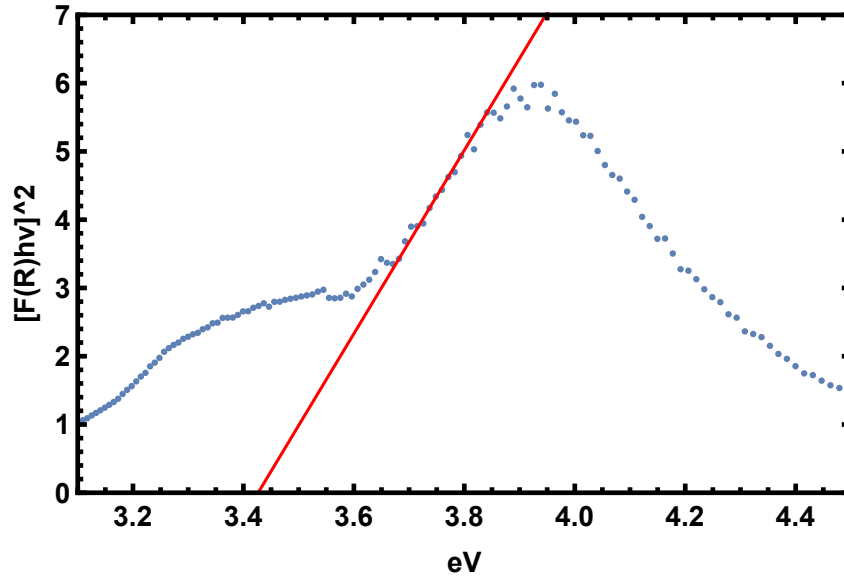


Figura 3.14: Gráfico de  $[F(R)h\nu]^2$  vs  $h\nu$  de la muestra 1. La transición banda a banda está indicada por la intersección de la pendiente lineal con eje  $[F(R)h\nu]^2 = 0$ .

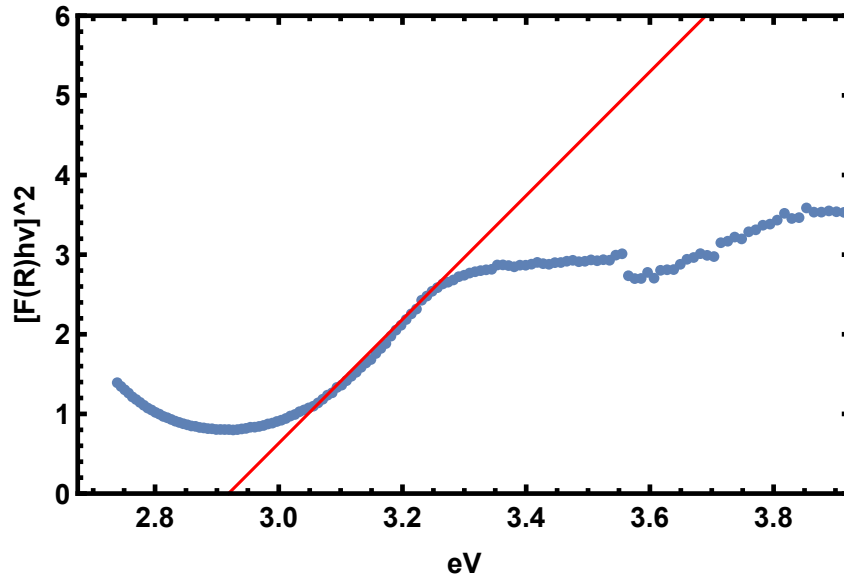


Figura 3.15: Gráfico de  $[F(R)h\nu]^2$  vs  $h\nu$  de la muestra 2. La transición banda a banda está indicada por la intersección de la pendiente lineal con eje  $[F(R)h\nu]^2 = 0$ .

De acuerdo a la teoría establecida por Kubelka-Munk [38], la brecha de energía óptica ( $E_g$ ) puede ser calculada usando los datos de reflectancia difusa. La función de Kubelka-Munk  $F(R)$ , está directamente relacionada con el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y su mag-

nitud es calculada a través de la siguiente ecuación

$$F(R) = \alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R}, \quad (3.7)$$

donde  $R$  es la reflectancia difusa. Al graficar la función de Tauc  $[F(R)h\nu]^2$  como función de la energía del fotón  $h\nu$ , el lugar de la intercepción del ajuste lineal extrapolado de los datos experimentales, da el valor de la brecha directa  $Eg$ . Los gráficos de Tauc para el ópalo (muestra 1) y para el ópalo infiltrado con las Nps de Co son mostradas en las Fig. 3.14 y Fig. 3.15, respectivamente. Los valores  $Eg$  pertenecientes a cada muestra fueron calculados de la misma manera. Para el ópalo de  $\text{SiO}_2$  se tiene un  $Eg$  directo de 3.38 eV y para el sistema compuesto se tiene  $Eg$  directo de 2.92 eV. Las Np de Co que pueden incrementar el espacio en energía entre los estados de conducción del  $\text{SiO}_2$ , conduciendo a la cuantización de niveles de energía que causan la absorción en el espectro visible. Esto indica que el sistema compuesto, gracias a la infiltración de Nps de Co, modifica su espectro de transiciones y puede mejorar las propiedades semiconductoras en el espectro visible.

# Conclusiones

Esta tesis tiene su interés en la posibilidad de estudiar la manipulación de la luz, a través de los cristales fotónicos de  $\text{SiO}_2$  con infiltraciones de Nps de Co. En particular, se analizaron las propiedades ópticas del sistema compuesto  $\text{SiO}_2$ -Co, a través de la caracterización de las muestras, por imágenes de SEM y FE-SEM, difracción de rayos X, espectros de reflexión (especular, difusa) y transmisión.

Las principales conclusiones encontradas de estos análisis son:

- Se logró una estructura de ópalo  $\text{SiO}_2$  por el método de evaporación. Mediante imágenes de SEM se determinó que las microesferas tienen diámetros de 200 nm.
- Nps esféricas de Co fueron sintetizadas por el método solvotermal. Mediante FE-SEM sus tamaños fueron determinados entre 5 a 10 nm.
- También se observó impregnación de Nps de Co sobre microesferas de  $\text{SiO}_2$ , formando un sistema tipo core-shell a una concentración media. Sin embargo, la estructura del ópalo formado por planos de microesferas de  $\text{SiO}_2$ , no logra mantenerse.
- Las Nps de Co modifican las propiedades ópticas del ópalo. Para un ángulo de incidencia fijo, el pico de Bragg se mueve a longitudes de onda más grandes una vez que las Nps son infiltradas. Por otro lado, la intensidad del pico se ve disminuido por efectos del desorden inducido.
- Mediante la comparación de la transmitancia teórica y experimental, se determinó que 11 capas de microesferas de  $\text{SiO}_2$  fueron depositadas para la formación de ópalo analizado. El espectro de transmitancia teórica fue obtenido por el método de aproximación de ondas planas.

- A través de la teoría de Kubelka-Munk, se determinó que la infiltración de Nps de Co modifica la brecha de energía directa del ópalo de SiO<sub>2</sub>, haciendo que el sistema compuesto presente mejores propiedades semiconductoras.

# Apéndice A

## Ley de Bragg

La longitud de onda del máximo de difracción debido a los planos cristalinos de un estructura FCC, como la estructura de los ópalos, puede ser conocida a partir de la ley de Bragg y la ley de Snell. La figura A.1 considera la refracción del haz incidente al penetrar en la estructura, pasando del ángulo de propagación  $\theta$  a  $\theta'$ . Los haces de luz dispersados estarán completamente en fase cuando su diferencia de camino óptico conduzca a

$$\lambda_{c(hkl)} = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sqrt{\langle \epsilon \rangle - \sin^2 \theta}, \quad (\text{A.1})$$

en donde  $\lambda_{c(hkl)}$  es la longitud de onda del máximo de difracción proveniente de los planos cristalinos cuyos índices de Miller son  $(hkl)$ ,  $d_{hkl}$  es la distancia entre esos planos en una estructura cúbica,  $\theta$  el ángulo externo de incidencia con respecto a los planos identificados por  $(hkl)$  y  $\langle \epsilon \rangle$  la constante dieléctrica promedio misma que se aproxima por

$$\langle \epsilon \rangle = \sum_i f_i \cdot \epsilon_i. \quad (\text{A.2})$$

Este valor promedio toma en cuenta el valor de la constante dieléctrica de cada componente  $i$  del sistema con su correspondiente factor de llenado  $f_i$ , que se define como el cociente entre el volumen ocupado por la componente  $i$  y el volumen total de la estructura  $\sum_i f_i = 1$ . Se define la distancia entre planos cristalinos  $d_{hkl}$  en función del diámetro de esfera  $\phi$

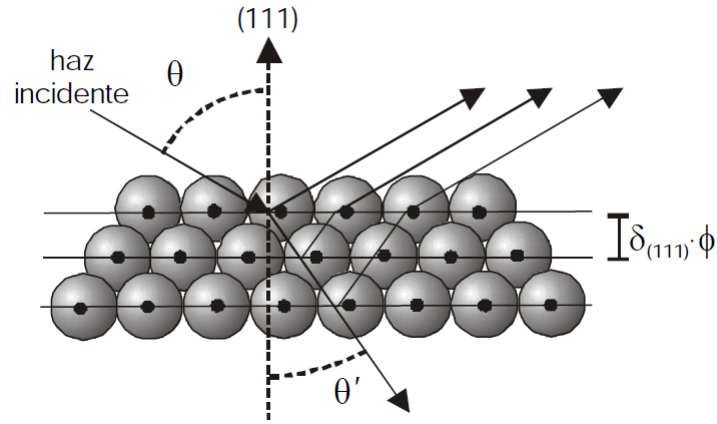


Figura A.1: Esquema de una vista lateral del apilado FCC de esferas. La superficie externa del ópalo, de tipo (111), se extiende en la dirección perpendicular a la página. Las líneas rectas paralelas representan a los planos (111), cuya distancia interplanar es  $d_{111} = \delta_{111} \cdot \phi$

introduciendo una constante de proporcionalidad  $\delta_{(hkl)}$

$$d_{hkl} = \delta_{(hkl)} \cdot \phi. \quad (\text{A.3})$$

Sustituyendo A.3 en A.1, se obtiene :

$$\lambda_{c(hkl)} = 2 \cdot \delta_{(hkl)} \cdot \phi \sqrt{\langle \epsilon \rangle - \sin^2 \theta} \quad (\text{A.4})$$

Al utilizar la aproximación A.4 se supone que la difracción observada es el resultado de la dispersión coherente provocada por centros puntuales situados en las posiciones de red de las esferas. El ópalo se representa, por tanto, como un medio homogéneo de constante dieléctrica promedio  $\langle \epsilon \rangle$  el cual se impone la existencia de difracción similar a la que tiene lugar para rayos X en redes atómicas.

## Apéndice B

# Aproximación de ondas escalares

En un cristal periódico, considerado como material sin pérdida y en donde la constante dieléctrica es dependiente de la posición  $\epsilon(\vec{r})$ , partiendo de la ecuación de onda derivada de las ecuaciones de Maxwell

$$\nabla^2 E(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{B.1})$$

Una solución está dada por  $E(\vec{r}, t) = E(\vec{r})e^{i\omega t}$ , donde  $E(\vec{r}) = a(\vec{r})e^{i\phi(\vec{r})}$  sustituyendo en la Ec. B.1 obtenemos la ecuación de Helmholtz, en nuestro caso se obtuvo

$$-\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}) - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon'(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) = \epsilon_0 \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\vec{r}), \quad (\text{B.2})$$

donde la constante dieléctrica es separada en dos partes:

$$\epsilon(\vec{r}) = \epsilon'(\vec{r}) + \epsilon_0, \quad (\text{B.3})$$

$\epsilon_0$  es la promedio y  $\epsilon'$  es la parte periódica de la constante dieléctrica. La constante dieléctrica promedio puede escribirse como

$$\epsilon_0 = f\epsilon_s + (1 - f)\epsilon_b = [(\epsilon_c - 1)f + 1]\epsilon_b, \quad (\text{B.4})$$

donde  $f$  es la fracción de volumen de las esferas dieléctricas en el cristal,  $\epsilon_s$  es la constante dieléctrica de las microesferas y  $\epsilon_b$  la del espacio intersticial,  $\epsilon_c = \epsilon_s/\epsilon_b$  es el contraste dieléctrico. La fracción de volumen para un cristal FCC está dado por

$$f = 4 \frac{(4/3)\pi R_s^3}{a^3}, \quad (\text{B.5})$$

donde  $a$  es la constante de red, y  $R_s$  donde es el radio del átomo. La parte periódica de la constante dieléctrica del cristal fotonico,  $\epsilon'(\vec{r})$ , puede ser representada por la siguiente ecuación

$$\epsilon'(\vec{r}) = (\epsilon_c - 1)\epsilon_b \sum_R \theta(R_s - |\vec{r} - \vec{R}|), \quad (\text{B.6})$$

donde  $\theta(x)$  es la función escalón unitaria, donde  $\theta(x) = 1$  para  $x \geq 0$  y cero en otro caso; la sumatoria es sobre todas las esferas dieléctricas centradas en  $R$  con radio  $R_s$ . Además,  $\epsilon'(\vec{r})$  puede ser expresada en la forma usual como

$$\epsilon'(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (\text{B.7})$$

donde  $\vec{G}$  es el vector de la red recíproca. Entonces los coeficientes de Fourier  $U_{\vec{G}}$  están dados por

$$U_{\vec{G}} = \frac{1}{\Omega} \int (\epsilon_c - 1)\epsilon_b \sum_R \theta(R_s - |\vec{r} - \vec{R}|) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} d^3r, \quad (\text{B.8})$$

donde  $\Omega$  es el volumen de la celda unitaria primitiva del cristal. De la Ec.B.8, los coeficientes de Fourier para una red FCC con átomos esféricos son

$$U_{\vec{G}} = -\frac{16\pi}{(aG)^3} (\epsilon_c - 1)\epsilon_b [\text{sen}(GR_s) - GR_s \cos(GR_s)]. \quad (\text{B.9})$$

Para simplificar la descripción de la propagación es la estructura periódica, dos suposiciones básicas son hechas dentro de la aproximación de ondas escalares. La primera consiste

en que el campo eléctrico  $\vec{E}(\vec{r})$  se considera un cantidad escalar más bien que una cantidad vectorial. Se expande en función de esta manera en vectores de Bloch

$$E(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (\text{B.10})$$

donde  $\sum_k$  es sumado sobre la primera zona de Brillouin. Si se substituyen las Ecs. B.7 y B.10 en la Ec. B.2 se obtiene

$$[(\vec{k} - \vec{G})^2 - (\frac{\omega}{c})^2 \epsilon_0] C_{\vec{k}-\vec{G}} = (\frac{\omega}{c})^2 U_{\vec{G}} C_{\vec{k}}, \quad (\text{B.11})$$

La segunda suposición consiste en que las condiciones del experimento favorecen fuertemente la dispersión de un conjunto de planos [111] y que los efectos de los otros planos pueden ser despreciables. Esto se puede justificar notando que la probabilidad de dispersión está determinada por los coeficientes de Fourier de  $U_{\vec{G}}$ , los cuales decrecen con el incremento del  $|G_{\vec{G}}|$ . Así, únicamente los valores más pequeños de los vectores de la red recíproca contribuyen fuertemente para la incidencia a  $90^\circ$ . La onda entrante se propaga normal a los planos (111). Entonces, es necesario considerar la difracción desde estos planos. En el sistema de ecuaciones, solo se necesitan mantener los términos

$$\vec{G} = 0 \text{ y } \vec{G} = |G_L| = \left[ \frac{2\pi}{d_{111}} \right]. \quad (\text{B.12})$$

Esto reduce la Ec. B.11, dando como resultado el par de ecuaciones acopladas

$$[k^2 - (\frac{\omega}{c})^2 \epsilon_0] C_k - (\frac{\omega}{c})^2 U_G C_{k-G} = 0, \quad (\text{B.13})$$

$$- (\frac{\omega}{c})^2 U_G C_k + [(k - G)^2 - (\frac{\omega}{c})^2 \epsilon_0] C_{k-G} = 0. \quad (\text{B.14})$$

De las dos ecuaciones anteriores, el cociente  $C_{k-G}/C_k$  puede escribirse como

$$\frac{C_{k-G}}{C_k} = \sum = \frac{k^2 - (\frac{\omega}{c})^2 \epsilon_0}{(\frac{\omega}{c})^2 U_G} = \frac{k^2 - k_0^2 \epsilon_0}{U_G k_0^2}, \quad (\text{B.15})$$

donde  $k_0 = \omega/c$ . Al resolver para  $k$  de las Ecs. B.13 y B.14 se obtiene la relación

$$\left(k^2 - \varepsilon_0 \frac{\omega^2}{c^2}\right) C_k = \frac{\omega^2}{c^2} U_G \left[ \frac{\frac{\omega^2}{c^2} U_G}{(k - G)^2 - \varepsilon_0 \frac{\omega^2}{c^2}} \right] C_k \quad (\text{B.16})$$

si definimos  $x^2 = \varepsilon_0 \frac{\omega^2}{c^2}$  se tiene

$$(k^2 - x^2) \left[ (k - G)^2 - \varepsilon_0 \frac{\omega^2}{c^2} \right] = \frac{x^4 U_G^2}{\varepsilon_0^2} \quad (\text{B.17})$$

desarrollando para  $k(\omega)$

$$\left\{ \begin{array}{l} (k^2 - x^2) [(k - G)^2 - x^2] = \frac{x^4 U_G^2}{\varepsilon_0^2} \\ Si A = \frac{U_G x^2}{\varepsilon_0} \\ k^4 - 2k^2 x^2 - 2k^2 G(k - \frac{G}{2}) + 2x^2 Gk = A^2 + x^2 G - x^4 \\ (k^2 - kG)^2 - 2(k^2 - kG)x^2 = A^2 + x^2 G - x^4 \\ [(k^2 - kG) - x^2]^2 - x^4 = A^2 + x^2 G - x^4 \end{array} \right.$$

sacando la raíz cuadrada para  $k$  se llega a

$$(k^2 - k \cdot G) - x^2 = \pm \sqrt{A^2 + x^2 G^2} \longrightarrow A = \frac{U_G x^2}{\varepsilon_0} \quad (\text{B.18})$$

completando el binomio al cuadrado perfecto se tiene

$$\left(k - \frac{G}{2}\right)^2 - \left(\frac{G}{2}\right)^2 - x^2 = \pm \sqrt{A^2 + x^2 G^2} \quad (\text{B.19})$$

por último se llega a la relación de dispersión de  $k$  en función de  $\omega$

$$k = \frac{G}{2} \pm \sqrt{F(\omega)}, \quad (\text{B.20})$$

en donde  $F(\omega)$  está dado por

$$F(\omega) = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon_0 + \left(\frac{G}{2}\right)^2 \pm \sqrt{U_G^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon_0 G^2}. \quad (\text{B.21})$$

$F(\omega) > 0$  corresponde a modos bandas, es decir, modos que se pueden propagar por

el cristal y para los cuales  $k$  es real.  $F(\omega) < 0$  corresponde a modos “gap”, en los cuales  $k = G/2 \pm iq$  es compleja y donde  $q = \sqrt{|F(\omega)|}$ .

Ahora, se introduce una variable de longitud de onda adimensional que está definida por

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\lambda_b} - 1. \quad (\text{B.22})$$

donde  $\lambda_b = 2d_{111}\sqrt{\varepsilon_0} = 2\frac{(2\pi)}{G}\sqrt{\varepsilon_0} = \frac{4\pi\sqrt{\varepsilon_0}}{G}$  es la longitud de onda de Bragg en incidencia normal.  $G = \frac{2\pi}{d_{111}}$  por lo que sustituyendo en la Ec. B.22 se obtiene

$$G = (\Lambda + 1)2k_0\sqrt{\varepsilon_0}, \quad (\text{B.23})$$

donde  $k_0 = 2\pi/\lambda = \omega/c$ . Por último si se sustituye esta expresión en la Ec.B.20, es posible obtener el vector de onda de luz dentro de la estructura fotónica

$$k = k_0\sqrt{\varepsilon_0} \left[ \Lambda + 1 \pm \sqrt{(\Lambda + 1)^2 + 1 - \sqrt{4(\Lambda + 1)^2 + \frac{U_G^2}{\varepsilon_0}}} \right]. \quad (\text{B.24})$$

Este es el resultado más importante en la aproximación de onda escalar.

Para finalizar, la constante dieléctrica promedio  $\varepsilon_0$  puede definirse como

$$\varepsilon_0 = \phi\varepsilon_s + (1 - \phi)\varepsilon_b, \quad (\text{B.25})$$

donde  $\phi$  es el factor de empaquetamiento máximo ocupado por las esferas en el caso de una estructura FCC,  $\phi = \pi\sqrt{2}/6 \approx 0.74$ . La constante dieléctrica de los huecos, considerado llenos de aire es  $\varepsilon_b$ .

Para determinar los límites de de la validez de la aproximación de ondas escalares, es necesario calcular el espectro de transmisión y poder compararlo a los datos experimentales. Para el caso en consideración, una mejor aproximación se establece cuando en las condiciones de frontera, el campo eléctrico y su primera derivada son continuas. Sin pérdida de generalidad, se puede tratar el campo eléctrico como un escalar en el caso de

incidencia normal. Entonces, el campo puede ser escrito

$$E(x) = \begin{cases} e^{ik_0x} + r \cdot e^{-ik_0x} (\text{incidente}) \\ C_1(e^{ikx} + \Sigma \cdot e^{i(k-G)x}) + C_2(e^{-ikx} + \Sigma \cdot e^{-i(k-G)x}) (\text{interno}) \\ t \cdot e^{ik_0x} (\text{transmitido}) \end{cases}$$

donde en la primera parte se ve como una onda incidente más una reflejada, dentro del material de igual forma pero multiplicada por unos coeficientes que dependen del material y por último una onda transmitida. Aplicando las condiciones de que ambos  $E(x)$  y  $dE/dx$  deben de ser continuas en las fronteras,  $x_1 = 0$  y  $x_2 = Nd_{111}$ , donde en  $x_1$  es al inicio del material y  $x_2$  es al final del material.

Aplicando la continuidad de  $E(x)$  y  $dE/dx$  en  $x_1$  y  $x_2$ , se tiene

$$x(0) = \begin{cases} 1 + r = C_1(1 + \Sigma) + C_2(1 + \Sigma) \\ ik_0(1 - r) = C_1[ik + i(k - G)\Sigma] + C_2[-ik - i(k - G)\Sigma] \end{cases}$$

haciendo un poco de álgebra llegamos a

$$1 = c_1 \left\{ (1 + \Sigma) \left( \frac{k_0 + k}{2k_0} \right) - \frac{\Sigma G}{2k_0} \right\} + c_2 \left\{ (1 + \Sigma) \left( \frac{k_0 - k}{2k_0} \right) + \frac{\Sigma G}{2k_0} \right\} \quad (\text{B.26})$$

ahora se evaluó en  $x_2$

$$x(Nd_{111}) = \begin{cases} C_1(e^{ikx_2} + \Sigma e^{ikx_2 - iGx_2}) + C_2(e^{-ikx_2} + \Sigma e^{-ikx_2} e^{iGx_2}) \\ = te^{ik_0x_2} \end{cases}$$

como  $G = \frac{2\pi}{d_{111}}$  y con  $x_2$ ,  $e^{\pm iGx_2} = 1$  por lo tanto la expresión anterior queda como

$$x(Nd_{111}) = \begin{cases} C_1 e^{ikx_2} + C_2 e^{-ikx_2} \\ = \frac{te^{ik_0x_2}}{1 + \Sigma} \end{cases}$$

por otro lado de la  $\frac{dE}{dx}$  evaluada en  $x_2$  se obtiene

$$x(Nd_{111}) = \begin{cases} C_1 (ike^{ikx_2} + i(k-G)\Sigma e^{ikx_2}) + C_2 (-ike^{-ikx_2} - i(k-G)\Sigma e^{-ikx_2}) \\ = ik_0 t e^{ik_0 x_2} \end{cases}$$

pero  $k + (k - G)\Sigma = k(1 + \Sigma) - G\Sigma$  quedando la expresión anterior como

$$x(Nd_{111}) = \begin{cases} C_1 e^{ikx_2} - C_2 e^{-ikx_2} \\ = \frac{k_0 t e^{ik_0 x_2}}{k(1+\Sigma) - G\Sigma} \end{cases}$$

de las dos ecuaciones para  $x_2$  se tiene un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas donde se resuelve para  $C_1$  y  $C_2$ ,

$$\left\{ \begin{pmatrix} e^{ikx_2} & -e^{-ikx_2} \\ e^{ikx_2} & e^{-ikx_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{k_0 t e^{ik_0 x_2}}{k(1+\Sigma) - G\Sigma} \\ \frac{y e^{ik_0 x_2}}{1+\Sigma} \end{pmatrix} \right.$$

por medio de determinantes se encuentra  $C_1$  y  $C_2$  dando

$$\begin{cases} C_1 = \frac{e^{-ikx_2}}{2} \left[ \frac{k_0(1+\Sigma) + k(1+\Sigma) - G\Sigma}{[k(1+\Sigma) - G\Sigma](1+\Sigma)} \right] = t e^{ik_0 x_2} \\ C_2 = \frac{e^{ikx_2}}{2} \left[ \frac{-k_0(1+\Sigma) + k(1+\Sigma) - G\Sigma}{[k(1+\Sigma) - G\Sigma](1+\Sigma)} \right] = t e^{ik_0 x_2} \end{cases}$$

junto con la Ec. B.26 evaluada en  $x_1$ ,

$$\begin{cases} 2k_0 = (1 + \Sigma)k_0(C_1 + C_2) + [(1 + \Sigma)k - G\Sigma](C_1 - C_2) \\ C_1 + C_2 = \left\{ \frac{(1+\Sigma)k - G\Sigma}{[(1+\Sigma)k - G\Sigma](1+\Sigma)} \cos(kx_2) + \frac{1+\Sigma}{[(1+\Sigma)k - G\Sigma](1+\Sigma)} (-i) \sin(kx_2) \right\} t e^{ik_0 x_2} \\ C_1 - C_2 = \left\{ \frac{(1+\Sigma)k - G\Sigma}{[(1+\Sigma)k - G\Sigma](1+\Sigma)} (-i) \sin(kx_2) + \frac{1+\Sigma}{[(1+\Sigma)k - G\Sigma](1+\Sigma)} \cos(kx_2) \right\} t e^{ik_0 x_2} \end{cases}$$

ya para terminar solo se sustituye  $C_1$  y  $C_2$  y despejando el coeficiente de transmisión del campo eléctrico como

$$t(\lambda) = \frac{2\beta_0 e^{-ik_0 N d_{111}}}{2\beta_0 \cos(k N d_{111}) - i(1 + \beta_0^2) \sin(k N d_{111})}. \quad (\text{B.27})$$

donde  $N$  es el número de planos de la red (111) o capas en el cristal,  $k$  es el vector de onda en función de la  $\omega$ , y

$$\beta_0 = \frac{k_0(1 + \Sigma)}{k(1 + \Sigma) - G\Sigma}. \quad (\text{B.28})$$

Notando que en el coeficiente de transmisión no se toma en cuenta el sustrato. Entonces tomando la onda transmitida como  $t(\lambda)e^{ik_1x}$  donde  $k_1$  es el vector de radiación del sustrato,  $k_1 = n_{sub}\omega/c$ . El resultado es

$$t(\lambda) = \frac{2\beta_0 e^{-ik_1 N d_{111}} e^{i\Phi}}{(\beta_0 + \beta_1) \cos(kN d_{111}) - i(1 + \beta_0 \beta_1) \sin(kN d_{111})} \quad (\text{B.29})$$

donde  $\Phi = (k_1 - k_0)d_{111}/2$ , y  $\beta_1$  es

$$\beta_1 = \frac{k_1(1 + \Sigma)}{k(1 + \Sigma) - G\Sigma}. \quad (\text{B.30})$$

Usando las Ecs. B.28, B.29 y B.30 se puede hacer una comparación entre el experimento y la teoría [37].

# Bibliografía

- [1] J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, J.N. Winn, Photonic Crystals: Molding the Flow of Light , Princeton University Press, Princeton 1995.
- [2] J.D. Joannopoulos, P.R. Villeneuve and Shanhui Fan, Photonic crystals: putting a new twist on light, Nature 386, 143 (1997); J.G. Fleming and Shawn-Yu Lin, Optics Letters 24, 49 (1999).
- [3] V. Mizeikis, S. Juodkazis, A. Marcinkevicius, S. Matsuo, H. Misawa, J. Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 2, 35 (2001).
- [4] O. Painter, R. K. Lee, A. Scherer, A. Yariv, J. D. O'Brien, P. D. Dapkus, I. Kim, Science 1999, **284**, 1819.
- [5] A. Mekis, J. C. Chen, I. Kurland, S. Fan, P. R. Villeneuve, J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. 1996, **77**, 3787.
- [6] J. Serbin, M. Gu, Adv. Mater. 2006, **18**, 221.
- [7] Photonic Crystals Advances in Design, Fabrication, and Characterization (Eds: K. Busch, S. Lolkens, R. B. Wehrspohn, H. Foll), Wiley, Weinheim 2004.
- [8] A. Blanco, E. Chomski, S. Grubtchak, M. Ibaneta, S. John, S.W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J.P. Mondia, G.A. Ozin, O. Toader, and H.M. van Driel, Nature **405**, 437 (2000).
- [9] C. López, Adv. Mater. 15, 1679 (2003). N. Eradat, A.Y. Sivachenko, M.E. Raikh, Z.V. Vardeny, A.A. Zakhidov, and R. Baughman, Appl. Phys. Lett. **80**, 3491 (2002).

- 
- [10] Takahashi, K.; Kawanishi, F.; Mito, S.; Takagi, H.; Shin, K. H.; Kim, J.; Lim, P. B.; Uchida, H.; Inoue, M. Study on Magneto-photonic Crystals for Use in Reflection-type Magneto-Optical Spatial Light Modulators. *J. Appl. Phys.* 2008, **103**, 07B331?07B331-3.
- [11] Boriskina, J. V.; Erokhin, S. G.; Granovsky, A. B.; Vinogradov, A. P.; Inoue, M. Enhancement of the Magnetorefractive Effect in Magnetophotonic Crystals. *Phys. Solid State.* 2006, **48**, 717?721.
- [12] Fedyanin, A. A.; Aktsipetrov, O. A.; Kobayashi, D.; Nishimura, K.; Uchida, H.; Inoue, M. Enhanced Faraday and Nonlinear Magneto-Optical Kerr Effects in Magnetophotonic Crystals. *J. Magn. Mater.* 2004, **282**, 256?259.
- [13] Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D* 36 (2003) R167.
- [14] S.C. Tsang, V. Caps, I. Paraskevas, D. Chadwick, D. Thompsett, *Angew. Chem. Int. Ed* 43 (2004) 5645.
- [15] A.H. Lu, W.C. Li, N. Matoussevitch, B. Spliethoff, H. Bonnemann, F. Schuth, *Chem. Commun.* (2005) 98.
- [16] S.I. Nikitenko, Y. Koltypin, L. Felner, I. Yeshurun, A.I. Shames, J.Z. Jiang, V. Markovich, G. Gorodetsky, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 7620.
- [17] D. Litvinov, M.H. Kryder, S. Khizroev, *J. Magn. Mater.* 232 (2001) 84.
- [18] Yablonovitch. E. Photonic Crystals semiconductors of light. *Scientific. American* 2001. pp.47-55
- [19] (a) *Inorganic Nanoparticles Synthesis, Applications and Perspectives.* Altavilla, C.; Ciliberto, E., Eds. CRC Press Taylor & Francis Group: New York, 2011; p. 558; (b) *Nanoparticles: From Theory to Applications.* Schmid, G., Ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2004; p. 422; (c) Kulisch, W.; Freudensten, R.; Ruiz, A.; Valsenia, A.; Sirghi, L.; Ponti, J.; Colpo, P.; Rossi, F., *Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications: A brief Introduction.* In *Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications*, Reithmaier, J. P., Ed. Springer Science + Business Media B.V: 2009; pp 1-34
-

- 
- [20] (a) Altavilla, C., Magnetic Nanoparticles for Drug Delivery. In *Inorganic Nanoparticles Synthesis, Applications and Perspectives*, Altavilla, C., Ciliberto, E., Ed. CRC Press Taylor & Francis Group: 2011; pp 313-343; (b) Frey, N. A.; Sun, S., Magnetic Nanoparticle for Information Storage Applications. In *Inorganic Nanoparticles Synthesis, Applications and Perspectives*, Altavilla, C.; Ciliberto, E., Eds. CRC Press Taylor & Francis Group: 2011; pp 33-69; (c) Pichot, C., Reactive Nanocolloids for Nanotechnologies and Microsystems. In *Colloidal Nanoparticles in Biotechnology*, Elaissari, A., Ed. John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, 2008.
- [21] Koksharov, Y. A., Magnetism of Nanoparticles: Effects of Size, Shape, and Interactions. In *Magnetic Nanoparticles*, Gubin, S. P., Ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, 2009; pp 197- 254.
- [22] Krishnan, K. M.; Pakhomov, A. B.; Bao, Y.; Blomqvist, P.; Chun, Y. G., M.; Griffin, K.; Ji, X.; Roberts, B. K., Nanomagnetism and spin electronics: materials, microstructure and novel properties. *Journal of Materials Science* 2006, 41, 793?815.
- [23] Ana González Jimenez, Tesis:Magnetismo de nanocristales de cobalto en una matriz amorfa, Instituto de Magnetismo aplicado, Universidad Complutense de Madrid.
- [24] BAIBICH, M.N. (1996): Magnetism, Magnetic materials and their applications?, F. Leccabue y V. Sagredo, 69 - 80 (World Scientific, Singapur).
- [25] Tartaj P., Morales M.P, Veintemillas-Verdaguer S., González-Carreño T., and Serna C.J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (18 June 2003) R182?R197
- [26] Santamaría R., Luca Pallavidino, Garrone E., Geobaldo F., Descrovi E., Chiodoni A., Giorgis f. A version of Stober synthesis enabling the facile prediction of silica nanospheres size for the fabrication of opal photonic crystals.(11 March 2008)*J. Nanopart Res* (2008) 10:1225-1229
- [27] Alagiri, C. Muthamizhchelvan, Sharifah Bee Abdul Hamid., Synthesis of superparamagnetic cobalt nanoparticles through solvothermal process. *Mater Electron* (2013) 24:4157- 4160
- [28] Vazquez G. Echeverria O, FCE., 92-120., 2000.
-

- [29] Riedel, C., Spohr, R., Transmission, J. Memb. Sci., 7., 225., 1980.
- [30] Villegas W , Acereto, Vargas M, Universidad Autónoma de Yucatan, 4 (2-16), 2006
- [31] M. Birkholz, Wiley-VCH, 2005.
- [32] a) H.G. Zheng, J.H. Liang, J.H. Zeng, Y.T. Qian, Mater. Res. Bull. 36 (2001) 47. b) H.G. Zheng, J.H. Zeng, J.H. Liang, Acta Metall. Sin. 35 (1999) 837.
- [33] José Manuel Caicedo, Oana Pascu, Martín López-García, Víctor Canalejas, Álvaro Blanco, Cefe López, Josep Fontcuberta, Anna Roig, and Gervasi Herranz. ACS Nano, 2011, 5 (4), 2957-2963.
- [34] Jongnam Park et al. Adv. Mater. 2005, 17, No. 4, February 23
- [35] H.El Ghandoor,H.M.Zidan, Mostafa M.H. Khalil, M.I.M. Ismail. Synthesis and some physical properties of magnetite ( $Fe_3O_4$ ) nanoparticles. J.Electrochem. Sci., 7(2012)5734-5745
- [36] Joannopoulos D. J., Meade D. R., Photonic crystals: Mooding the flow of light. COPYRIGHT 2008, PRINCETON UNIVERSITY PRESS.
- [37] Bertone F. J. et al. JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS. vol. 111, number 1 pp.345-354(1 july 1999)
- [38] A. Escobedo, E. Sánchez and U. Pal, Use of reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanopstructures. Revista Mexicana de física 53(5)18-22 (7 de diciembre del 2006)