



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN E  
INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS  
(ESFERAS Y BARRAS) DE AU EN LA MEZCLA  
(DONADOR/ACEPTOR) P3HT/PCBM CON  
POSIBILIDAD DE USO EN CELDAS  
FOTOVOLTAICAS ORGÁNICAS HÍBRIDAS”**

## **TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES**

**PRESENTA:  
I.Q. JESÚS SALVADOR ADAME SOLORIO**

**ASESOR ACADÉMICO:  
DR. MARCO ANTONIO CAMACHO LÓPEZ**

**ASESORES ADJUNTOS:  
DRA. LOURDES ISABEL CABRERA LARA  
DR. BERNARDO ANTONIO FRONTANA URIBE**

**TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO, ENERO DEL 2017**



<b>Índice</b>	<b>Página</b>
<b>Capítulo 1</b>	
1.1 Hipótesis	1
1.2 Justificación	1
1.3 Objetivo General	1
1.4 Objetivos particulares	1
<b>Capítulo 2 Marco Teórico</b>	
2.1 Celda Solar	3
2.2 Antecedentes nanopartículas	11
2.3 Métodos de síntesis de nanopartículas metálicas de oro	14
2.4 Mecanismo de formación de nanopartículas metálicas por métodos químicos	15
2.5. Estabilización de nanopartículas metálicas de oro	15
2.6. Estado del arte de celdas solares orgánicas con nanopartículas de oro	19
2.7. Nanopartículas metálicas de oro en medio orgánico	22
<b>Capítulo 3 Técnicas de caracterización</b>	
3.1. Difracción de rayos X	26
3.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	28
3.3. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	30
3.4. Espectroscopia UV-visible	32
3.5. Análisis termogravimétrico (TGA)	33
<b>Capítulo 4 Metodología</b>	
4.1 Materiales y Equipo	35
4.2 Síntesis de nanopartículas de oro	35
4.3 Limpieza de NPs de Au	37
4.4 Modificación superficial de NPs de Au	37
4.5 Incorporación de NPs de Au en la mezcla P3HT/PCBM.	37
4.6 Recubrimiento del sustrato con P3HT/PCBM y NPs de Au mediante spin coating	38
<b>Capítulo 5 Análisis de Resultados</b>	
5.1 Mecanismo de interacción H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub> -CTAB	39
5.2 Limpieza de NPs de Au	41
5.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX)	42
5.4 Análisis termogravimétrico	44

5.5 Microscopia electrónica de transmisión	45
5.6 Espectroscopia de UV-Vis	48
5.7 Transferencia de Fase	51
5.7.1 Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo	53
5.7.2 Espectroscopia de UV-Vis	55
5.8 Spin Coating	59
<b>Capítulo 6 Conclusiones</b>	<b>61</b>
<b>Referencias</b>	<b>62</b>

### Índice de tablas

Tabla	Página
Tabla 1. Nanoestructuras y sus ensamblajes	14
Tabla 2. Condiciones de reacción para la generación de nanopartículas de oro de distintas morfologías	18
Tabla 3. Condiciones de reacción para la generación de NPs de Au.	36

## Índice de figuras

Figura	Página
Figura 1. Eficiencia de los distintos tipos de celdas solares	4
Figura 2. Estructura de una celda solar orgánica bicapa	5
Figura 3. Estructura de una celda OSHB	6
Figura 4. Interacción plasmón-excitón para facilitar la disociación del excitón	9
Figura 5. Espectro de UV-Vis para a) esferas con distintos diámetros, b) elipsoides con distinta relación de aspecto	10
Figura 6. Espectro de UV-Vis para nanobarras de Au con diferente relación de aspecto	10
Figura 7. Ventana de la rosa del sur. Catedral de Notre Dame	11
Figura 8. Copa de Lycurgus. El oro y plata coloidales en el vidrio permiten que se observe un color verde oscuro cuando se ilumina por fuera y rojo translúcido cuando se ilumina por dentro	12
Figura 9. Representación de los materiales nanométricos	13
Figura 10. (Arriba) Representación de la fórmula molecular de CTAB y (abajo) ejemplos generales de la formación de micelas con forma esférica (izquierda) y cilíndrica (derecha)	17
Figura 11. Representación de la estructura de la celda OSHB incorporando NPs de Au en las interfaces de ITO y PEDOT: PSS	22
Figura 12. Disolución de crecimiento	39
Figura 13. a) Imagen de la disolución de crecimiento a) con CTAB sin disolver y sin calentamiento y b) con CTAB disuelto con calentamiento	41
Figura 14. Suspensión semilla de Au	42
Figura 15. Difractograma de Au	43
Figura 16. Termograma del sistema CTAB-NPs de Au.	44
Figura 17. Micrografías de TEM de Au (a2) nanoesferoides y (a4 y a8) polígonos irregulares. Escala a 200 nm.	46
Figura 18. Histogramas de la distribución de tamaños de las muestras a2, a4y a8.	46
Figura 19. Mecanismo propuesto para el crecimiento de nanobarras de Au usando CTAB	47

Figura 20. Espectros de UV-Vis de NPs de Au obtenidos empleando diferentes volúmenes de la suspensión semilla: a1) 1000, a2) 500, a3) 250, a4) 125, a5) 90, a6) 60, a7) 30, y a8) 15 $\mu$ L.	49
Figura 21. Mecanismo de reacción para la transferencia de NPs de Au en medio acuoso a tolueno	52
Figura 22. NPs de Au (a) antes y (b) después de la transferencia de fase acuosa a fase orgánica (tolueno).	53
Figura 23. Micrografía de FESEM de partículas de Au, muestra a4; después de la transferencia de fase, escala a 500 nm.	54
Figura 24. Micrografías de FESEM de partículas de Au; muestra a6 después de la transferencia de fase, escala a 500 nm.	54
Figura 25. Espectro UV-Vis de nanoesferoides de Au (a2) antes y después de la transferencia de fase.	55
Figura 26. Espectro UV-Vis de partículas de Au (a4) antes y después de la transferencia de fase.	56
Figura 27. Espectro UV-Vis de partículas de Au (a6) antes y después de la transferencia de fase.	56
Figura 28. Espectro UV-Vis de nanobarras de Au antes y después de la transferencia de fase.	58
Figura 29. Esquema del spin coating de las NPs de Au.	59
Figura 30. Micrografía del sistema vidrio-ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM@Au	60

## Abreviaturas y acrónimos

AA	Ácido ascórbico
a. C.	Antes de Cristo
Ag	Plata
AgNO <sub>3</sub>	Nitrato de plata
Al	Aluminio
a-Si	Silicio amorfo
ATR	Reflexión total atenuada
Au	Oro
Ca	Calcio
CdTe	Telurio de cadmio
CIGS	Diseleniuro de indio-galio-cobre
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -NH <sub>2</sub>	Hexilamina
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> -NH <sub>2</sub>	Nonil amina
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -NH <sub>2</sub>	Dodecilamina
CONACYT	Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.
c-Si	Silicio monocristalino
CTAB	Cetiltrimetilbromuro de amonio
DDA	Dodecilamina
DDT	1-dodecanotiol
DRX	Difracción de rayos X
Etc.	Etcétera
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva
FTIR-ATR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)-Reflexión total atenuada (ATR)
HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Ácido tetracloroaúrico hidratado
HDA	Hexadecilamina
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta presión (high pressure liquid chromatography)
FESEM	Microscopio electrónico de barrido por emisión de campo
IPICYT	Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.
ITO	Óxido de estaño e indio (Indium Tin Oxide)
KOH	Hidróxido de potasio
LiF	Fluoruro de litio

LINAN	Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología
M <sup>0</sup>	Átomos metálicos con estado de oxidación cero
Mg	Magnesio
NaBH <sub>4</sub>	Borohidruro de sodio
NIR	Infrarrojo cercano (near infrared)
Nm	Nanómetro
NPs	Nanopartículas
MSA,	Ácido mercaptosuccínico
ODA	Octadecilamina
ODT	1-octadecanotiol
OFV	Celdas orgánicas fotovoltaicas
OSHB	Celda orgánica solar de heterounión en el bulto
PBDTTT-C	Poli[4,8-bis-alquiloxi-benzo[1,2-b:4,5 -b'] ditiofeno-2,6-diil-alt-4-(alquil-1-uno) tieno[3,4-b] tiofeno-2,6-diil.
PCBM	[6,6]-fenil-C61-ácido butírico metil éster
PEDOT	Poli 3,4-etilendioxitiofeno
PEG-SH	Polietilen glicol con un tiol
PFSDCN	2,7-(9,9-dioctilfluoro-alt-2-((4-(difenilamino) fenil) tiofen-2-il) malonitrilo
p-Si	Silicio policristalino
PSS	Poliestiren sulfonato
P3HT	Poli (3-hexiltiofeno)
RPS	Resonancia plasmónica de superficie
RPSL	Resonancia plasmónica superficial longitudinal
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TGA	Análisis Termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visible

## **Agradecimientos**

Se agradece principalmente a mi comité tutor conformado por la Dra. Lourdes Isabel Cabrera Lara, al Dr. Marco Antonio Camacho López y al Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe por su inagotable paciencia, su excelente dedicación y profesionalismo, su amistad invaluable y por ser un apoyo esencial en mi formación académica y aún más importante en mi formación personal.

Se agradece el apoyo de CONACYT por la beca otorgada.

Se agradece el apoyo a través del proyecto de infraestructura CONACYT No. 252496 para la adquisición del equipo utilizado para realizar este trabajo.

Se agradece a la Dra. Gladis J. Labrada Delgado, técnico académico titular de investigación científica y tecnológica y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones.

Se agradece al Dr Abel Moreno (Instituto de Química-UNAM) por el préstamo del microscopio electrónico de barrido

Al IPICYT por las micrografías de SEM

Al Dr. Oscar F. Olea Mejía (CCIQS UAEM-UNAM) por el préstamo del equipo de spin coating

Al M. Jose Alfredo Del Oso por la asesoría proporcionada

A la M. en C. Lizbeth Triana Cruz (CCIQS UAEM-UNAM) por la caracterización de FT-IR

A la M. en C. Alejandra Nuñez Pineda (CCIQS UAEM-UNAM) por la caracterización de TGA-DSC y su invaluable asesoría durante este trabajo.

A la Q. Yazmin M. Hernández Rodríguez de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por la donación de las nanobarras de oro



## **Dedicatorias**

Para mi familia, por su apoyo incondicional.

Para mi Padre, mi mentor.

Para mi Madre, mi guía.

Para mi hermano Esli, mi mejor amigo.

Para mis hermanas Dulce María y Karina, tan divertidas sin querer.

A mi novia Blanca Estevez, por su especial alegría y por su invaluable apoyo y dedicación.

A mis compañeros de maestría y de laboratorio.

*Ya que no nos sentimos completamente cómodos con la idea de que los habitantes del pueblo vecino son tan humanos como nosotros, es extremadamente presuntuoso suponer que podemos mirar alguna vez a criaturas sociables que deriven de otras formas de evolución y no verlas como bestias, sino como hermanos; no rivales, sino compañeros peregrinos viajeros hacia el altar de la inteligencia.*

*Sin embargo, esto es lo que yo veo, o desearía ver. La diferencia entre raman y varelse no está en la criatura juzgada, sino en la que juzga. Cuando declaramos raman a una especie alienígena, eso no significa que haya aprobado un examen de madurez moral. Significa que lo hemos hecho nosotros.*

Demóstenes. *Epístola a los Framlings.*

**Orson Scott Card.** *“La voz de los muertos”.*

## Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de nanopartículas de oro (NPs de Au), con morfología irregular, en medio acuoso mediante un método secuencial de crecimiento. Variando solo la cantidad de suspensión semilla de Au fue posible variar el tamaño y forma de las NPs de Au en función del volumen de la suspensión semilla de Au. Por otro lado, los polígonos irregulares presentan resonancia plasmónica de superficie (RPS) en la región del infrarrojo cercano, que favorece la separación de los excitones generados en la interfase de los materiales P3HT/PCBM, los cuales son las sustancias que constituyen la denominada capa activa de las celdas solares orgánicas. Para mejorar la dispersión de las NPs de Au en los componentes orgánicos de la capa activa se sustituyó el ligante cetiltrimetil bromuro de amonio (CTAB) por ácido mercaptosuccinico (MSA) y tetraoctilbromuro de amonio (TOAB), se transfirieron las NPs de Au a tolueno y se evaluó la respuesta óptica mediante espectroscopia de UV-Vis.

Los resultados de UV-Vis mostraron que cuando las NPs de Au se encuentran en tolueno, existe un desplazamiento hacia menores longitudes de onda en el espectro electromagnético. Aunado a esto, mediante microscopia de barrido se observó que la morfología de las NPs de Au no cambia, sin embargo, existe agregación.

Por último, con el objetivo de observar la dispersión de las NPs de Au después de la transferencia de fase, en la matriz de P3HT/PCBM se depositó una mezcla de NPs de Au/ P3HT/PCBM en un sustrato de vidrio/ITO/PEDOT:PSS (componentes básicos de una celda solar orgánica) mediante spin coating. Mediante microscopia electrónica de barrido no fue posible observar la distribución de las partículas de Au debido a la cantidad de los componentes orgánicos.

## Capítulo 1

### 1.1 Hipótesis

La incorporación de nanoesferas y nanobarras de Au, estabilizadas en medio orgánico, en la mezcla P3HT/PCBM, mejorará la absorción de radiación lumínica en el rango del espectro visible. Este material compuesto puede emplearse en una celda solar orgánica de heterounión en el bulto como capa activa.

### 1.2 Justificación

Debido a la baja absorción de la capa activa P3HT/PCBM en el rango del espectro del visible de las celdas orgánicas de heterounión en el bulto, se propone una nueva arquitectura que incluya nanoestructuras de Au; las nanoesferas y las nanobarras de oro presentan el fenómeno de resonancia plasmónica de superficie (RPS) en la región visible. No obstante, en las nanobarras de Au se espera que se presente dicho fenómeno en la región infrarroja del espectro electromagnético, aumentando el rango de absorción de luz. El fenómeno RPS ayudará a dotar de energía al sistema promoviendo la disociación del par electrón-hueco.

### 1.3 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nanoesferas y nanobarras de Au, estabilizadas en medio orgánico, para su inclusión en la mezcla P3HT/PCBM, los cuales se emplean como capa activa en una celda solar orgánica. Esto con la finalidad de mejorar la absorción de luz visible y la posibilidad de emplearla en una celda solar orgánica.

### 1.4 Objetivos particulares

- Sintetizar nanoestructuras (nanoesferas y nanobarras) de Au mediante el método de reducción química.
- Realizar la transferencia de las nanoestructuras de Au de fase acuosa a orgánica.

- Caracterizar las nanoestructuras de oro mediante espectroscopia UV-Vis, FTIR-ATR, DRX y TEM.
- Incorporar las nanoestructuras de oro a la mezcla P3HT/PCBM
- Caracterizar la mezcla P3HT/PCBM con nanoestructuras de Au mediante SEM.

## Capítulo 2 Marco Teórico

### 2.1 Celda Solar

Las celdas solares son dispositivos en los cuales la luz del sol libera cargas eléctricas para que éstas puedan moverse libremente en un semiconductor y dotar de energía a un aparato eléctrico, como un foco o un motor [1]. La primera generación de celdas solares son las basadas en silicio monocristalino (c-Si) las cuales se desarrollaron en 1954 debido al impulso de la industria aeroespacial [2]. Actualmente, la eficiencia de las celdas c-Si es aproximadamente de 22%, alcanzada por fabricantes japoneses y estadounidenses [3]. Una variante de c-Si es la de silicio policristalino (p-Si), donde su eficiencia aproximada es del 16%. En general, las ventajas más importantes de ambos tipos de celdas de silicio son su longevidad (las garantías emitidas por fabricantes cubren hasta 25 años de servicio) y su eficiencia. Sin embargo, ambos tipos son frágiles y su costo de obtención y de instalación es alto [4].

A la segunda generación de celdas solares se les denominó “celdas solares de película delgada” debido a que estas están fabricadas con capas de material semiconductor que tiene un grosor de pocos micrómetros. El hecho de utilizar una menor cantidad de material permitió reducir los costos de fabricación de este tipo de celdas [4]. Dentro de esta generación, existen tres tipos de celdas, la celda de silicio amorfo (a-Si), telurio de cadmio (CdTe) y de diseleniuro de indio-galio-cobre (CIGS), [4]. En particular, al utilizar silicio amorfo, se pueden fabricar celdas solares flexibles, lo que permite que estas puedan ser utilizadas en la industria de la construcción como paneles integrados en edificios. Así mismo, este tipo de celda de silicio es más barata (dado que no se requiere una alta pureza ni cristalinidad) respecto a la celda de silicio monocristalino.

<sup>1</sup>Excitón: estado ligado de un electrón y un hueco, atraídos mediante una fuerza coulombica electrostática [2].

Sin embargo, su eficiencia solo alcanza el 10%, por lo que se requiere una mayor área superficial (por ejemplo, en el techo de una casa) para producir suficiente electricidad [4]. Por otro lado, la celda de CdTe aparte de ser flexible, posee la gran ventaja de un bajo costo de producción (por debajo de \$1(dólar)/watt) [5]. No obstante, el cadmio es un metal pesado que se acumula en los tejidos de las plantas y animales. También, está considerado como una probable sustancia cancerígena en humanos, por lo que su disposición final es fundamental para evitar riesgos a la salud [4].

Por último, la celda de CIGS comercialmente disponible, posee una eficiencia de alrededor del 17%. A nivel laboratorio esta celda ha alcanzado una eficiencia de hasta el 22%. A pesar de esto, su proceso de producción es complejo y caro, por lo que ha sido difícil para esta tecnología competir con la tecnología de silicio [4].

Existen varios tipos de celdas solares denominadas “3a generación”, en las que se encuentran las celdas de multiunión, las celdas Graetzel (fabricada con colorante), las celdas con nanocristales, las celdas de concentración y las celdas orgánicas [6]. En la Figura 1 se observan distintos tipos de celdas desarrolladas actualmente.

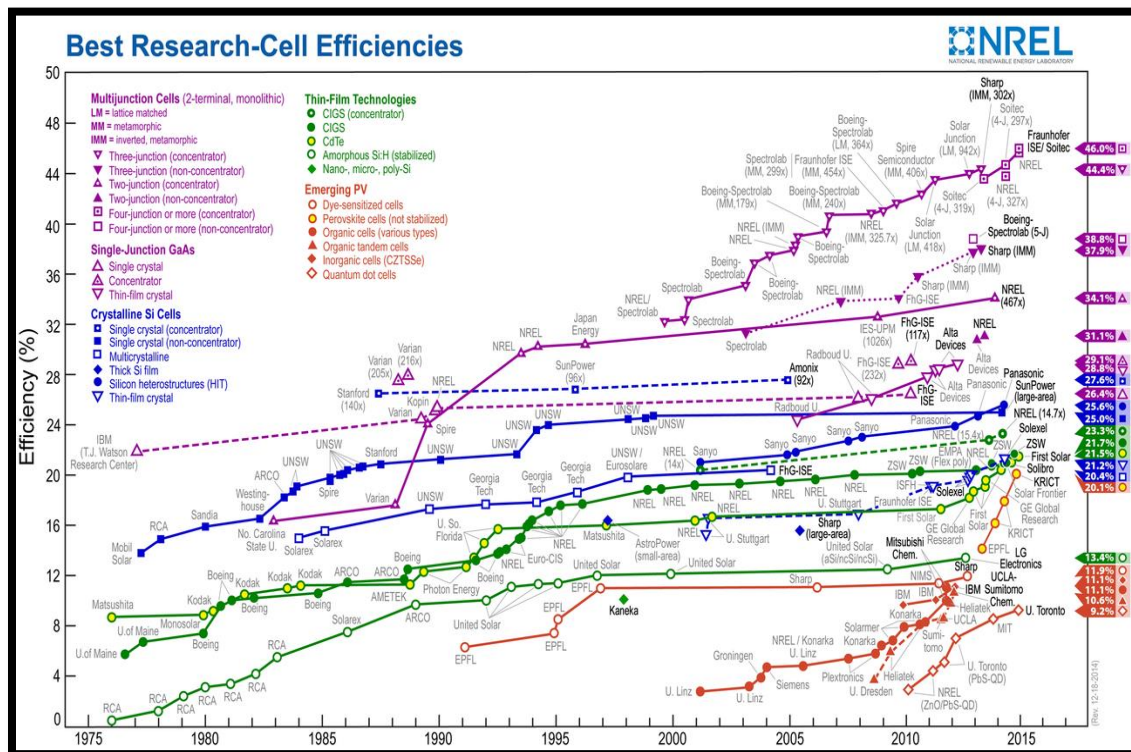


Figura 1. Eficiencia de los distintos tipos de celdas solares [7].

Las primeras celdas orgánicas fotovoltaicas (OFV) que se desarrollaron fueron aquellas que contenían una sola capa activa. En este tipo de celda se coloca una capa delgada de un semiconductor orgánico entre dos electrodos [8]. En general, se utiliza un electrodo transparente con una función de trabajo alta como el óxido de estaño e indio (Indium Tin Oxide, ITO) para permitir la fotoexcitación del material activo, y una capa de un metal con una función de trabajo baja, por ejemplo, Ag, Al, Mg o Ca [8].

La diferencia del valor de la función de trabajo entre los electrodos genera un campo eléctrico en la capa orgánica y ayuda a separar las cargas; los electrones van hacia el electrodo positivo y los huecos hacia el negativo. Estos dispositivos tenían muy baja eficiencia debido a que una sola capa de material orgánico no absorbe una cantidad significativa de luz y presentaban muy poca disociación de excitones [8].

Lo anterior dio origen a las celdas OFV de doble capa, que contienen dos capas orgánicas activas como se muestra en la Figura 2 [8]. Una de esas capas actúa como donador de electrones y la otra como aceptor de electrones. Como en el caso anterior, las capas se colocan entre los electrodos. Estas celdas presentaban mayor disociación de excitones, no obstante, están limitadas por la distancia de difusión de dichos excitones ( $<10$  nm) [8].

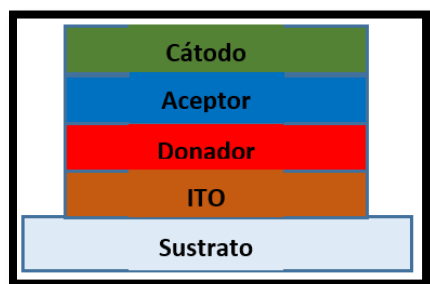


Figura 2. Estructura de una celda solar orgánica bicapa [8].

Para superar este problema, se mezclaron las capas donadora y aceptora de electrones (capa activa). Este tipo de dispositivos son denominados celdas orgánicas de heterounión en el bulto (celdas OSHB) [8].

El primer tipo de celda OSHB fue propuesta por *Sariciftci y colaboradores* [9], los cuales mencionan que la celda se componía de una capa activa hecha de un polímero conductor, que era el material donador de electrones; mezclado con derivados de fullereno como material aceptor de electrones [9]. Actualmente, las celdas OSHB más estudiadas son las que están

basadas en el derivado del fullereno [6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil éster (PCBM) como material aceptor, y como material donador, el polímero conductor poli (3-hexiltiofeno-2,5-dil) (P3HT). El P3HT y el PCBM comúnmente se usan como materiales de referencia dada su disponibilidad comercial y por asegurar dispositivos estables [10]. En una estructura regular de celda OSHB (Figura 3) el ITO (conductor transparente) se utiliza como ánodo, el poli 3,4-etilendioxitiofeno: poliestiren sulfonato (PEDOT/PSS) es la capa que bloquea el paso de los electrones y permite el transporte de huecos de manera eficiente hacia el ánodo. El P3HT es la capa donadora de electrones, el PCBM es la capa aceptora de electrones, el fluoruro de litio (LiF) es la capa que bloquea el paso de los huecos y el aluminio (Al) es el cátodo. En este dispositivo los huecos se colectan en la capa de ITO y los electrones en la capa de Al. Actualmente, muchos dispositivos basados en la mezcla P3HT/PCBM tienen una eficiencia de alrededor de 4% [10].

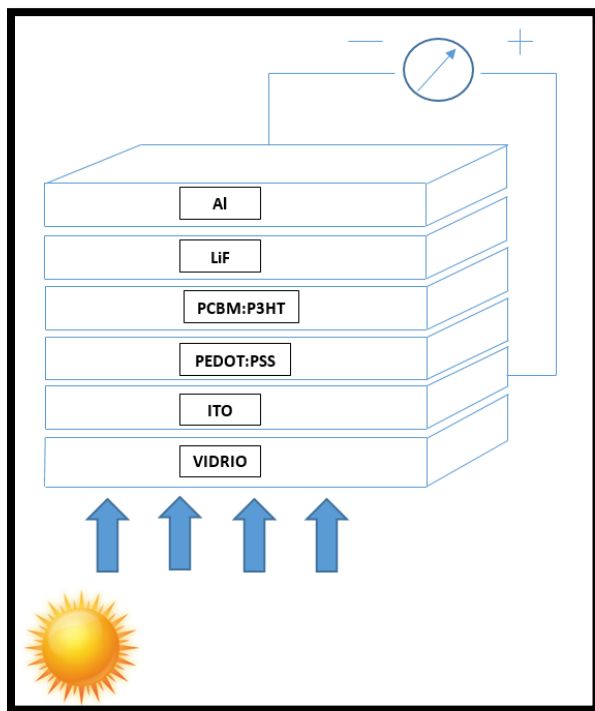


Figura 3. Estructura de una celda OSHB [10].



### *Mecanismo de una Celda OSBH*

En una celda OSBH la absorción de la luz se lleva a cabo cuando el fotón incidente viaja a través del electrodo transparente (basados en la Figura 3, ITO) y al llegar a la capa activa de la celda genera una transición electrónica entre el HOMO y LUMO del material donador de electrones (P3HT), es decir, se produce un excitón, el cual es un estado ligado mediante una fuerza coulombica entre un electrón y un hueco). El excitón se difunde (entre 5 y 20 nm) hasta la interfaz de los materiales donador y aceptor (P3HT-PCBM) y una vez que alcanza dicha interfaz el excitón se disocia generando portadores de carga libres. Estos se mueven independientemente a través de cada material hasta llegar a los electrodos. Para lograr la separación del excitón en cargas libres se necesita la presencia de un campo eléctrico. Este campo eléctrico es suministrado por la asimetría de la energía de ionización y la función de trabajo de los materiales que actúan como electrodos (en este caso el ITO y el Al). Sin embargo, los excitones tienen un tiempo de vida muy corto por lo que pueden recombinarse en distancias entre 4 nm y 20 nm. Por lo tanto, las celdas OSBH proveen la mejor solución en términos de desempeño; al estar mezclado el material donador con el aceptor, se tiene mayor interacción entre estos materiales y, en consecuencia, mayor eficiencia de separación de cargas [8, 10]. Aunado a lo anterior, una forma de aumentar la eficiencia de una celda solar orgánica sin modificar mayormente la arquitectura anteriormente descrita es mediante un fenómeno conocido como resonancia plasmónica superficial (RPS) [10].

### *Resonancia plasmónica superficial*

La absorción que se presenta en suspensiones acuosas de nanopartículas (NPs) metálicas se debe al fenómeno conocido como plasmón de superficie. Cuando un gas está fuertemente ionizado, en estado de plasma, los portadores de carga libres pueden interactuar fácilmente con la radiación electromagnética de baja frecuencia oscilando en resonancia con ésta, produciéndose así un fenómeno vibratorio típico de los plasmas, conocido como plasmón. Debido a la naturaleza de los metales, el interior de estos (bulk) se aproxima a un plasma sólido en el que los átomos pueden ser considerados como puntos masivos fijos con carga positiva neta, mientras un mar de electrones libres los rodea. Los plasmones bulk (o masivos) son ondas cuantizadas de una colección de electrones móviles que son producidas cuando una gran cantidad de estos son perturbados respecto de sus posiciones de equilibrio y vibran a una frecuencia característica dada [11].

Cuando la frecuencia de la radiación es menor que la frecuencia del plasmón, los electrones tienen tiempo de seguir perfectamente las oscilaciones del campo eléctrico oscilante de la radiación y la onda es reflejada totalmente. Cuando la frecuencia de la radiación es mayor que la del plasmón, las cargas son incapaces de seguir la oscilación del campo eléctrico y entonces la onda es transmitida. La radiación será absorbida solo cuando la oscilación del campo eléctrico de ésta iguale a la del plasmón que presenta el metal [11].

Los plasmones de superficie son un tipo especial de plasmones asociados a la superficie de los metales. Sus frecuencias y energías son bastante menores que los plasmones bulk y bajo ciertas condiciones, pueden interactuar con la radiación electromagnética. Los plasmones de superficie localizados son oscilaciones colectivas de electrones restringidos en pequeños volúmenes metálicos. Para que este fenómeno ocurra, la partícula tiene que ser mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente. El campo eléctrico oscilante de la luz incidente induce un dipolo eléctrico en la partícula desplazando a una parte de los electrones móviles deslocalizados en una dirección, generando así una carga neta negativa y una positiva, lo anterior a la vez genera un campo eléctrico local en la superficie de las partículas metálicas [11].

De esta manera, cuando se introducen NPs metálicas en la capa activa de una celda OSHB se puede presentar una mayor disociación de los excitones generados en dicha capa. Si las NPs metálicas se encuentran en las proximidades (en la interfase entre el material donador y aceptor de electrones) donde se generan los excitones, éstas pueden ayudar a su disociación en cargas libres debido al campo eléctrico local generado en la superficie de las partículas metálicas producto de la RPS (Figura 4). Por lo tanto, el fenómeno de RPS puede ayudar a mejorar la absorción de luz y la eficiencia de las celdas solares orgánicas sin involucrar severas modificaciones a sistemas base ya existentes [10].

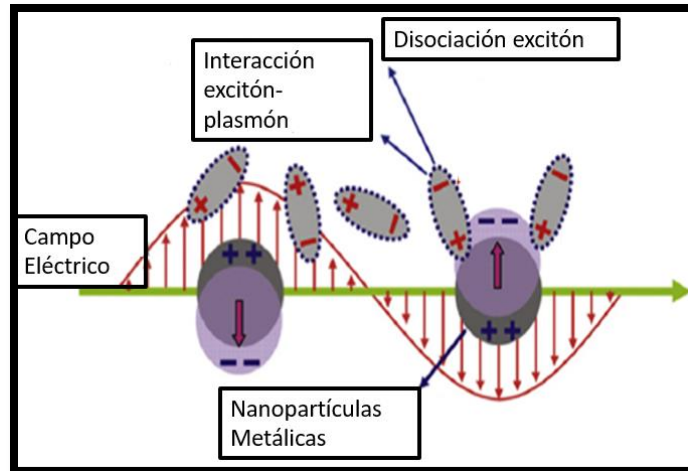


Figura 4. Interacción plasmón-excitón para facilitar la disociación del excitón [10].

#### *Factores que afectan la RPS*

Por otro lado, la RPS depende de la forma, tamaño y naturaleza de las NPs metálicas, así como del ambiente que las rodea (índice de refracción). Cecilia Noguez [12] reporta que las partículas metálicas (por ejemplo, Au, Ag, Cu, Al) menores a 40 nm de diámetro (asumiendo una forma esférica únicamente) solamente absorben energía mediante el mecanismo de RPS, descrito anteriormente. Sin embargo, para partículas mayores de 40 nm los efectos de dispersión de energía comienza a dominar sobre la RPS. La RPS también es afectada por la forma de partícula debido a que conforme una partícula es menos simétrica se inducen dipolos adicionales (multipolos) sobre la superficie de la partícula y éstos poseen distintas frecuencias de resonancia. Por ejemplo, la nube electrónica de una NP metálica cubica no está distribuida de manera homogénea por lo que se pueden presentar multipolos inducidos debido a la interacción con la luz. Dichos multipolos se presentan a longitudes de onda menores con respecto al dipolo principal y, además, provocan que el pico máximo de absorción se ensanche y se recorra hacia la región infrarroja del espectro electromagnético [12].

Además de lo mencionado anteriormente, las NPs metálicas pueden presentar RPS en diferentes ejes de su geometría. Por ejemplo, las NPs de Ag y Au con morfología de elipsoides presentan RPS a lo largo de sus ejes [12]. Las nanobarras [13] y nanotriángulos [14] de Au presentan dos RPS, una longitudinal y otra transversal. Si la relación de aspecto (largo-ancho) de las partículas elipsoides (Figura 5) y las barras (Figura 6) de Au se incrementa, se observa

un desplazamiento en el pico máximo de absorción hacia longitudes de onda mayores como se muestra. Inclusive un fenómeno similar se observa para partículas esféricas (Figura 5) de Au, conforme su diámetro aumenta, el pico máximo de absorción se recorre a longitudes de onda mayores [13]. Por lo tanto, de la Figura 5, para las esferas de Au, se observa un solo pico máximo de absorción en la región visible del espectro. Para los elipsoides y las nanobarras de Au se presentan dos picos máximos de absorción, uno que absorbe en la región visible y un segundo que absorbe en la región del infrarrojo cercano [15].

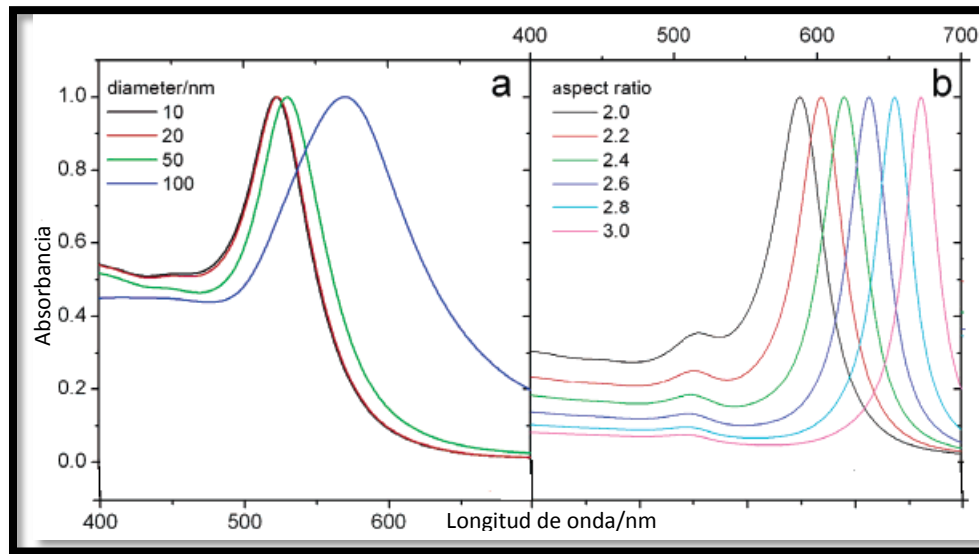


Figura 5. Espectro de UV-Vis para a) esferas con distintos diámetros, b) elipsoides con distinta relación de aspecto [15].

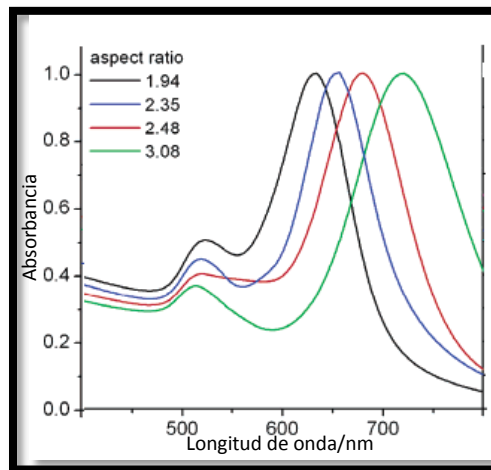


Figura 6. Espectro de UV-Vis para nanobarras de Au con diferente relación de aspecto [15].

De la misma manera, se ha reportado que los nanotriángulos de Au, también presentan dos bandas en la región visible e infrarroja del espectro electromagnético [14]. Shao Li y colaboradores reportan la presencia de RPS en NPs de Au con morfología de estrella (también denominado corona). Encontraron que los picos máximos de absorción en el espectro UV-Vis se encuentran alrededor de los 544 nm y los 620 nm que corresponden a la RPS del centro de la estrella y de la punta, respectivamente [16].

Aunado a lo anterior la RPS en las NPs metálicas también es afectada por el índice de refracción del medio en el cual las NPs están dispersas. En general se ha reportado que conforme el índice de refracción del medio se incrementa, se produce un desplazamiento en el pico máximo de absorción (o en los picos máximos si están presentes) hacia el infrarrojo. Dicho corrimiento es mayor cuando la RPS se presenta en el infrarrojo (como en las barras, estrellas y triángulos de Au), sin embargo, el número de resonancias es independiente del índice de refracción del medio, es decir, que no se presentaran RPS adicionales conforme el índice de refracción aumenta. Por último, la naturaleza de las NPs metálicas es otro factor que afecta a la RPS ya que cada material posee una frecuencia a la cual sus electrones libres son capaces de resonar. Como se mencionó anteriormente, algunos materiales que presentan RPS son Au, Ag, Cu, Al [12].

## 2.2 Antecedentes nanopartículas

A pesar de que las NPs se consideran un descubrimiento del siglo XX, su uso data desde tiempos muy remotos. Por ejemplo, desde el siglo IX a. C. [17] en Mesopotamia artesanos trabajaban jarrones y los recubrían con un material que contenía NPs metálicas, generando un efecto brillante en su superficie [18]. Igualmente, los vitrales en las catedrales europeas del siglo VI. a. C contenían NPs metálicas de oro y otros óxidos metálicos (Figura 7).

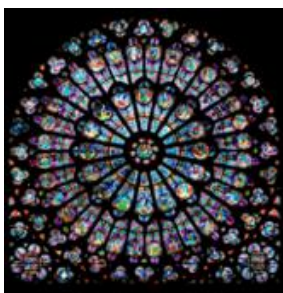


Figura 7. Ventana de la rosa del sur. Catedral de Notre Dame [11].

Así mismo, en el siglo IV a. C., los romanos utilizaban vidrio que contenía partículas metálicas de dimensiones nanométricas, un ejemplo de ello es la copa de Lycurgus (Figura 8) [17].



Figura 8. Copa de Lycurgus. El oro y plata coloidales en el vidrio permiten que se observe un color verde oscuro cuando se ilumina por fuera y rojo translúcido cuando se ilumina por dentro [17].

Es hasta 1661 cuando Robert Boyle, un químico irlandés, sugiere en su publicación “*Skeptical Chemist*”, que la materia se compone de pequeñas partículas. Boyle se refería a dichas partículas como “diminutas masas que no se dividen en sus constituyentes”. Más tarde, en 1857 en el artículo: “*Philosophical Transactions of the Royal Society*” Michael Faraday intentaba explicar cómo las NPs metálicas afectan el color de las ventanas de las iglesias. Sin embargo, no fue hasta 1908, cuando Gustav Mie explicó en su artículo “*Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*” la relación entre tipo y medida de las partículas y el color (Leipzig) [19]. Además, en 1950 Victor La Mer y Robert Dinigar desarrollaron la teoría y el proceso para sintetizar materiales coloidales monodispersos, lo que permitió utilizar dichos materiales en la industria para obtener papel especial, pinturas y recubrimientos delgados. Nueve años más tarde, Richard Feynman del Instituto de Tecnología de California presentó lo que más tarde se consideraría como la primera conferencia (*There’s Plenty of Room at the Bottom*) acerca de tecnología e ingeniería a nivel atómico [17]. Por otro lado, en 1974 el profesor de la Universidad de Ciencia en Tokio, Norio Taniguchi, mencionó por primera vez el término “nanotecnología” para describir la fabricación precisa de materiales que se encuentran en la escala nanométrica<sup>2</sup> [17].

A su vez, la nanotecnología involucra el estudio de las propiedades físicas y su relación con la dimensión del material [20]. La nanotecnología tiene diversas aplicaciones tales como la electrónica, óptica, sistemas biológicos, medicina, etc. [21,22].

Por lo tanto, a través de la nanotecnología es posible obtener materiales nanoestructurados. Un material nanoestructurado se refiere a aquél que posee al menos una de sus dimensiones en el rango nanométrico (menor a 100 nm) y éstos se pueden clasificar de la siguiente manera:

- I. Materiales cero dimensionales (0-D)
- II. Materiales unidimensionales (1-D)
- III. Materiales bidimensionales (2-D)
- IV. Materiales tridimensionales (3-D)

Los materiales 0-D tienen todas sus dimensiones dentro de la escala nanométrica, como las nanopartículas; los materiales 1-D tienen dos de sus dimensiones dentro de ésta escala, por ejemplo, nanocables, nanorodillos y nanotubos. Posteriormente, en los materiales 2-D solo una de sus dimensiones es nanométrica; en este apartado se encuentran los nanorecubrimientos y nanopelículas. Por último, los materiales tridimensionales que están compuestos por unidades nanométricas y pueden ser estructuras 0-D, 1-D y/o 2-D [23].

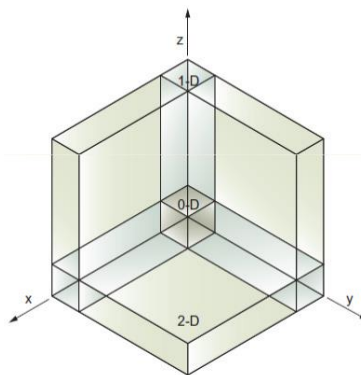


Figura 9. Representación de los materiales nanométricos [23].

0-D: todas las dimensiones en la nanoescala

1-D: dos dimensiones en la nanoescala, una en la macroescala

2-D: una dimensión en la nanoescala, dos en la macroescala

3-D todas las dimensiones en la macroescala

Tabla 1. Nanoestructuras y sus ensamblajes [24]

Nanoestructura	Tamaño	Material
Ciústeres, NPs, puntos cuánticos	Radio 1-10 nm	Aislantes, semiconductores, metales, materiales magnéticos
Otras NPs	Radio 1-100 nm	Cerámicos, óxidos
Nanobiomateriales	Radio 5-100 nm	Membranas proteínicas
Nanocables	Diámetro 1- 100 nm	Metales, semiconductores, óxidos, sulfuros, nitruros
Nanotubos	Diámetro 1- 100 nm	Carbono, BN, GaN
Nanobiorodillos	Diámetro 5 nm	ADN
Arreglos bidimensionales de NPs	Área varios $nm^2 - \mu m^2$	Metales, semiconductores, materiales magnéticos
Superficies y películas delgadas	Espesor 1-100 nm	Aislantes, metales, semiconductores, ADN
Superredes tridimensionales de NPs	Varios nm en tres dimensiones	Metales, semiconductores, materiales magnéticos

### 2.3 Métodos de síntesis de nanopartículas metálicas de oro

Actualmente existen tres vertientes para la síntesis de NPs. Los métodos físicos, involucran la litografía (UV [25], haz de electrones [26, 27]) y las técnicas mecánicas (pulimento [28] y molienda [29]). También se encuentran los métodos químicos [28], tales como la síntesis química [30], deposición química de vapor [31], ensamble inducido por láser [32], aglomeración coloidal [33], entre otros. Y por último los métodos biológicos [34,35].

Dentro de los métodos particulares para la síntesis de NPs metálicas de Au se encuentran los siguientes métodos: a) reducción química de sales metálicas [36], b) descomposición térmica [37], fotoquímica [38] y sonoquímica [39], c) reducción y/o desplazamiento de ligantes de precursores organometálicos [40], d) síntesis del metal en fase vapor [41] y e) reducción electroquímica [42].



## 2.4 Mecanismo de formación de nanopartículas metálicas por métodos químicos

En cualquier método de síntesis químico el mecanismo es el mismo. Comienza con una disolución sobresaturada de sal precursora de interés. Dicha sal se reduce formando átomos metálicos con estado de oxidación cero ( $M^0$ ), los cuales generan los núcleos o semillas [43]. Posteriormente, los núcleos continúan creciendo consumiendo el resto de los átomos metálicos provenientes del precursor presente en el medio de reacción hasta alcanzar la saturación. Finalmente, el sistema coloidal generado entra en un estado de equilibrio, donde el tamaño de partícula es homogeneizado. En este equilibrio, las partículas de mayor tamaño crecen a costa de partículas más pequeñas. Este fenómeno es denominado maduración de Ostwald. La maduración de Ostwald se origina debido a la reducción de energía superficial ya que las partículas que se encuentran en la superficie son más inestables termodinámicamente que aquellas que se encuentran en capas internas [44]. Si se considera un cristal cúbico simple de átomos, los átomos en el interior están unidos a 6 átomos adyacentes y son estables. Por el contrario, los átomos en la superficie sólo se unen a 5 átomos adyacentes o menos, lo que hace que estos átomos de la superficie sean menos estables. A medida que el sistema intenta disminuir su energía en general, los átomos en la superficie de una partícula pequeña (energéticamente desfavorable, con sólo 3,4 o 5 vecinos unidos) tenderán a desprenderse de la partícula y difundirse en la disolución. Cuando todas las partículas pequeñas hacen esto, aumenta la concentración de átomos libres en la disolución. Dichos átomos libres tienden a unirse a la superficie de las partículas más grandes. Por lo tanto, las partículas más pequeñas se reducen, mientras que las partículas grandes crecen, y en general el tamaño promedio de las partículas aumenta. Por esta razón se utilizan diversos tipos de estabilizantes que previenen la aglomeración y evitan que el crecimiento de la partícula continúe [43].

## 2.5. Estabilización de nanopartículas metálicas de oro

Existen tres tipos de estabilización de NPs, la repulsión estérica, electrostática y electroestérica. La repulsión estérica es ocasionada debido al empleo de surfactantes, polímeros u otras especies orgánicas enlazadas a la superficie de las NPs [45].

La estabilización mediante repulsiones electrostáticas, se debe a la presencia de compuestos iónicos que pueden generar este efecto, como son carboxilatos, haluros, etc. La adsorción de estos compuestos en la superficie del metal genera una doble capa alrededor de

la partícula. El tercer tipo de estabilización se lleva a cabo cuando los dos fenómenos anteriores se combinan y dan como resultado una estabilización electroestérica. Este tipo de estabilización se genera principalmente mediante surfactantes iónicos, los cuales poseen un grupo polar, capaz de generar una doble capa eléctrica, y una cadena lipofílica, la cual provee repulsión estérica [46].

#### *Obtención de NPs de Au de distintas morfologías mediante reducción química en medio acuoso y sus parámetros*

El método de la reducción mediante citrato fue reportado por primera vez por Turkevitch en 1951 y mejorado en 1973 por Frens, se ha convertido en la base para generar NPs de Au esféricas. El método consiste en calentar una disolución de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  y mezclarla rápidamente con citrato de sodio bajo agitación vigorosa. La temperatura y la relación sal de Au/citrato controlan la distribución de tamaño de las nanoesferas de Au [47]. Kimling y colaboradores [48] indicaron que una mayor concentración de citrato estabiliza rápidamente partículas de Au de tamaños pequeños, mientras que una baja concentración ocasiona el citrato no pueda cubrir todas las partículas ocasionando que las partículas de Au se agreguen y sean de mayores dimensiones. Así mismo, un incremento en la cantidad de sal de Au por encima de  $0.8\text{mM}$  promueve la desestabilización de partículas pequeñas lo que ocasiona un aumento en el tamaño por un factor de 2. Por este método de reducción se favorece la formación de NPs de Au de morfología esférica ya que sólo se obtiene una pequeña población de partículas triangulares, alrededor del 5%. Al sustituir citrato de sodio por ácido ascórbico (AA) y se llevar a cabo el mismo método de reacción; como resultado se obtuvo el 100% de la población de NPs de Au con morfología esférica [48].

Por otra parte, para obtener nanobarras de Au se utiliza un método de dos pasos, también conocido como método secuencial de crecimiento. En el primer paso se generan NPs de Au esféricas que actúan como semillas. En este paso se utiliza  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , un agente reductor fuerte (e.g.  $\text{NaBH}_4$ ) y un estabilizante (e.g. citrato de sodio). En seguida, se prepara otra disolución que contiene más  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , un agente reductor débil y un estabilizante que funciona como un molde para la formación de nanobarras de Au. El ácido ascórbico, AA, (potencial estándar de reducción:  $0.06\text{ V}$ ) usualmente se utiliza como un agente reductor débil ya que no tiene la capacidad de reducir  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{AuCl}_4^-$ : potencial estándar de reducción:  $0.96\text{ V}$ ) a Au metálico. Para que el AA lleve a cabo una reducción posterior (etapa de

crecimiento) es necesaria la presencia del estabilizante y de las semillas de Au. El estabilizante usado es crucial para la obtención de las nanobarras. Típicamente se utiliza cetiltrimetil bromuro de amonio (CTAB) para generar nanobarras de Au.

El rol del CTAB además de estabilizar las NPs de Au es el de asistir en la formación de partículas con morfología específica. El CTAB (Figura 10) es un surfactante catiónico que se adhiere a plantilla o “molde” para formar nanobarras en fase acuosa. Se conoce que el CTAB puede formar micelas con determinada forma alrededor de las NPs de Au ya que éste puede adherirse selectivamente a ciertas zonas de las NPs evitando el crecimiento de dicha partícula en esa zona, favoreciendo el crecimiento en otras zonas [49]. Gracias a lo anterior se han reportado síntesis de NPs de Au con formas poligonales y de barra principalmente [50-56, 11, 13]. En la Figura 10 se observan ejemplos de micela de estructura esférica (derecha) y otra cilíndrica (izquierda).

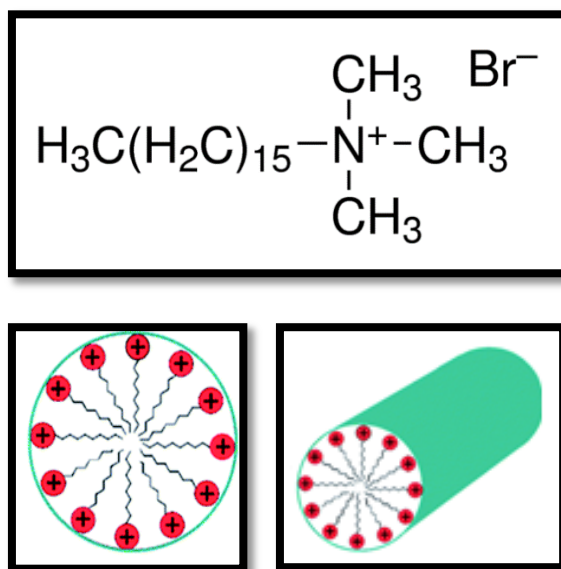


Figura 10. (Arriba) Representación de la fórmula molecular de CTAB y (abajo) ejemplos generales de la formación de micelas con forma esférica (izquierda) y cilíndrica (derecha) [58].

Adicionalmente en algunos casos, se emplea AgBr, acetona y ciclohexano ya que se ha reportado que su presencia favorece la generación de nanobarras de Au [59]. *C.J. Murphy y colaboradores* [50] proponen que los iones  $\text{Ag}^+$  forman AgBr ( $\text{Br}^-$  proveniente del CTAB), dado que el ascorbato es un agente reductor débil y no puede reducir los iones de la plata. Los autores sugieren que los iones  $\text{Ag}^+$  se adsorben en la superficie de las partículas de Au (en forma de AgBr) y restringe el crecimiento. La adsorción de AgBr en la superficie de las partículas parece estabilizar las nanobarras y los esferoides que se forman. Para confirmar que

no se lleva a cabo la formación de NPs de Ag, los autores agregaron AgBr a una mezcla de CTAB y ácido ascórbico, y mediante UV-Vis confirmaron la ausencia de la banda del plasmón característico de la plata en 400 nm. Además, la presencia de AgNO<sub>3</sub> ayuda a controlar la relación ancho/largo de las nanobarras de Au y obtener menor polidispersidad [50].

Por otro lado, se ha comprobado que la acetona y el ciclohexano promueven la formación de la micela de CTAB en forma cilíndrica [50], aunque se desconoce el mecanismo específico de su interacción con el CTAB [60]. También, es posible obtener nanobarras de Au en ausencia de acetona y ciclohexano, sin embargo, se ha comprobado que su inclusión promueve el incremento de longitud en las nanobarras de Au [50].

Existen otros métodos para la generación de NPs de Au para formas distintas a las presentadas anteriormente. Es común utilizar el mismo método secuencial de crecimiento para la obtención de dichas NPs con ligeras diferencias en las condiciones de síntesis.

A continuación, en la Tabla 2 se resumen los parámetros que influyen en la forma de las NPs de Au.

Tabla 2. Condiciones de reacción para la generación de NPs de Au de oro de distintas morfologías [61].

CTAB/M	[Au] <sub>semilla</sub> /M	[HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O]/M	[AA]/M	Morfología	Tamaño/nm
$1.6 * 10^{-2}$	$1.25 * 10^{-8}$	$2 * 10^{-4}$	$6 * 10^{-3}$	Cubica	66
$1.6 * 10^{-2}$	$1.25 * 10^{-8}$	$2 * 10^{-4}$	$3 * 10^{-3}$	Hexagonal	70
$1.6 * 10^{-2}$	$1.25 * 10^{-7}$	$2 * 10^{-4}$	$6 * 10^{-3}$	Triangular	35
$1.6 * 10^{-2}$	$1.25 * 10^{-8}$	$4 * 10^{-4}$	$6.4 * 10^{-4}$	Cubica	90
$9.5 * 10^{-2}$	$1.25 * 10^{-7}$	$4 * 10^{-4}$	$6 * 10^{-3}$	4 picos	30
$1.6 * 10^{-2}$	$1.25 * 10^{-8}$	$4 * 10^{-4}$	$1.2 * 10^{-2}$	Estrella	66
$5.0 * 10^{-2}$	$6.25 * 10^{-7}$	$5 * 10^{-4}$	$3 * 10^{-3}$	4 picos	293
$9.5 * 10^{-2}$	$2.5 * 10^{-7}$	$4 * 10^{-4}$	$6.4 * 10^{-4}$	Picos múltiples	174

## 2.6. Estado del arte de celdas solares orgánicas con nanopartículas de oro

En diferentes grupos de investigación se ha estudiado el efecto que tiene la incorporación NPs de Au en celdas OFV, en distintas partes de la estructura de la celda.

*Mahmoud y colaboradores* [62] estudiaron el efecto que tenía el colocar varias capas de NPs de Au por encima de la mezcla P3HT:PCBM (capa activa) de una celda OSHB con la siguiente estructura: ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al. Utilizaron una suspensión de nanobarras de oro (tamaño promedio  $39 \pm 4$ , largo y  $14 \pm 7$  nm ancho) con una concentración de  $\sim 1.593 \times 10^{-12}$  barras/mL. Los autores encontraron que depositar las nanobarras por encima de la capa activa aumentaba la eficiencia hasta en un 14.1%, respecto al sistema de referencia sin NPs de Au [62].

Los autores creen que el incremento en la eficiencia es debido a dos factores. El primero es que el campo eléctrico presente en la superficie de las nanopartículas de oro (resonancia plasmónica) se intensifica cerca de la capa activa (efecto de campo cercano). El segundo mecanismo es que el camino óptico de la luz incidente, dentro de la capa activa, se incrementa debido a su difusión o reflexión difusa (efecto de campo lejano). No obstante, la eficiencia disminuía a medida que la cantidad de nanobarras de Au aumentaba (3 y 5 veces más) por encima de la capa activa [62].

La caída de eficiencia por incremento de concentración de NPs de Au en la capa activa también ha sido reportada por *Charlie C.D. Wang y colaboradores* [63]. Ellos sintetizaron e introdujeron nanoesferas de Au, aproximadamente de 18 nm, en la capa activa de una celda OSHB, donde utilizaron poli [2,7-(9,9-dioctilfluoro-alt-2-((4-(difenilamino) fenil) tiofen-2-il) malonitrilo] (PFSDCN), como el polímero donador de electrones.

En este trabajo 10 mL de disolución de PFSDCN y 0.5 mL de una suspensión de nanoesferas de Au de 18 nm fueron mezcladas de forma que las NPs de Au quedaran dentro de la matriz polimérica. Construyeron un dispositivo conformado por: ITO/PEDOT:PSS/PFSDCN:PCBM/LiF/Al, con diversas concentraciones de NPs de Au (0.25, 0.5, 1, 2, 4 y 6 %p, en base al PFSDCN) [63]

Los resultados muestran que al incrementar la concentración de NPs de Au hasta un valor máximo de 0.5 %p alcanzaba un valor de 2.17% de eficiencia y a concentraciones mayores, el efecto fotovoltaico era despreciable [63].

A su vez, *George D. Spyropoulos y colaboradores* [64] sintetizaron NPs de Au (1.5 a 20 nm), libres de tensoactivo, mediante ablación láser y las incorporaron en la capa activa de una celda OSHB. Los autores fabricaron dispositivos con la siguiente conformación: ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AI con diferentes concentraciones de NPs Au (3-6 %p) en la capa activa (P3HT:PCBM). Se observó un aumento en la absorbancia en la región donde absorbe el polímero, entre 450 y 650 nm, asociado al efecto de resonancia plasmónica superficial. El valor máximo de eficiencia, 3.71%, se presentó hasta una concentración de 5% NPs de Au. Los autores observaron que al aumentar la concentración de NPs de Au la eficiencia disminuía, debido a la agregación de las partículas que forman cúmulos que impiden la formación de dominios de P3HT/PCBM provocando una superficie no homogénea, que merma la movilidad de las cargas en la interfase. Por otro lado, los autores creen que debido al efecto de resonancia plasmónica superficial y a la dispersión de la luz (mencionado por *Mahmoud* [63] como efecto de campo cercano y lejano, respectivamente), se mejoró la absorción de la luz, y por lo tanto la eficiencia [64].

Por otra parte, se han realizado trabajos donde se colocan las NPs de Au en otras regiones de la celda OSHB. Por ejemplo, *Ji Hwang Lee y colaboradores* [65] colocaron nanobarras de 30 nm sobre ITO, mediante el método electrostático capa por capa, en una celda OSHB con la siguiente estructura (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/AI). Se fabricaron dos sistemas. El primero con dos capas con NPs de Au (baja densidad) y el segundo con cinco capas con NPs de Au (alta densidad). En el caso del sistema con alta densidad de NPs de Au, los autores encontraron que se presenta un aumento en la absorbancia del P3HT en la región de 550 nm aproximadamente, atribuido a un incremento del efecto de RPS presente en las NPs Au. No obstante, una alta densidad de NPs de Au provoca la generación de nuevos plasmones híbridos, que ocurren por debajo de la frecuencia de un plasmón superficial. Estos plasmones híbridos afectan la propagación del campo electromagnético (interferencia) impidiendo la disociación del excitón. Por otra parte, en el caso del sistema con baja densidad de partículas encontraron una mejora de eficiencia (3.04% a 3.65%), atribuido al efecto de campo lejano (también reportado por *Mahmoud* [62] producido por las nanoestructuras de oro en la superficie de la capa de ITO [65].

A su vez, *Cheng-En Cheng y colaboradores* [66] colocaron NPs de Au, de aproximadamente 10 nm de diámetro, en la capa PEDOT:PSS en una celda OSHB con la estructura ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al. Se fabricaron dispositivos variando la concentración de NPs de Au (0.05%, 0.10% y 0.15%p) en la capa PEDOT:PSS. Solo en el dispositivo con 0.15%p de NPs de Au se observó un incremento en la eficiencia y el resto de los dispositivos presentó una eficiencia menor a la obtenida en el dispositivo de referencia (sin NPs de Au). Los autores sugieren que se presentan dos fenómenos al incorporar las NPs de Au en la capa PEDOT:PSS. El primero es que la conductividad disminuye debido a la introducción de impurezas junto con las NPs de Au y el segundo es que los portadores de carga (huecos) en la capa PEDOT:PSS sufren un reacomodo debido a la afinidad electrónica de las NPs de Au, lo cual produce que éstas estén rodeadas por cargas negativas provenientes de la capa PEDOT:PSS, provocando un incremento en la concentración de huecos en dicha capa. Por lo tanto, ambos efectos compiten entre sí. El primer fenómeno domina en los dispositivos debajo de 0.1%p de NPs de Au y el segundo cerca de un valor de 0.15%p de NPs de Au. Un incremento en la concentración de NPs de Au provoca la degradación del dispositivo y no se presenta ninguna mejora en la eficiencia. El dispositivo de referencia mostró una eficiencia de 2.7% y el dispositivo con 0.15%p de NPs de Au, una eficiencia de 3.3% [66].

Por otro lado, *Xiaoqiang y colaboradores* [67] incorporaron NPs esféricas de diferentes tamaños (20, 35, 50 y 70 nm) sobre ITO, en una celda OSHB con la siguiente conformación ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al. De acuerdo al tamaño de las NPs de Au, se presentaron tres casos. En el primer caso las NPs de Au (20 nm) estaban totalmente cubiertas por la capa superior de PEDOT:PSS ya que las NPs de Au eran de menor tamaño que dicha capa. En el segundo caso, el tamaño de las NPs de Au (35 nm) era similar al grosor de la capa PEDOT:PSS, generando protuberancias en su superficie de alrededor de 5 nm (observado por AFM). Por lo que las NPs de Au ligeramente penetran dentro de la capa activa del material P3HT:PCBM. Por último, en el tercer caso las NPs de Au penetran significativamente en la capa activa cuando su tamaño (50 y 70 nm) era mucho mayor que el grosor de la capa PEDOT:PSS. Los autores observaron que el incrementar el tamaño de las NPs de Au modifica la rugosidad superficial de la capa PEDOT:PSS y por lo tanto las áreas interfaciales de PEDOT:PSS/P3HT:PCBM. Es decir, se acortan las rutas que siguen los huecos para llegar al ánodo aumentando la recolección de los mismos y así, la eficiencia. Además también se incrementa el contacto entre las NPs de Au y P3HT:PCBM aumentando la absorción de luz por efecto de la resonancia plasmónica de superficie. Sin embargo, el contacto entre las NPs y la

capa activa modifica su morfología, se reduce la interfaz entre P3HT:PCBM y reduce la eficiencia de disociación de pares electrón-hueco. De esta manera, los autores encontraron que solo en los dispositivos que contenían NPs de Au de 35 nm se incrementó la eficiencia (23% respecto a un dispositivo sin NPs de Au) [67].

Selvakumaran Nagami y colaboradores [68] estudiaron el efecto en una celda OSHB al colocar NPs de Au, con un tamaño promedio de 15 nm, en dispositivos basados en el (poli[4,8-bis-alquilo-benzo[1,2-b:4,5 -b'] ditiofeno-2,6-diil-alt-4-(alquil-1-uno) tieno[3,4-b] tiofeno-2,6-diil] (PBDTTT-C) y PCBM. Los autores fabricaron 3 tipos distintos de dispositivos (Figura 11): ITO/PEDOT:PSS/NPs de Au/PBDTTT-C:PCBM/Al, dispositivo 1; ITO/NPs de Au/PEDOT:PSS/PBDTTT-C:PCBM/Al, dispositivo 2; ITO/NPs de Au/PEDOT:PSS/NPs de Au/PBDTTT-C:PCBM/Al, dispositivo 3. Los resultados mostraron que en todos los casos se incrementó la eficiencia de la celda; 4.86% en el dispositivo 1, 5.12% en el dispositivo 2, y 5.40% en el dispositivo 3, respecto a un dispositivo de referencia sin NPs de Au en ninguna de las capas. Los autores creen que la RPS facilita la disociación de pares electrón-hueco en cargas libres. Además, al colocar NPs de Au sobre ITO y PEDOT:PSS se modifica el área interfacial de éstos materiales y por lo tanto se mejora la recolección de huecos al acortarse las rutas que siguen los huecos para llegar al ánodo (ITO), como lo reportó también Xiaoqiang y colaboradores [68].

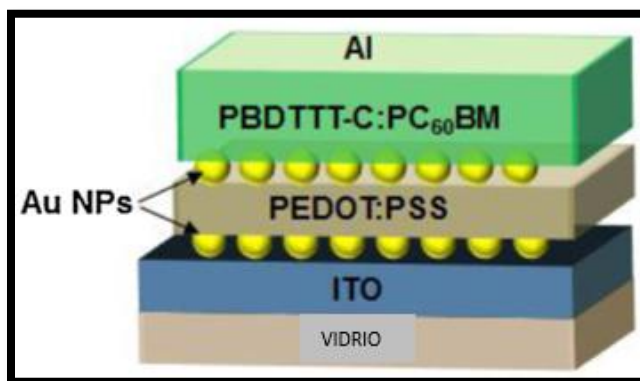


Figura 11. Representación de la estructura de la celda OSHB incorporando NPs de Au en las interfaces de ITO y PEDOT: PSS [68].

## 2.7. Nanopartículas metálicas de oro en medio orgánico

Existen diversos trabajos en los cuales se ha pretendido modificar el medio de dispersión de las NPs de Au, así como su ligante, para diversos propósitos como aplicaciones electrónicas que requieren que las NPs de Au presenten, una baja resistencia interfacial. Es



posible obtener NPs de Au monodispersas con otras metodologías de síntesis orgánicas. No obstante, la preparación requiere de sales metálicas solubles en medios orgánicos que son caros y difíciles de obtener [69]. Además, es complicado obtener morfologías distintas a la esférica y de barra [70], la distribución de tamaño es amplia y es difícil modificar la superficie de las NPs de Au [71, 72]. Por otra parte, la síntesis acuosa de NPs de Au tiene ventajas como el ser rápida, accesible y se pueden obtener NPs de diversas formas y tamaños de manera controlada [73]. Normalmente, la transferencia de fase acuosa a orgánica en NPs de Au se lleva con la asistencia de tioles y alquilaminas [74]. A continuación, se presentan algunos trabajos reportados.

*Guang Yang y colaboradores* [74] reemplazaron citrato de sodio (estabilizante usado en la síntesis acuosa de NPs de Au) por hexanamina ( $C_6-NH_2$ ), nonanamina ( $C_9-NH_2$ ) o dodecilamina ( $C_{12}-NH_2$ ). Los resultados indicaron que las concentraciones óptimas para una adecuada transferencia de fase son las siguientes: 1 mM  $C_6-NH_2$ , 0.1 mM  $C_9-NH_2$ , y 0.08 mM  $C_{12}-NH_2$ . Se encontró que las NPs de Au no se transferían a la fase orgánica cuando se utilizó una concentración un orden de magnitud menor al óptimo. Por el contrario, cuando se aumenta la concentración (hasta 10 mM) de  $C_9-NH_2$  y  $C_{12}-NH_2$ , la transferencia de fase se realiza sin problema alguno, sin embargo, no es necesario. Por otra parte, los resultados de UV-Vis muestran que después del cambio de fase y de ligante, la respuesta óptica de las NPs de Au presenta un ligero desplazamiento hacia la sección infrarroja del espectro electromagnético, debido al cambio en el índice de refracción de agua ( $n=1.330$ ) a THF ( $n=1.407$ ) y por efectos de la interacción de la amina con la superficie de las NPs de Au. A su vez, la estabilidad de las NPs de Au recubiertas con aminas en THF es de 27 días. No obstante, algunas desventajas de esta metodología es que la transferencia de fase solo es eficiente en partículas de hasta 40 nm de diámetro, y que las NPs de Au sólo se pueden redispersar en medios con polaridad similar al THF, como el isopropanol [74].

*Xinnang Wang y colaboradores* [70] desarrollaron una metodología para realizar la transferencia de fase de NPs de Au recubiertos con citrato con tamaños desde 13 a 106 nm utilizando diferentes alquilaminas con diferente longitud de cadena como ligante. Los autores utilizaron octadecilamina (ODA)-etanol, dodecilamina (DDA) y hexadecilamina (HDA). El empleo de ODA-etanol resultó efectiva. Al estar en etanol los grupos amino del ODA se protonan e interactúan electrostáticamente con los grupos citrato (con carga negativa) que rodean a las NPs de Au. Debido a la solubilidad mutua que existe entre el etanol y el agua, cuando se añade la mezcla ODA-etanol a la suspensión de NPs de Au, el ODA es capaz de

entrar completamente en contacto con las NPs de Au. Debido al carácter hidrofóbico de la cadena de ODA, el complejo ODA-NPs de Au se separa de la mezcla de etanol-agua y flota sobre de ella. De esta manera, es posible extraer las NPs de Au de la fase acuosa. Con base a los espectros de UV-Vis obtenidos se observó que los picos máximos de absorción en cloroformo se encontraban ligeramente desplazados hacia la sección infrarroja del espectro electromagnético (debido al cambio de medio de dispersión) comparados con los obtenidos antes de la transferencia de fase. A su vez, los resultados de microscopía electrónica de transmisión mostraron que las NPs de Au permanecen sin cambio en su morfología y tamaño después de la transferencia de fase [70].

Por otra parte, Lingxiangyu reportó [69] un método para transferir NPs de Au (esferas de 5 a 25 nm) estabilizadas con citrato, de una disolución acuosa a n-hexano. Los autores evaluaron el efecto de la concentración de distintos ligantes, 1-dodecanotiol (DDT), 1-octadecanotiol (ODT), dodecilamina (DDA) y octadecilamina (ODA), en la eficiencia en la transferencia de fase. Los autores estudiaron el efecto en la transferencia de fase que tiene el aumentar la concentración de cada uno de los ligantes. En el caso del DDT observaron que la eficiencia se incrementa drásticamente cuando la concentración de DDT aumenta a 98%; las moléculas de citrato se desprenden fácilmente en presencia de DDT en hexano debido a que la afinidad del grupo tiol hacia la superficie de las NPs de Au es mayor que las de citrato [69].

De la misma manera, cuando se utiliza ODT, la eficiencia en la transferencia de fase aumenta hasta 97%. Sin embargo, con base al espectro de UV-Vis de las NPs de Au en hexano, el pico máximo de absorción presenta un ensanchamiento y se recorre alrededor de 56 nm hacia el rojo. Lo anterior indica que las NPs de Au recubiertas con ODT se agregan cuando se transfieren a n-hexano. Los autores creen que la diferencia en la dispersión en n-hexano de las NPs de Au recubiertas con ODT y aquellas recubiertas con DDT es debido a la longitud de cadena de ambos ligantes. Se conoce que los ligantes proveen estabilidad a las NPs contrarrestando las fuerzas de atracción de las NPs a través de impedimento estérico o mediante fuerzas de repulsión y proveen interacciones favorables con el solvente [69]. Se ha reportado en otros trabajos que el DDT es un ligante óptimo para lograr una adecuada dispersión de NPs de Au esféricas [75,76]. Martin [75] indica que de entre todos los alcanotioles, el DDT es el que presenta mayor afinidad hacia las NPs de Au. Así mismo, Prasad [76] estudió el efecto que tienen la diferencia de longitud de las cadenas de alcanotioles en la formación de redes cristalinas de NPs de Au. Ambos autores describen en sus trabajos que

existe una disminución en la energía de atracción entre partículas a medida que se incrementa la longitud de la cadena hidrocarbonada del tiol [75, 76].

## Capítulo 3 Técnicas de caracterización

### 3.1. Difracción de rayos X

#### *Principio de la técnica*

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica no destructiva y de las más importantes en la caracterización de materiales cristalinos, tales como los metales, cerámicos, polímeros, intermetálicos, minerales, u otros compuestos orgánicos e inorgánicos. La técnica de DRX puede ser utilizada para identificar las fases presentes en la muestra, desde materia prima de partida hasta un producto final. Esta técnica ha sido utilizada durante muchas décadas con gran éxito para proporcionar información precisa sobre la estructura de los materiales. La calidad del patrón de difracción suele ser limitado por la naturaleza y la energía de la radiación disponible, por la resolución del instrumento y por las condiciones físicas y químicas de la muestra. Dado que muchos materiales sólo pueden ser preparados en una forma policristalina, la técnica de DRX se convierte en la única opción realista para una determinación de la estructura cristalina de estos materiales [81].

El fundamento de las técnicas de difracción se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X, esta estructura cristalina está presente en muchos sólidos tanto naturales como artificiales y consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman este sólido en las tres direcciones del espacio [82].

Sobre esta estructura tridimensional se pueden trazar infinitos planos paralelos donde cada uno de los cuales pasará por una serie puntos. Si cogemos uno de estos planos, a una cierta distancia existirá otro plano donde la distribución de puntos que corta será la misma, a la distancia entre estos dos planos se llama distancia interplanar “d”, tendremos infinitos planos paralelos a distancias múltiplos de “d”. Si por dos de estos planos de la estructura se hace incidir un haz de rayos X, ocurre lo siguiente [82]. Si el frente de ondas que se difracta por el primer plano lo hace con un ángulo  $\theta$ , el frente de ondas del segundo plano también se va difractar con un ángulo  $\theta$ , con esta nueva trayectoria que se describe si los dos frentes no están en fase ocurre una interferencia destructiva y se anula uno al otro, pero si los dos salen en fase, hay una interferencia constructiva y el haz difractado no se anula y es detectable. Esto ocurre cuando la diferencia de recorrido entre los dos frentes es un múltiplo de la longitud de

onda  $\lambda$  y matemáticamente:  $2d \sin\theta = n\lambda$  (Ley de Bragg). Como cada familia de planos tiene una distancia  $d$ , vamos a detectar estos planos a diferentes ángulos, y los resultados serán diferentes según la estructura de lo que estemos midiendo, por lo que podemos caracterizar las fases que componen la muestra en base a los diferentes “picos” de detección que son en realidad las reflexiones de los planos de cada fase. Para una rápida identificación se tienen tabulados los valores de las diferentes fases en fichas y se comparan con los resultados obtenidos [82].

#### *Características del equipo*

Difractómetro de polvos Bruker D8 Advance con geometría Bragg-Bretano, radiación de  $\text{CuK}\alpha$ , y detector Linxeye.

#### *Preparación de la muestra*

El volumen de cada muestra se transfirió a una membrana de celulosa para diálisis de una pulgada de ancho. Una vez en las membranas, las muestras se colocaron en un vaso de precipitado de 500 mL con agua desionizada a 40 °C durante 3 días, reemplazando el agua cada 24 h. Para obtener el producto seco para la caracterización por espectroscopia de infrarrojo, las muestras se centrifugaron a 4000 rpm durante 30 min y se retiró el sobrenadante. En seguida, se adicionaron 5 ml de isopropanol y se centrifugaron a las mismas condiciones antes descritas. Finalmente, las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente.

Los polvos se embebieron en una matriz polimérica de polivinil alcohol (PVA). En una disolución de 50 mg de PVA en 1 mL de agua desionizada se añadieron 10 mg de NPs de Au. La suspensión resultante se calentó hasta lograr una mezcla homogénea. Se tomaron 100  $\mu\text{L}$  de la mezcla y se colocó en un sustrato de vidrio evitando la formación de burbujas. La muestra se dejó secar a temperatura ambiente durante 48 h en un desecador.

### 3.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

#### *Principio de la técnica*

La mayoría de elementos estructurales de un material son de tamaño microscópico, esto quiere decir que, no es posible verlos a simple vista. Como ejemplo se encuentran la forma y el tamaño promedio de grano, para poderlo observar es necesaria la ayuda de algún tipo de microscopio [83].

La microscopia es una herramienta extremadamente útil en el estudio y caracterización de materiales. Algunas de las aplicaciones importantes que dependen de la examinación microestructural son las siguientes: para medir la relación entre las propiedades y la estructura (defectos) y que estos sean apropiadamente entendidos, para predecir las propiedades del material una vez que estas relaciones han sido establecidas, para diseñar aleaciones con nuevas combinaciones de propiedades, para determinar la temperatura a la cual un material ha de recibir correctamente un tratamiento con calor, y para saber con certeza la resistencia a la fractura de un material [83]

El límite de aumento para un microscopio óptico es de aproximadamente 2000 X, en consecuencia, algunos elementos estructurales son demasiado finos o demasiado pequeños para poder ser observados usando un microscopio óptico. En este caso es necesario el uso de un microscopio electrónico que tienen la capacidad de aumentos mucho más elevados [83].

La imagen de la estructura en observación es formada por un haz de electrones en lugar de radiación electromagnética. De acuerdo a la mecánica cuántica, a elevadas velocidades los electrones se comportan como ondas, teniendo una longitud de onda que es inversamente proporcional a su velocidad. Cuando los electrones son acelerados a través de voltajes elevados los electrones pueden tener longitudes de onda en el orden de 0.003 nm (3 pm), los grandes aumentos y el poder de resolución de estos microscopios dependen de la longitud de onda alcanzada por los electrones. El haz de electrones es enfocado con lentes magnéticas. Sin embargo, la geometría de los componentes del microscopio es similar a la de un microscopio óptico [83].

La superficie de la muestra a examinar es barrida con el haz de electrones y los electrones reflejados (o retrodispersos) son colectados, después son llevados, a la misma velocidad con la que fueron dispersados, a través de un tubo de rayos catódicos (similar a una

pantalla de TV). La imagen formada en la pantalla, la cual es fotografiada, presenta las características de la superficie de la muestra. La superficie puede ser o no puede ser pulida, pero debe mostrar conductividad eléctrica; un recubrimiento muy delgado puede ser aplicado a superficies que no sean conductoras. El rango de aumento para este microscopio va de 10X a 50,000X, además permite observar la profundidad de campo. Con los accesorios apropiados se pueden realizar análisis cualitativos y semicuantitativos de la composición elemental de áreas muy localizadas en la superficie [83].

La interacción del haz de electrones con el espécimen causa la generación de muchas señales, las cuales pueden ser utilizadas para modular la intensidad en la pantalla y producir la imagen. Las dos señales más comúnmente usadas para producir imágenes son los electrones secundarios (SEs) y los electrones retrodispersos (BSEs). La alta profundidad se genera cuando una muestra rugosa presenta diferentes alturas en su superficie y estas se encuentran en foco al mismo tiempo, este método requiere que el ángulo de convergencia del haz sea pequeño, para que el haz parezca chico en comparación con las grandes diferencias de alturas en la superficie de la muestra. [84]

### *Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)*

#### *Principio de la técnica*

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), es un instrumento que al igual que el SEM es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor. El funcionamiento es igual al de un SEM convencional; se barre un haz de electrones sobre la superficie de la muestra mientras que en un monitor se visualiza la información que nos interesa en función de los detectores disponibles [85].

La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM reside en el sistema de generación de electrones. El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (0.02 - 5 kV); esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico [85].

Otra característica muy destacable de los FESEM es la utilización de detectores dentro de la lente, (in lens). Estos detectores están optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento del equipo [85].

#### *Características del equipo*

Se utilizaron dos equipos de SEM, el primero es un SEM modelo TESCAN VEGA3 con aditamento de electrones transmitidos.

El segundo equipo es un SEM de emisión de campo con fuente de Tungsteno, modelo DUAL BEAM FIB/SEM: FEI NANOLAB 600.

#### *Preparación de la muestra*

Se tomó una gota de la suspensión de NPs después del proceso de lavado, y se colocó sobre una rejilla de cobre filmada con carbón, posteriormente se dejó evaporar en un desecador por 24 h.

### 3.3. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

#### *Principio de la técnica*

La microscopía electrónica es utilizada para caracterizar la morfología, estructura de los sólidos, tamaño cristalino, examinar defectos y determinar la distribución de elementos [86]. En un microscopio electrónico de transmisión (TEM) se produce un haz de electrones a partir del calentamiento de un filamento de  $\text{LaBF}_6$ , que es acelerado en alto vacío y enfocado por campos magnéticos sobre una muestra [86, 87], al impactar genera señales directamente relacionadas con la estructura y morfología de la muestra observada, la longitud de onda de los electrones al ser tan pequeña permite una resolución por debajo de 0.1nm [86].

El proceso de formación de una imagen de TEM involucra electrones que se transmiten a través de la muestra sobre la que hizo incidir un haz de electrones coherentes. De acuerdo a la interacción que se produzca entre el haz de electrones y la muestra al atravesar ésta los



electrones se pueden clasificar en electrones no desviados, electrones desviados elásticamente y electrones inelásticos [87]. El haz que atraviesa directamente la muestra es detectado formando una proyección bidimensional de ésta (imagen de campo claro), o también se puede detectar el haz difractado (imagen de campo oscuro) [86].

Los electrones acelerados por una diferencia de potencial mayor a  $10^6$  V [86], atraviesan la muestra, se dispersan al pasar a través de ella y se enfocan con un lente objetivo, para luego amplificarse en un lente y construir una imagen del objeto. Las muestras a observar por esta técnica deben poseer espesores menores a 200 nm. El TEM presenta dos ventajas con respecto a otras microscopías: primero, el aumento y poder de resolución que tiene y segundo, posee la capacidad de proporcionar una imagen e información acerca del patrón de difracción de la muestra en una misma medida [88].

En TEM se manejan frecuencias del haz más intensas que en las usadas en muchas otras herramientas analíticas. La riqueza de la información accesible de estas técnicas es impresionante, no solo se pueden obtener imágenes excepcionales de gran resolución, adicionalmente también es posible caracterizar cristalográficamente la fase, la orientación cristalográfica (usando patrones de difracción), generar mapas elementales (usando EDS o EELS), y adquirir imágenes con un destacado contraste elemental (campo oscuro), todo esto se puede obtener de áreas localizadas con una precisión de nm.[89]

#### *Características del equipo*

Se utilizó un TEM modelo Jeol-Jem 2010 TEM, con filamento de  $\text{LaB}_6$ .

#### *Preparación de la muestra*

Se tomó una gota de la suspensión de NPs después del proceso de lavado, y se colocó sobre una rejilla de cobre filmada con carbón, posteriormente se dejó evaporar en un desecador por 24 h.

El software que se utilizó para el conteo de partículas fue imageJ, y las partículas se midieron desde sus extremos más largos.

### 3.4. Espectroscopia UV-visible

#### *Principio de la técnica*

Un espectrómetro es un instrumento que proporciona información relacionada con la intensidad de radiación en función de la longitud de onda o de la frecuencia. Un espectrofotómetro es un espectrómetro equipado con una o más rendijas de salida y transductores fotoeléctricos que facilitan la determinación de la relación entre la potencia radiante de dos haces en función de la longitud de onda [90].

Esta técnica se basa en la medición de la transmitancia  $T$ , la reflectancia  $R$  y de la absorbancia  $A$  de disoluciones que están en celdas transparentes que tienen una longitud de trayectoria de  $b$  en cm, en un rango de longitud de onda entre 190 y 800 nm. Cuando una radiación de cierta  $\lambda$  incide sobre una muestra se produce la absorción parcial de la misma, produciendo una transición en los niveles energéticos de la especie (ya sea un átomo, una molécula, una partícula o un ion) y pasando ésta a un estado excitado ( $Y^*$ ) [90].

Todos los materiales interactúan de alguna forma con la luz, los fotones causan diversos fenómenos cuando interactúan con la estructura electrónica o cristalina de un material. Si los fotones interactúan con los electrones de valencia muchos fenómenos pueden ocurrir, si donan su energía al material ocurrirá una absorción. Si los fotones transmiten su energía al material, pero en ese mismo instante el material libera un fotón de la misma energía del fotón incidente, entonces se da la reflexión. Finalmente, si los electrones no interactúan con la estructura electrónica del material, se da el fenómeno de la transmisión [91].

La fracción del haz que es absorbido se relaciona con el grosor del material y la forma en que interactúan los fotones con la estructura electrónica del material, la intensidad del haz después de pasar a través del material está dada por:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (1)$$

Donde  $x$  es el camino a través el cual los fotones se mueven, normalmente es el grosor del material,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal,  $I_0$  es la intensidad del haz después de la reflexión en la cara frontal,  $I$  es la intensidad del haz cuando este alcanza la superficie trasera. Esta ecuación es conocida como la ley de Bouguer o la ley de Beer–Lambert, y muestra al coeficiente de absorción lineal como una función de la longitud de onda para muchos materiales [91].

### *Características del equipo*

El espectrofotómetro que se utilizó para la caracterización por UV-Vis es el modelo Thermo scientific, Genesys 10S UV- Vis, con celdas de cuarzo de 1cm de paso óptico.

### *Preparación de la muestra*

Se tomó una alícuota de la suspensión de NPs de Au después del proceso de lavado, y se realizó la medición en una celda de cuarzo con paso óptico de 1cm.

## 3.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

### *Principio de la técnica*

La técnica de Análisis Termogravimétrico, (del acrónimo inglés TGA, Thermal Gravimetric Analysis), mide la cantidad y rapidez del cambio en peso de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo en una atmósfera controlada. De manera general, permite realizar medidas para determinar la composición de los materiales y predecir su estabilidad a temperaturas de hasta 1,500 °C. Esta técnica puede, por tanto, caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación [92].

### *Características del equipo*

El analizador térmico que se utilizó es el siguiente: Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter, que se desempeña actualmente con las siguientes características:

- a) Intervalo de temperatura: 80 a 1,500 °C.
- b) Atmósferas de trabajo: nitrógeno y helio.
- c) Crisoles: aluminio y alúmina.

### *Preparación de la muestra*

Una vez obtenidas las cuatro distintas suspensiones de NPs Au se realizó la limpieza de las mismas para remover el exceso de estabilizante (CTAB) utilizado. El volumen de cada muestra se transfirió a una membrana de celulosa para diálisis de una pulgada de ancho. Una vez en las membranas, las muestras se colocaron en un vaso de precipitado de 500 mL con agua desionizada a 40 °C durante 3 días, reemplazando el agua cada 24 h. Para obtener el producto seco para la caracterización, las muestras se centrifugaron a 4000 rpm durante 30 min y se retiró el sobrenadante. En seguida, se adicionaron 5 ml de isopropanol y se centrifugaron a las mismas condiciones antes descritas. Finalmente, las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente.

Se utilizaron crisoles de aluminio (Weitzch,  $T_{\text{máx}}=600$  °C). El análisis de TGA se realizó a un máximo de 550 °C para evitar la descomposición del crisol.

La cantidad de muestra utilizada fue de 10 mg.

## Capítulo 4 Metodología

### 4.1 Materiales y Equipo

Los reactivos que se utilizaron fueron: ácido tetracloroaurico hidratado,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99.99%), citrato de sodio (Sigma-Aldrich, 98%), borohidruro de sodio,  $\text{NaBH}_4$  (Fluka, 99%), agua desionizada (MilliQ, Millipore, resistividad 18  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ), bromuro de cetiltrimetilamonio (Sigma-Aldrich, 99%), ciclohexano (Tecsiquim, 99%), acetona (Sigma-Aldrich, 99%), ácido ascórbico (Sigma-Aldrich, 99%), nitrato de plata,  $\text{AgNO}_3$  (Fluka), ácido mercaptosuccínico (Sigma-Aldrich, 97%), hidróxido de potasio,  $\text{KOH}$  (Aldrich, 85%), bromuro de tetraoctilamonio (Aldrich, 98%), tolueno (Sigma-Aldrich, 99%), tetrahidrofurano (Tecsiquim, grado HPLC), poli(3-hexiltiofeno) (Rieke Specialty Polymers, grado electrónico), [6,6]-fenil-C61-ácido butírico metil éster (Lumtec Luminiscence Technology Corp., grado HPLC), óxido de estaño e indio, (Cytodiagnosics, 8-12  $\Omega$ ), isopropanol (Reasol, grado industrial), membrana de celulosa para diálisis de una pulgada de ancho (D9777-100FT, Sigma-Aldrich), poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirensulfonato), PEDOT:PSS (Aldrich, 1.3 %P/P dispersión en agua, grado conductor).

Equipos empleados: centrifuga marca Labtek, modelo XC-2000, baño ultrasónico marca Elma, modelo S 30 H y spin coater marca SPI supplies, modelo KW-4a. Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier modelo Tensor 27, Bruker, con una fuente MIR y con el accesorio de ATR modelo Platinum ATR, Bruker con cristal de diamante. Difractómetro de polvos Bruker D8 Advance con geometría Bragg-Bretano, radiación de  $\text{CuK}\alpha$ , y detector Linxeye. Se utilizaron dos equipos de SEM, el primero es un SEM modelo TESCAN VEGA3 con aditamento de electrones transmitidos. El segundo equipo es un SEM de emisión de campo con fuente de Tungsteno, modelo DUAL BEAM FIB/SEM: FEI NANOLAB 600. TEM modelo Jeol-Jem 2010 TEM, con filamento de  $\text{LaB}_6$ . Espectrofotómetro Thermo scientific, Genesys 10S UV- Vis, con celdas de cuarzo de 1cm de paso óptico. Analizador térmico Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter. Se utilizaron crisoles de aluminio (Weitzch,  $T_{\text{máx}}=600$  °C).

### 4.2 Síntesis de nanopartículas de oro

Las NPs de Au se sintetizaron mediante un método secuencial de crecimiento modificado, propuesto por *C.J. Murphy y colaboradores* [50]. Se prepararon dos mezclas de reacción, denominadas suspensión semilla y disolución de crecimiento.

Para obtener la suspensión semilla, en un matraz volumétrico de 10 mL, se mezcló 57  $\mu\text{L}$  de una disolución acuosa de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  44 mM (Sigma-Aldrich, 99.99%) con 250  $\mu\text{L}$  de una disolución acuosa de citrato de sodio 10 mM (Sigma-Aldrich, 98%), añadiendo finalmente 600  $\mu\text{L}$  de una disolución acuosa de  $\text{NaBH}_4$  0.1 M (Fluka, 99%). En seguida se aforó con agua desionizada y se agitó manualmente. Finalmente, la mezcla se dejó reposar durante 4 h a temperatura ambiente [50].

Para la disolución de crecimiento, en un matraz volumétrico de 100 mL, se agregaron 568  $\mu\text{L}$  de una disolución de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  44 mM (Sigma-Aldrich, 99.99%) y se aforó con agua desionizada. Posteriormente en un vaso de precipitado de 500 mL se adicionaron 3 g de bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB, (Sigma-Aldrich, 99%), 1.5 mL de ciclohexano (Tecsiquim, 99%), y 2 mL de acetona (Sigma-Aldrich, 99%). La mezcla se calentó hasta 60 °C bajo agitación magnética. Por último, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente [50].

A continuación, con la finalidad de obtener NPs de Au de distinto tamaño y forma, se prepararon 8 mezclas de reacción en frascos de 20 mL. Para cada caso se añadió un volumen de la suspensión semilla que se muestra en la Tabla 1. Enseguida, a cada frasco se le agregaron, 10 mL de disolución de crecimiento anteriormente preparada, 500  $\mu\text{L}$  de una disolución de ácido ascórbico (AA) 0.1 M y 5  $\mu\text{L}$  de una disolución de  $\text{AgNO}_3$  10 mM. La mezcla de reacción se agitó manualmente durante 5 min a temperatura ambiente [50].

Tabla 3. Condiciones de reacción para la generación de NPs de Au.

Nombre de mezcla de reacción	Volumen de suspensión semilla ( $\mu\text{L}$ )	Volumen de disolución de crecimiento (mL)	Volumen de 0.1 M de AA (mL)	Volumen de 0.01 M de $\text{AgNO}_3$ ( $\mu\text{L}$ )
a1	1000	10	0.5	5
a2	500	10	0.5	5
a3	250	10	0.5	5
a4	125	10	0.5	5
a5	90	10	0.5	5
a6	60	10	0.5	5
a7	30	10	0.5	5
a8	15	10	0.5	5

#### 4.3 Limpieza de NPs de Au

Una vez obtenidas las 8 distintas suspensiones de NPs Au se realizó la limpieza de las mismas para remover el exceso de estabilizante (CTAB) utilizado. Por lo tanto, para cada muestra obtenida, se redujo el volumen aproximadamente hasta un tercio del original. El volumen resultante de cada muestra se transfirió a una membrana de celulosa para diálisis (D9777-100FT, Sigma-Aldrich) de una pulgada de ancho. Una vez en las membranas, las muestras se colocaron en un vaso de precipitado de 500 mL con agua desionizada a 40 °C durante 3 días, reemplazando el agua cada 24 h. Para obtener el producto seco para la caracterización por DRX y TGA, las muestras se centrifugaron a 4000 rpm durante 30 min y se retiró el sobrenadante. En seguida, se adicionaron 5 ml de isopropanol (Reasol, grado industrial) y se centrifugaron a las mismas condiciones antes descritas. Finalmente, las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente.

#### 4.4 Modificación superficial de NPs de Au

Con la finalidad de dispersar las NPs de Au obtenidas en fase acuosa en un medio orgánico no polar, se procedió a modificar la superficie de las mismas. Para lograr la transferencia de fase acuosa a orgánica, se mezclaron 10 mL de suspensión de NPs Au con 10 mL de una disolución de 50 mL de ácido mercaptosuccínico, MSA, 0.03 M (Sigma-Aldrich, 97%). La mezcla se agitó manualmente a temperatura ambiente. A continuación, se ajustó el pH de la mezcla a pH 9 usando una disolución 1 M de KOH (Aldrich, 99%). En seguida, se añadieron 5 mL de una disolución de 25 mL de bromuro de tetraoctilamonio, TOAB, 0.150 M (Aldrich, 98%) en tolueno (Sigma-Aldrich, 99%). La emulsión resultante se colocó en un baño ultrasónico durante 5 minutos y se dejó en un rotador mecánico durante 12 h [93].

#### 4.5 Incorporación de NPs de Au en la mezcla P3HT/PCBM.

En un vial de 1 mL se agregaron 5 mg de poli (3-hexiltiofeno), P3HT, (Rieke Specialty Polymers, grado electrónico), y 5 mg de [6,6]-fenil-C61-ácido butírico metil ester, PCBM, (Lumtec Luminiscence Technology Corp., grado HPLC), Posteriormente, se añadió 1 mL de la suspensión de NPs de Au dispersadas en tolueno y se mantuvo bajo agitación magnética durante 12 h.

#### 4.6 Recubrimiento del sustrato con P3HT/PCBM y NPs de Au mediante spin coating

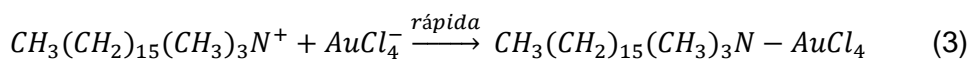
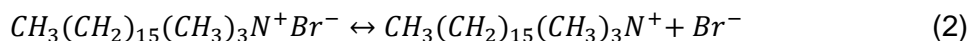
Se utilizó un sustrato de vidrio con un recubrimiento de óxido de estaño e indio, ITO, (Cytodiagnosics, 8-12  $\Omega$ ) con un área de 1.5 x 1 cm<sup>2</sup>. Antes de realizar el spin coating, se colocó 20  $\mu$ L de una disolución acuosa de PEDOT:PSS; la muestra se secó en una estufa durante 20 minutos a una temperatura de 80 °C. En seguida, se añadieron 20  $\mu$ L de la mezcla P3HT/PCBM/Au<sub>NPs</sub> y se llevó a cabo el spin coating. Posteriormente, la muestra se colocó nuevamente en la estufa durante 10 min a 80 °C. El paso anterior se realizó por triplicado. Para obtener el recubrimiento por spin coating se mantuvo una velocidad de giro de 4000 rpm durante 30 s [94].



## Capítulo 5 Análisis de Resultados

### 5.1 Mecanismo de interacción H<sub>AuCl<sub>4</sub></sub>-CTAB

Como se mencionó anteriormente la presencia de CTAB alrededor de las NPs de Au es crucial para promover la formación de partículas diferentes a esferas y barras [53]. El uso de CTAB promueve la formación de partículas con morfología de esferas, barras [55-57] y coronas [11, 52] ya que éste surfactante bloquea selectivamente ciertas áreas donde suele darse el crecimiento [95]. A pesar de que no se conoce con exactitud el mecanismo de formación de NPs de Au diferentes a esferas y barras, se cree que los radicales provenientes del AA presente en la disolución de crecimiento transfieren electrones a las partículas semilla, lo que reduce el oro y en presencia de CTAB promueve la formación de dichas NPs de Au [52]. El siguiente mecanismo de la interacción H<sub>AuCl<sub>4</sub></sub>-CTAB fue propuesto por Kahn [56]:

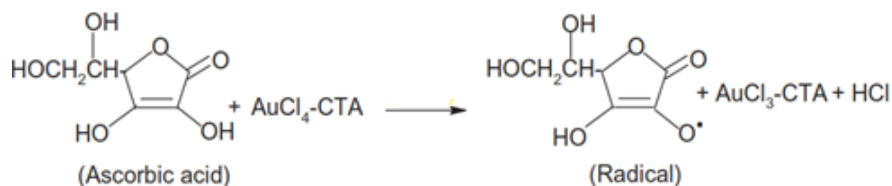


La ecuación (1) representa la disociación de H<sub>AuCl<sub>4</sub></sub> en AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> y H<sup>+</sup> en disolución acuosa. Posteriormente, la molécula de CTAB se ioniza, ecuación (2), y se forma el complejo CTA-AuCl<sub>4</sub> (ecuación 3), produciendo una coloración amarilla transparente en la disolución (figura 12).

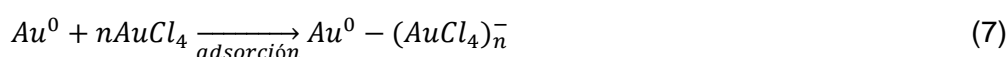
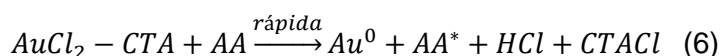
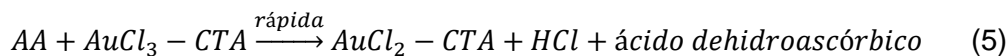


Figura 12. Disolución de crecimiento

Una vez formado el complejo entre el CTAB y el precursor de oro, se lleva a cabo la reducción de éste mediante AA:



(4)



En la ecuación (4) se asume que el AA transfiere un protón al complejo CTA-AuCl<sub>4</sub> en una reacción redox de un paso, formando un radical AA\* y el complejo AuCl<sub>3</sub>-CTA. En la siguiente reacción (ecuación 5) se lleva a cabo la rápida reducción de AuCl<sub>3</sub>-CTA mediante el radical, dando como resultado ácido dehidroascórbico y el complejo AuCl<sub>2</sub>-CTA. Dicho complejo recibe otro electrón del AA y se obtiene Au<sup>0</sup> y un radical AA\* (ecuación 6). Finalmente, en la ecuación 7 se observa como el AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> se adsorbe en la superficie de Au<sup>0</sup> [56].

Por lo tanto, en este trabajo se propone el siguiente mecanismo general de formación de NPs de Au. En primer lugar, se prepara una suspensión de partículas de Au. En este punto se lleva a cabo un proceso de nucleación y crecimiento donde la sal, HAuCl<sub>4</sub>, se reduce por efecto del NaBH<sub>4</sub>, formando átomos de Au<sup>0</sup>, denominados núcleos o semillas (de esto proviene el nombre suspensión semilla) [43]. Posteriormente, dichos núcleos continúan creciendo consumiendo el resto de los átomos Au<sup>0</sup> provenientes del precursor presente en el medio de reacción hasta alcanzar la saturación. Finalmente, el sistema coloidal generado entra en un estado de equilibrio, donde el tamaño de partícula es homogeneizado debido a la maduración de Ostwald (sección 2.4) [50]. Posteriormente, se lleva a cabo el crecimiento de las semillas. Cuando se mezclan las disoluciones de crecimiento y la suspensión semilla (más otros reactivos, Tabla 1), sucede que la cantidad de núcleos nuevos generados es mínima ya que el AA no tiene la capacidad de reducir HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O a Au metálico. Para que el AA lleve a cabo una reducción posterior (etapa de crecimiento) es necesaria la presencia del estabilizante y de las semillas de Au. Por lo tanto, la mayoría de los átomos Au<sup>0</sup> a partir de la reducción de HAuCl<sub>4</sub> en el medio

se adhieren a las partículas de Au ya existentes promoviendo el crecimiento de éstas [50]. De este modo, se puede controlar el crecimiento de las NPs de Au y su morfología.

## 5.2 Limpieza de NPs de Au

El CTAB es un reactivo esencial para la formación de las NPs de Au con morfología anisotrópica, sin embargo, su tratamiento antes de comenzar la reacción y la remoción de su exceso después del término de la reacción es importante para la caracterización de las NPs de Au y la futura transferencia de fase que se presenta más adelante en este capítulo. En primer lugar, es necesario calentar a 60 °C la disolución de crecimiento para que el CTAB se disuelva en su totalidad. De este modo, la disolución de crecimiento adquiere un color amarillo transparente (Figura 13 b).

De lo contrario, si el CTAB no se disuelve totalmente ocurre que éste cristaliza formando una especie de pasta de apariencia gelatinosa y la mezcla permanece con una coloración blanca-perla (Figura 13 a).

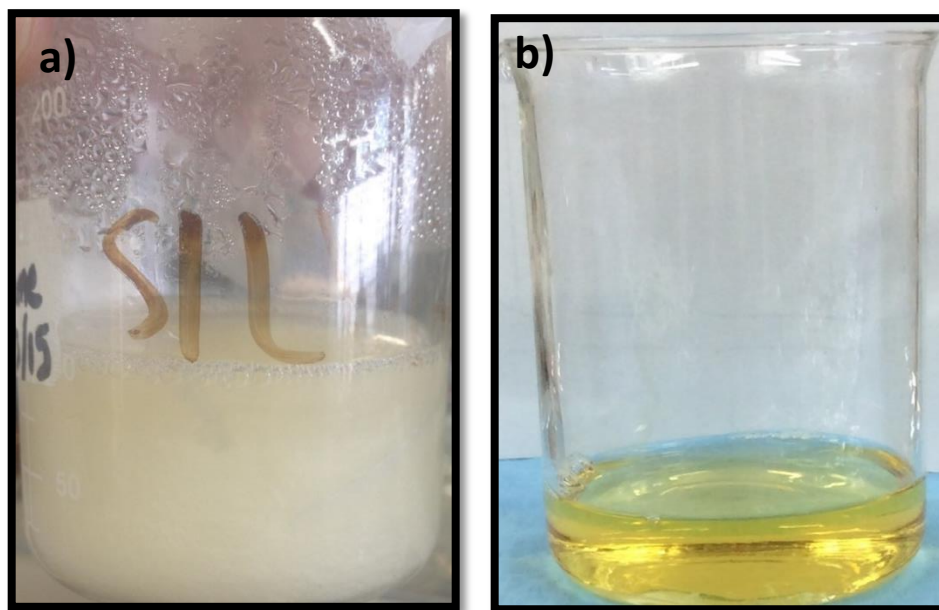


Figura 13. a) Imagen de la disolución de crecimiento a) con CTAB sin disolver y sin calentamiento y b) con CTAB disuelto con calentamiento

Cuando el CTAB se ha disuelto adecuadamente en la disolución de crecimiento, se puede proceder a mezclar la suspensión semilla con la disolución de crecimiento en las cantidades

referidas en la Tabla 1 (sección de Metodología) y se obtiene una mezcla final como se aprecia en la Figura.14.



Figura 14. Suspensión semilla de Au.

Una vez realizado el proceso de limpieza, se procedió a la caracterización de las NPs de Au generadas empleando diferentes volúmenes de la suspensión semilla. Los resultados de DRX, FTIR y TGA para las muestras de a1, a2, a3, a4, a5, a6, a7 y a8 son muy similares, por lo que solo se muestra el resultado de una de ellas a modo de ejemplo.

### 5.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

En la Figura 15 se observa el difractograma correspondiente a las NPs de Au. Se observan cuatro picos característicos del Au aproximadamente a  $2\theta = 37.5^\circ$ ,  $44.5^\circ$ ,  $65^\circ$  y  $78^\circ$ , correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311), respectivamente de acuerdo con la tarjeta JPDC 65-2870. El Au se encuentra en una fase cúbica centrada en las caras.

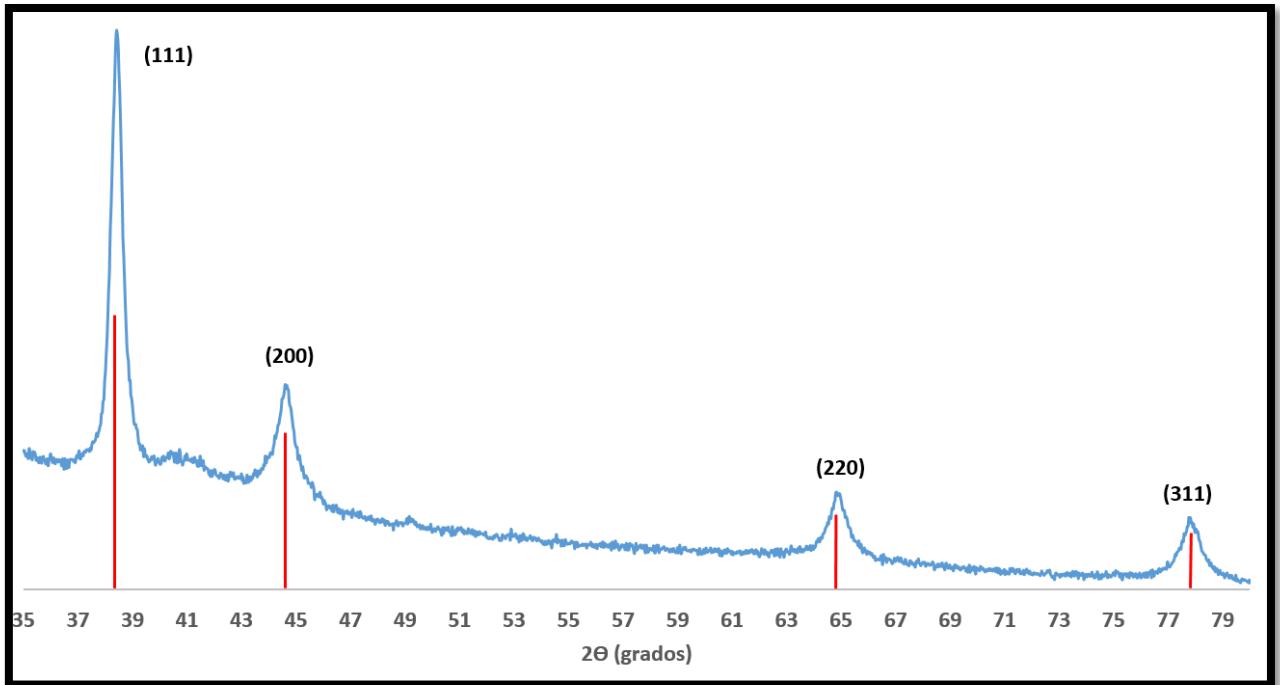


Figura 15. Difractograma de NPs de Au

#### 5.4 Análisis termogravimétrico

Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico, que se muestra en la Figura 16, el cual permite identificar cuantitativamente el CTAB presente en la superficie después de realizar la limpieza de las NPs de Au.

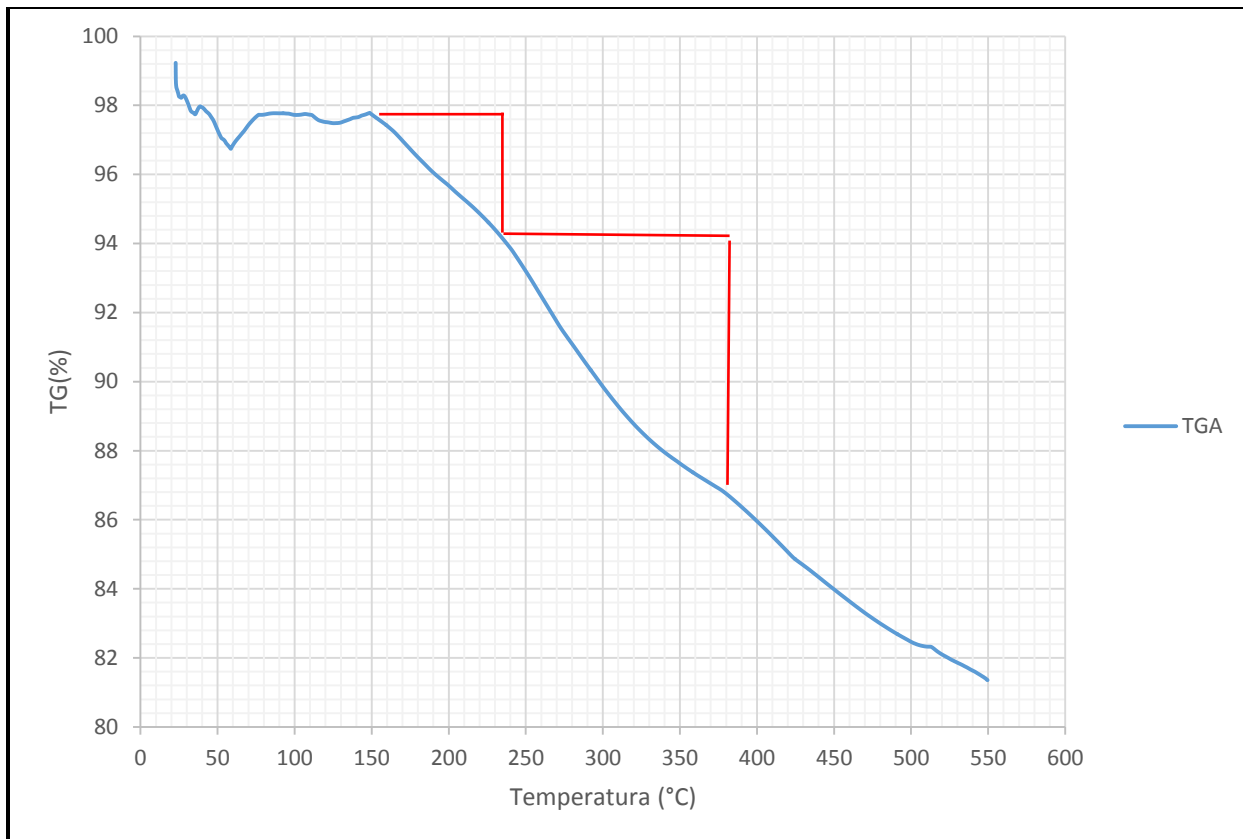


Figura 16. Termograma del sistema CTAB-NPs de Au.

En el termograma se observan varios puntos de inflexión. Los puntos de inflexión debajo de los 100 °C se atribuyen a la evaporación de remanentes de agua y de isopropanol (punto ebullición: 82.6 °C), usado en el proceso de limpieza. Posterior a los 100 °C se presentan dos puntos de inflexión. El primero alrededor de los 235 °C que corresponde a la degradación de CTAB fisisorbido. Cabe mencionar que el punto de fusión del CTAB varía entre los 237 y los 243 °C [102]. El segundo punto de inflexión se encuentra aproximadamente en los 380 °C e indica la degradación del CTAB anclado a la superficie de las NPs de Au [102]. La diferencia entre la pérdida de masa del primer y segundo punto de inflexión es alrededor del 9% de CTAB fisisorbido, el 7% restante corresponde al CTAB anclado a la superficie de las NPs de Au. Como se mencionó en el capítulo 3, el análisis solo se pudo realizar hasta los 550°C debido a que los crisoles de aluminio soportan una temperatura máxima de 600 °C. Debido a lo anterior, no se puede asegurar que el 80% de masa residual al terminar el tratamiento térmico corresponde a la masa de las NPs de Au, ya que el punto de fusión del Au es de 1064 °C [96] y menor a 1000 °C sólo cuando las NPs de Au son menores a los 20 nm [97].

## 5.5 Microscopia electrónica de transmisión

La Figura 17 muestra las micrográficas obtenidas a partir de un TEM que corresponden a las muestras a2, a4 y a8. Las partículas a2 son esféricas (Figura 17 a2), mientras que a4 y a8 son polígonos irregulares. Como se observa, tanto el tamaño como la morfología de las NPs están en función del volumen de la suspensión semilla. En la etapa de crecimiento (Tabla 1), conforme se disminuye la cantidad de suspensión semilla de Au añadida en los frascos se obtienen partículas de mayores dimensiones y con mayor número de picos (Figura 17). Se estimó que el tamaño promedio de partícula para cada caso es de aproximadamente  $24 \pm 6$  nm,  $60 \pm 14$  nm, y  $168 \pm 34$  nm para las muestras a2, a4, y a8, respectivamente. Como se mencionó en la sección 2.5, AA (potencial estándar de reducción: 0.06 V) usualmente se utiliza como un agente reductor débil ya que no tiene la capacidad de reducir  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{AuCl}_4^-$ : potencial estándar de reducción: 0.96 V) a Au metálico. Para que el AA lleve a cabo una reducción posterior (etapa de crecimiento) es necesaria la presencia del CTAB y de las semillas de Au [50]. De la sección 2.4 y 5.2 se sabe que si se aumenta o disminuye la cantidad de suspensión semilla se tendrá una mayor o menor cantidad de núcleos de Au, respectivamente, presente en la etapa de crecimiento. Además, es importante recordar que la cantidad de  $\text{HAuCl}_4$  se mantiene constante a lo largo de toda la etapa de crecimiento. Por lo tanto, si se aumenta la cantidad de suspensión semilla, como ocurre en las muestras a1-a3, se tienen un mayor número de núcleos de Au, y los átomos  $\text{Au}^0$  provenientes de la reducción de  $\text{HAuCl}_4$  en el medio, se reparten entre los muchos núcleos existentes de Au. Por lo tanto, en dichas suspensiones se tendrán partículas de menores tamaños. Por el contrario, en las muestras a4-a8, conforme se reduce la cantidad de suspensión semilla (núcleos) se tienen partículas más grandes porque todos los átomos  $\text{Au}^0$  provenientes de la reducción de  $\text{HAuCl}_4$  en el medio se reparten entre los pocos núcleos existentes. A su vez, *Liz-Marzán y colaboradores* [54] observaron que conforme la relación,  $\text{HAuCl}_4/\text{semilla Au}$  es disminuida, las partículas tienden a tener picos más cortos, además de tener menores dimensiones. Es importante recordar que la cantidad de  $\text{HAuCl}_4$  se refiere a la cantidad empleada en mL en la disolución de crecimiento que se mantiene constante (sección 4.2).

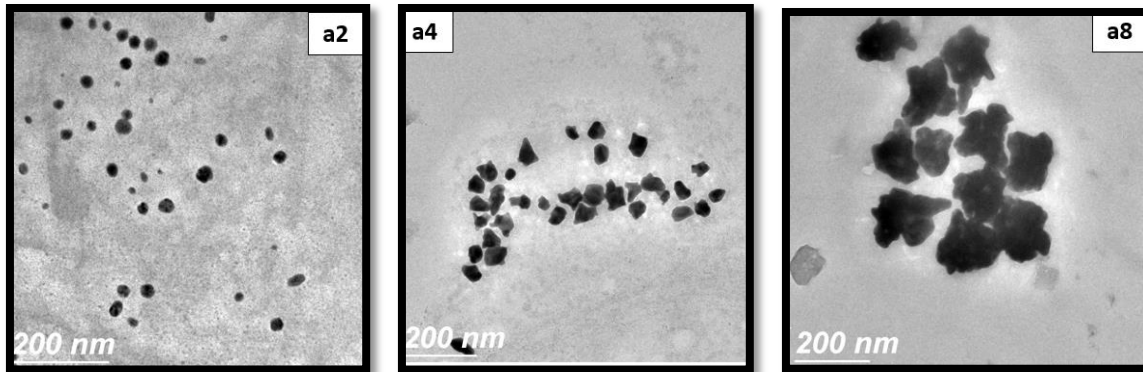


Figura 17. Micrografías de TEM de Au (a2) nanoesferoides y (a4 y a8) polígonos irregulares. Escala a 200 nm.

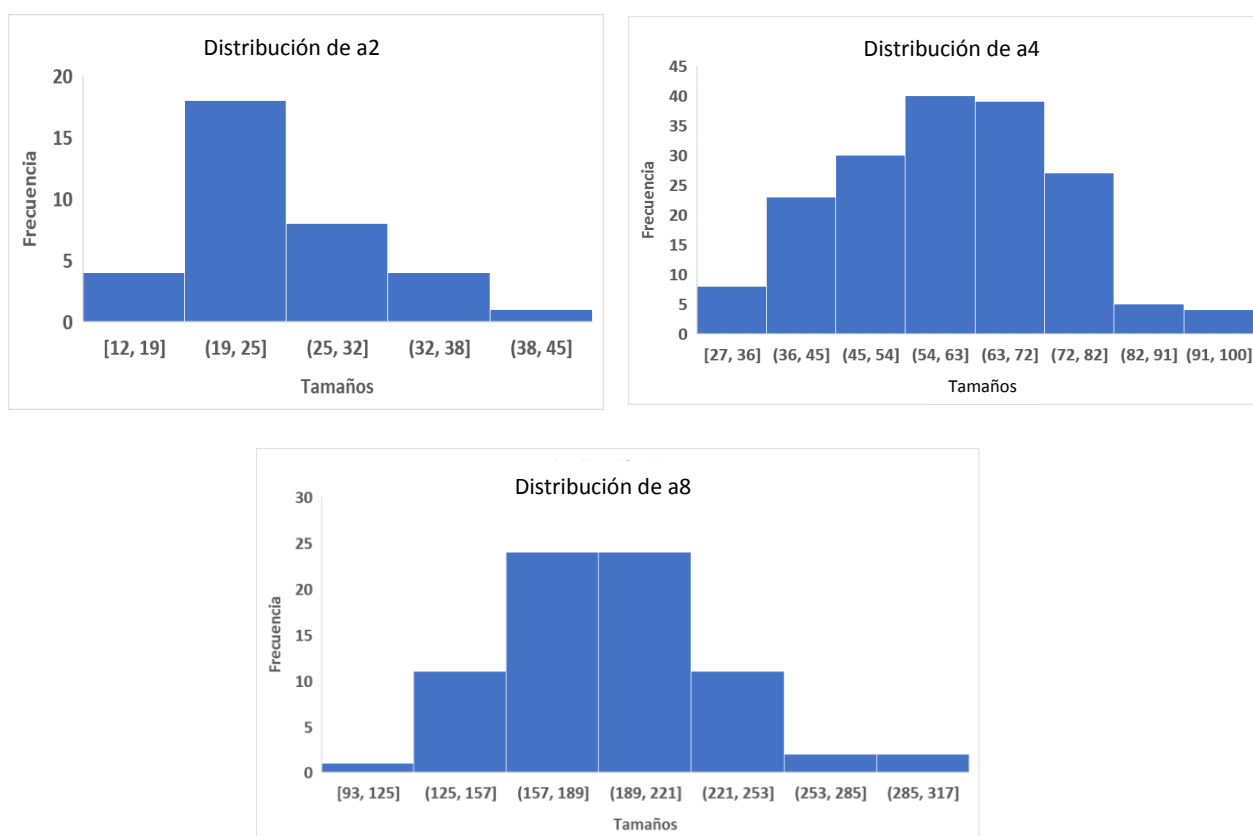


Figura 18. Histogramas de la distribución de tamaños de las muestras a2, a4 y a8.

Como se observa en las micrografías no se obtuvieron nanobarras de Au, como se esperaba inicialmente. En su lugar se obtuvieron esferoides de Au y polígonos irregulares. El mecanismo que domina la formación de NPs de Au de distintas morfologías ha evolucionado empíricamente a lo largo del tiempo, especialmente en un material como el Au ya que la energía superficial de sus caras principales de sus cristales es muy similar [49]. Aunado a lo



anterior, los métodos de síntesis para la obtención de NPs de Au con morfología de barras, estrellas, triángulos coronas, etc., son muy similares [11,13, 49-57, 60].

Murphy y colaboradores [98] reportaron que el CTAB no se adsorbe en los dos extremos de las nanobarras de Au (específicamente en la cara {111}), sino en los costados de la nanobarra, ver Figura 19. Lo anterior, promueve el crecimiento de las nanobarras de Au sobre los extremos {111} y a lo largo del eje [110]. Por lo tanto, el mecanismo general para la formación de barras comienza con las partículas semilla monocristalinas. En segundo lugar, los grupos funcionales de los estabilizantes (en este caso CTAB), se adhieren a la cara {100} de la semilla de Au. Por último, la adición de Au en las caras {111} conlleva al crecimiento de la nanobarra [98].

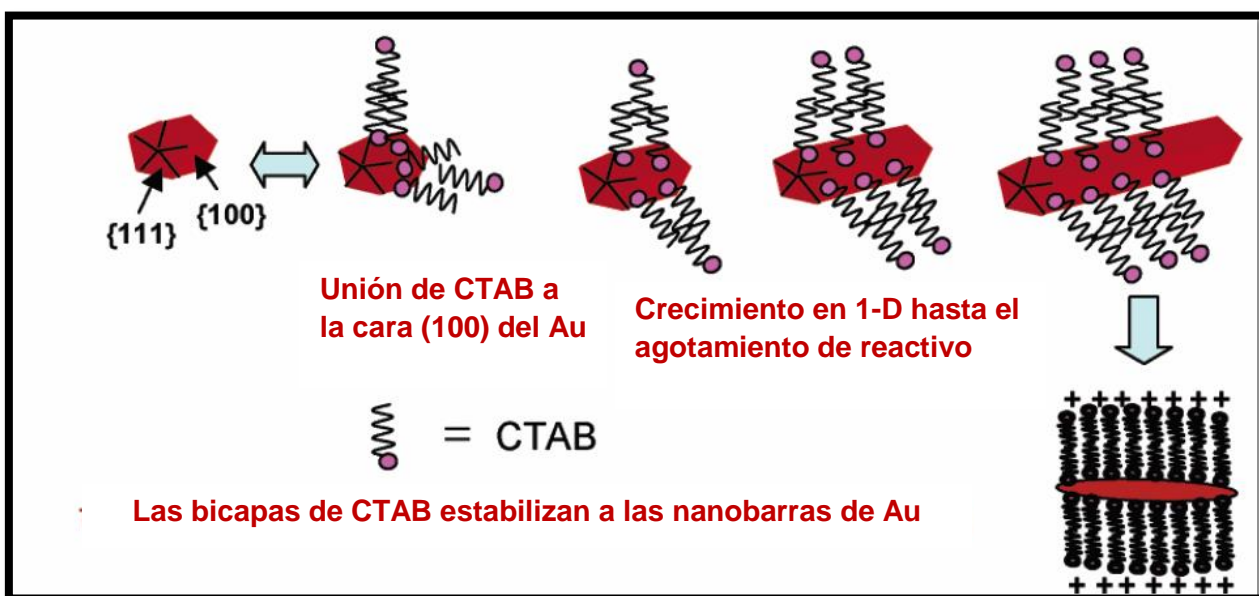


Figura 19. Mecanismo propuesto para el crecimiento de nanobarras de Au usando CTAB [98]

Por otra parte, también existen evidencias del crecimiento de NPs de Au de diversas morfologías. *Dulal Senapati* [49] reportó la síntesis de NPs de Au con morfologías poligonales regulares (estrellas, bipirámides) e irregulares (coronas y triángulos con picos desiguales, etc.) en función de la cantidad de CTAB empleado (desde 0.001 M hasta 0.4 M) y manteniendo la cantidad de los demás reactivos constante. A menores concentraciones de CTAB, los autores observaron que las NPs de Au formadas tienen morfologías poligonales irregulares y conforme la concentración aumenta las NPs de Au forman polígonos regulares, específicamente formas bipiramidales. Por lo tanto, comentan que el factor más importante para obtener NPs de Au con formas puntiagudas es la concentración de CTAB.

Por otro lado, los autores también mencionan que las NPs de Au recubiertas con CTAB poseen una carga positiva debido a la presencia de la doble capa del surfactante catiónico, el cual previene la aglomeración. En segundo lugar, los átomos de Au que se originan de la reducción de Au (III) mediante AA, también pueden estar anclados a las micelas de CTAB en la disolución, lo que resulta que el crecimiento de las semillas de Au este controlado por la concentración dichas micelas (sección 5.1). Además, también se reporta que conforme aumenta la concentración de CTAB, se reduce la tasa de transferencia de átomos de Au a las semillas de Au en crecimiento. Es decir, la cinética de crecimiento de NPs de Au es más lenta.

Por otra parte, los resultados de los autores muestran que las partículas con picos múltiples crecen debido a una pobre adhesión del CTAB a la superficie del Au. Las moléculas de CTAB tienen una afinidad por las caras inestables {100}. Debido a lo anterior, el crecimiento de nanobarras se lleva a cabo sobre la cara {111} donde no se adhiere el CTAB. Debido a que una baja concentración de CTAB produjo partículas con múltiples puntas, es posible que una adhesión insuficiente del CTAB en las caras {100} provoque la migración de átomos de Au hacia las caras {111}, {100} y {220}, provocando formación de diferentes morfologías de NPs de Au [49].

Por lo tanto, en este trabajo se cree que la cantidad de CTAB no fue suficiente para promover la formación de nanobarras de Au provocando que el CTAB no se adhiriera a las caras {100} del Au, como se comentó anteriormente, ocasionando la formación de polígonos irregulares.

### 5.6 Espectroscopia de UV-Vis

En la Figura 20 se presentan los espectros de UV-Vis de NPs de Au después de su limpieza en suspensión acuosa.

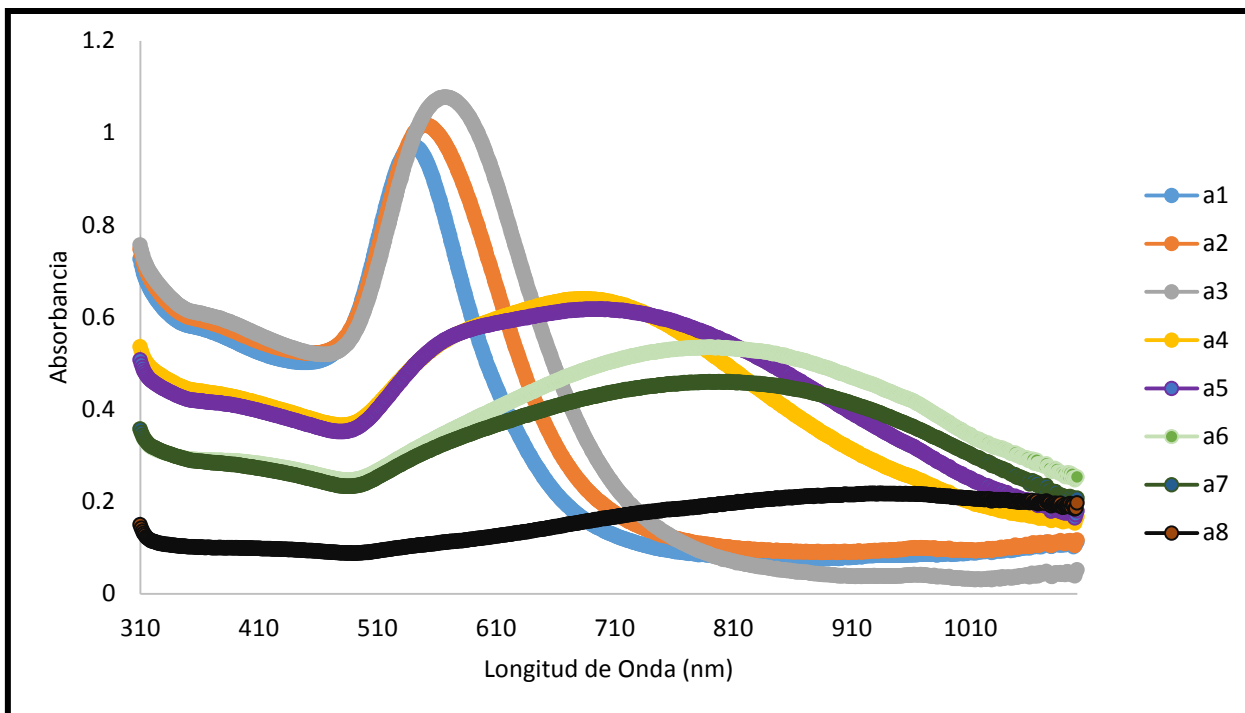


Figura 20. Espectros de UV-Vis de NPs de Au obtenidos empleando diferentes volúmenes de la suspensión semilla: a1) 1000, a2) 500, a3) 250, a4) 125, a5) 90, a6) 60, a7) 30, y a8) 15  $\mu$ L. El resto de los parámetros de reacción se mantuvieron constantes.

Se puede observar que existen picos con un máximo de absorción alrededor de los 525-570 nm en las suspensiones que contienen el mayor volumen de suspensión semilla, a1, a2 y a3, respectivamente (figura 20). El hecho de que los picos antes descritos sean angostos y simétricos sugieren que la distribución de tamaños de NPs de Au no es amplia. Dado que se observa sólo un pico máximo de absorción para cada una de las muestras desde a1 hasta a3, se sugiere que la morfología de las NPs es correspondiente a esferoides tal como se comprobó anteriormente en las micrografías TEM y como ha sido reportado en distintos trabajos [14, 51,56]. Para las muestras a4-a8 existe un hombro amplio que se extiende desde los 500 hasta los 1000 nm. Para las muestras a4 y a5 se tiene que el pico máximo de absorción se encuentra aproximadamente en  $\lambda_{m\acute{a}x}$  = 690 nm; para las muestras a6 y a7,  $\lambda_{m\acute{a}x}$  = 820 nm. Finalmente, para la muestra a8 el pico máximo de absorción se encuentra alrededor de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  = 950 nm. Se puede observar que las curvas de las muestras a4 y a5 son muy similares en su forma, ambas son anchas y sugieren distribuciones de tamaño de partícula amplias, como se mostró en la sección anterior. Las curvas de las muestras a4 y a5 son similares entre sí al igual que las curvas a6 y a7. En todas éstas se aprecia que conforme se avanza hacia la región infrarroja del espectro electromagnético se presenta un ensanchamiento, como se mencionó anteriormente esto

sugiere que el tamaño de las NPs de Au aumenta (como se muestra en las micrografías antes presentadas), pero también indica que la cantidad de éstas disminuye debido a lo planteado al final de la sección 5.7, ya que la absorbancia disminuye; el mismo patrón se observa para la curva de la muestra a8.

Por otra parte, *Liz-Marzán y colaboradores* [54] reportan la formación de partículas poligonales irregulares a las cuales denominaron “coronas”. Los autores observaron que conforme la relación,  $\text{HAuCl}_4/\text{semilla Au}$  es disminuida, la intensidad de la banda principal de la resonancia plasmónica de superficie longitudinal, RPSL, (presente en  $\lambda = 937$  nm para la muestra a8) correspondiente al plasmón localizado en las puntas de la nanocorona decrece, mientras que la banda correspondiente al plasmón del centro de la nanocorona ( $\lambda = 540$  nm para la muestra a2) se intensifica, convirtiéndose en la señal predominante.

De esta manera, se conoce que dicha respuesta óptica no corresponde a barras de Au dado que en éstas aparecen dos señales características. En las nanobarras de Au, ambas señales aparecen como bandas de absorción con picos definidos. El primer pico máximo de absorción se presenta alrededor de los 550 nm y el segundo alrededor de los 700-900 nm, dependiendo de la relación largo/ancho de las barras de Au [93]. Cabe recordar que la intención de sintetizar nanobarras de Au consistía únicamente en obtener respuesta óptica en la región del infrarrojo cercano para su posterior incorporación en la mezcla P3HT/PCBM y posible fabricación de celda solar fotovoltaica orgánicas como capa activa. De este modo se aprovecharía la resonancia plasmónica longitudinal y transversal, las cuales ayudarían a separar el excitón generado en la interfaz del P3HT/PCBM, utilizados en celdas solares fotovoltaicas como capa activa.

En este trabajo, a pesar de no tener la misma respuesta óptica (con dos RPS en una misma estructura), se logró abarcar la zona de interés (alrededor de los 700 nm) con las partículas sintetizadas. Por lo tanto, siendo dicha característica primordial sin importar la morfología de las partículas, se continuó trabajando con las partículas obtenidas.

Por otra parte, a partir del estudio de espectroscopia UV-Vis y de lo observado en las micrografías, se seleccionaron las muestras a2, a4, a6 debido a dos características importantes. La primera es que su respuesta óptica abarca la región visible y parte de la infrarroja en el espectro electromagnético. La segunda es que dichas muestras tienen un tamaño de partícula menor a los 100 nm y son candidatas para su posterior incorporación en la capa P3HT/PCBM. Dicha capa debe tener un máximo grosor de alrededor de 100 nm para evitar la recombinación de los pares electrón-hueco originado en la interfaz entre P3HT/PCBM

[99]. Tomando esto en consideración, se decidió emplear éstas muestras para las pruebas de transferencia de fase.

### 5.7 Transferencia de Fase

Como se mencionó en la sección experimental, una vez obtenidas las NPs de Au sintetizadas en medio acuoso se llevó a cabo un intercambio de ligante (CTAB por MSA-TOAB) y de medio dispersante (agua a tolueno) con el fin de lograr que las NPs de Au posean mayor estabilidad en la mezcla orgánica P3HT/PCBM sin que cambien su morfología y tamaño. Brevemente, para lograr la transferencia de fase acuosa a orgánica, se mezclaron 10 mL de suspensión de NPs Au con 10 mL de una disolución de 50 mL de MSA 0.03 M con la finalidad de reemplazar a las moléculas del estabilizante original, CTAB. Lo anterior es posible ya que el grupo tiol del MSA forma un fuerte enlace con la superficie de las NPs de Au. En seguida, para remover un protón de los grupos ácido del MSA, se ajustó el pH de la mezcla a un valor de 9 usando una disolución 1 M de KOH. De esta manera las NPs de Au quedan recubiertas con MSA manteniendo una carga superficial negativa en fase acuosa. Al añadir 5 mL de una disolución de 25 mL de TOAB 0.150 M en tolueno, éstas se transfieren al tolueno mediante la interacción MSA-TOAB (figura 21) [93].

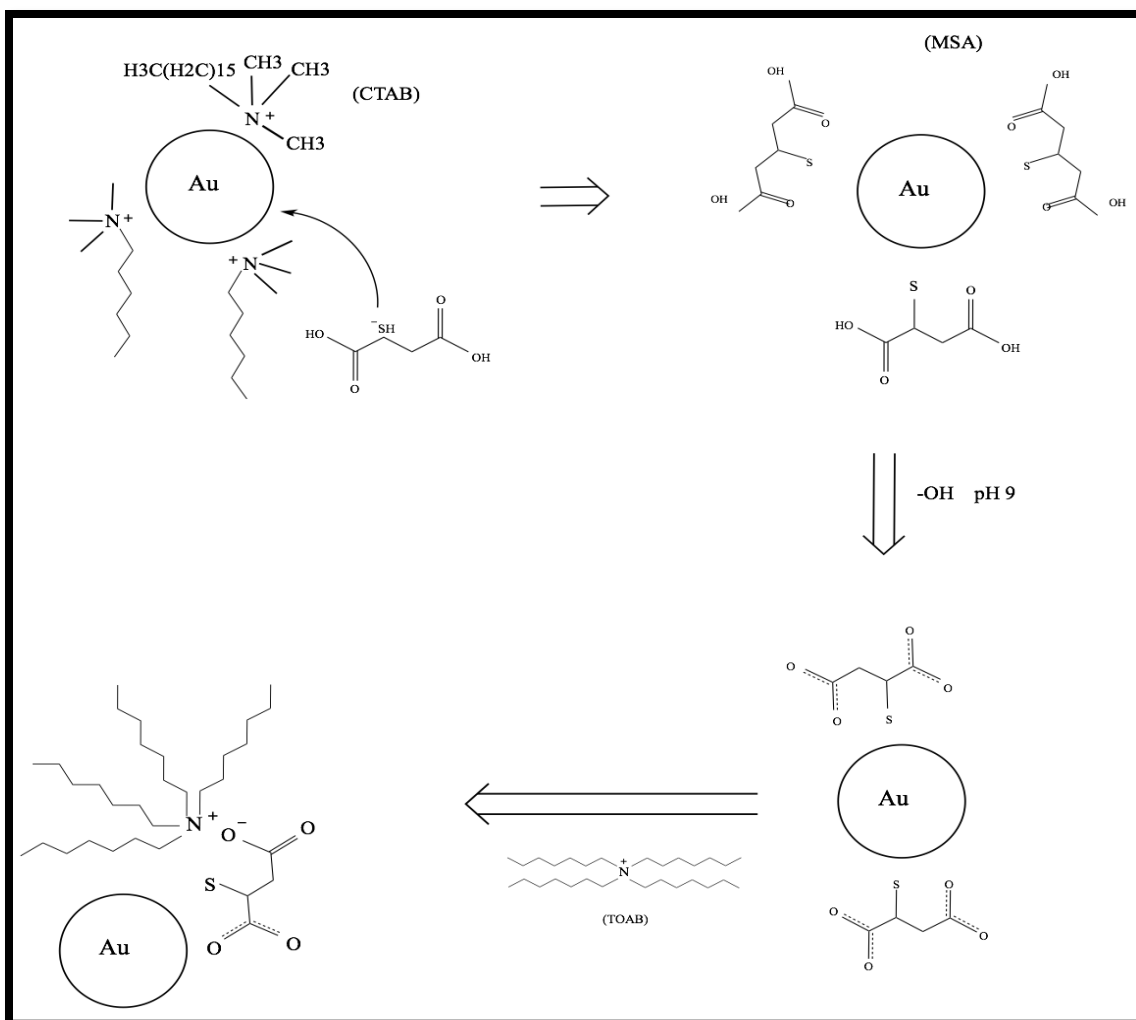


Figura 21. Mecanismo de reacción para la transferencia de NPs de Au en medio acuoso a tolueno

Al momento de agregar la disolución de TOAB a la suspensión de NPs de Au con MSA y agitar, se forma una emulsión de color blanco de apariencia lechosa. La transferencia de fase exitosa se denota por la presencia de una capa superior orgánica de color verde (indicando la presencia de NPs de Au) y una parte inferior acuosa transparente (dada la ausencia de NPs de Au) como se puede apreciar en la figura 22 b.

El cambio en la coloración de las NPs de Au en fase acuosa y orgánica es consecuencia del índice de refracción del medio donde se encuentran dispersas (Figura 22), como lo reportan diversos autores ( $n_{\text{agua}} = 1.33$  y  $n_{\text{tolueno}} = 1.49$ ) [69, 70, 74-76].

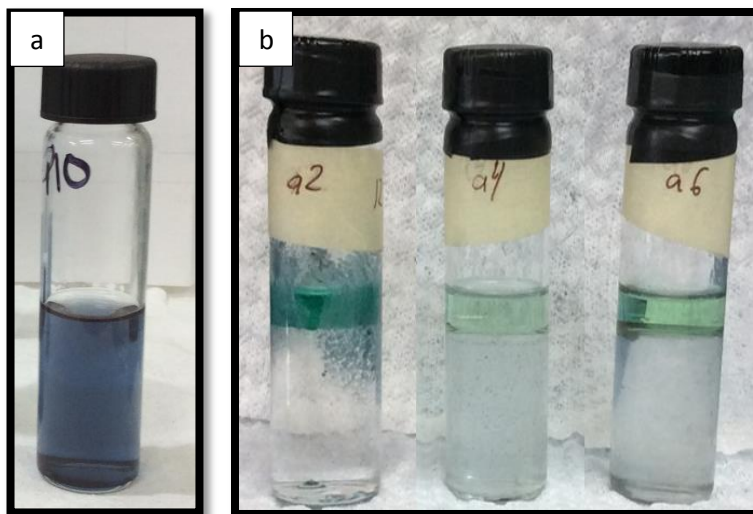


Figura 22. NPs de Au (a) antes y (b) después de la transferencia de fase acuosa a fase orgánica (tolueno).

#### 5.7.1 Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo

Las Figuras 23 y 24 muestran las micrografías obtenidas a partir de un FESEM que corresponden a las muestras a4 y a6. Como se puede observar en la Figura 23 se aprecia aglomeración de partículas después de la transferencia de fase. Por lo tanto, no es posible observar un cambio evidente en la morfología de las NPs de Au antes y después de la transferencia de fase acuosa a tolueno. Lo mismo sucede en la muestra a6, Figura 24. Inicialmente se utilizaron cantidades 50 y 250 mM de MSA y TOAB, respectivamente. Sin embargo, lo anterior no resultaba en una transferencia de fase exitosa debido a que sólo una cantidad pequeña de NPs de Au se transferían de fase acuosa a tolueno y en menor medida algunas quedaban en la interfase. En este caso se presentaba una ligera coloración verde en la fase orgánica, indicando una ligera presencia de NPs de Au. Posteriormente, se utilizó una cantidad de 30 y 150 mM de MSA y TOAB, respectivamente. Estas cantidades permitieron lograr una transferencia de fase adecuada. Por último, se utilizó una cantidad de 10 y 50 mM de MSA y TOAB, pero no se logró la transferencia de fase. En esta última etapa, no se observó ninguna coloración en la muestra, indicando la ausencia de NPs de Au.

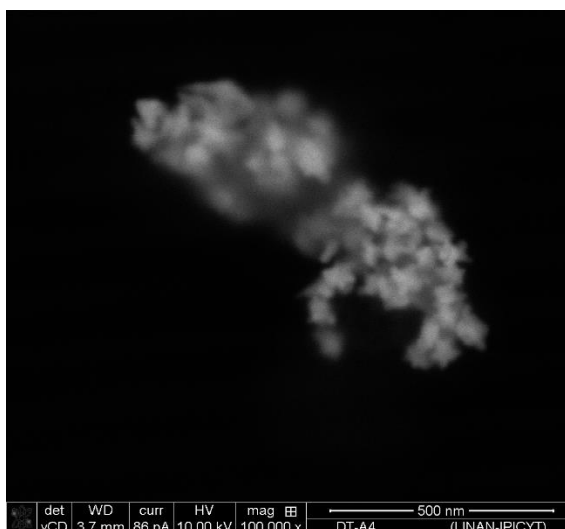


Figura 23. Micrografía de FESEM de partículas de Au, muestra a4 después de la transferencia de fase; escala a 500 nm, respectivamente.

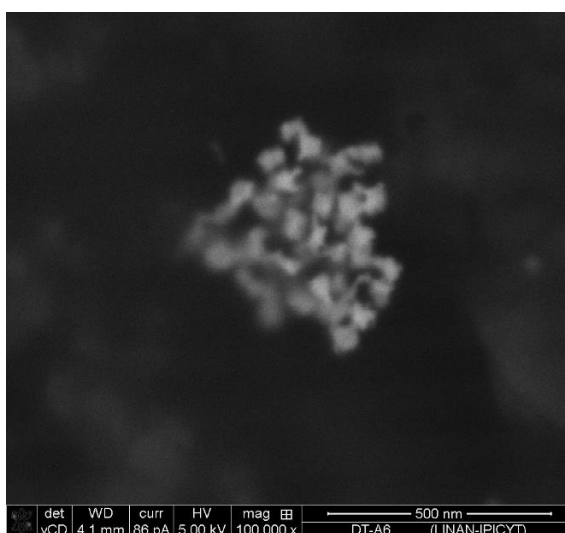


Figura 24. Micrografías de FESEM de partículas de Au, muestra a6, después de la transferencia de fase; escala a 500 nm.

Es importante mencionar que existe un exceso de MSA-TOAB en las muestras a4 y a6 en otras secciones de la rejilla de cobre (no mostradas). Lo que se muestra en las Figuras 23 y 24 son secciones donde los aglomerados de Au son visibles. Además, debido a la presencia de estos ligantes, y al no ser conductores de electricidad, las muestras solían presentar carga eléctrica complicando la obtención de imágenes con mayor nitidez.



### 5.7.2 Espectroscopia de UV-Vis

Para evaluar la propiedad óptica de las NPs de Au después de la transferencia de fase, se llevó a cabo un análisis de UV-Vis. En primer lugar, se presenta el espectro de UV-Vis para la muestra a2 antes y después de la transferencia de fase (Figura 25). Cuando las partículas de Au se encuentran en tolueno, se puede observar que existe un desplazamiento hacia el rojo de la señal principal que posee un pico máximo de absorción alrededor de los 615 nm, en medio acuoso, hacia los 650 nm. Dicho efecto ha sido reportado por otros investigadores [69, 70, 74-76, 93] y se atribuye principalmente al cambio en el índice de refracción del medio dispersante. *Yang J.* [93] reporta que el cambio en la respuesta óptica para NPs de Au esféricas transferidas desde un medio acuoso a orgánico no es abrupto.

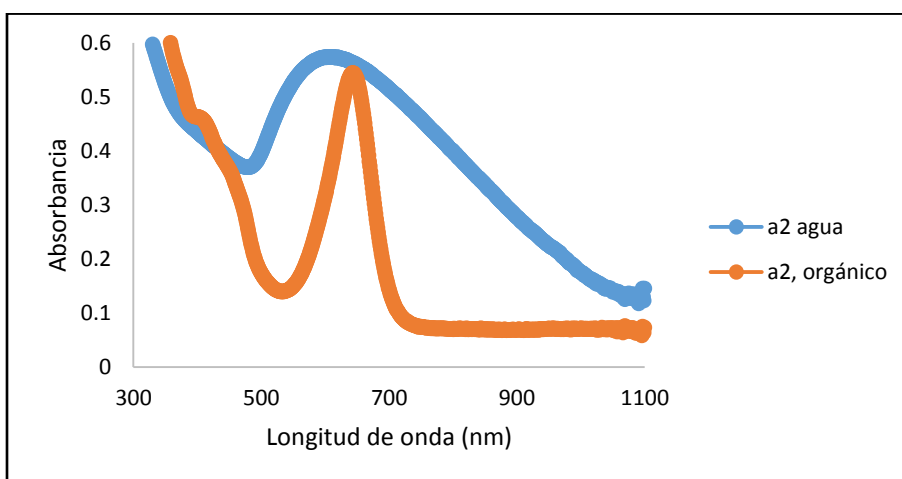


Figura 25. Espectro UV-Vis de nanopartículas de Au (a2) antes y después de la transferencia de fase. Recordar que el volumen de suspensión semilla para a2 son 500  $\mu$ L.

Sin embargo, en las muestras a4 y a6 de NPs de Au (Figuras 26 y 27) se obtuvo una respuesta óptica atípica. En ambas muestras el desplazamiento se presentó hacia la región del azul del espectro electromagnético, desde los 720 hasta 650 nm (muestra a4), y desde los 920 hasta 650 nm (muestra a6). Normalmente la respuesta óptica esperada consiste en obtener una RPSL en la zona infrarroja del espectro electromagnético, tal como lo reporta *Liz-Marzan y Serrano-Montes* [100]. En dicho trabajo se generaron NPs de Au y Ag, en fase acuosa, de distinto tamaño (hasta 200 nm) y morfología (esferas, barras y coronas). Para ello, utilizaron una combinación de polietilenglicol tiolado (PEG-SH), como pre-estabilizador y 1-dodecanotiol (1-DDT) como estabilizante y transfirieron las NPs de Au y Ag a cloroformo y a otros

disolventes orgánicos. De acuerdo a los resultados obtenidos a partir de UV-Vis, los autores observaron que el pico máximo de absorción se recorría hacia la región infrarroja al transferir las NPs de Au y Ag a cualquier medio orgánico.

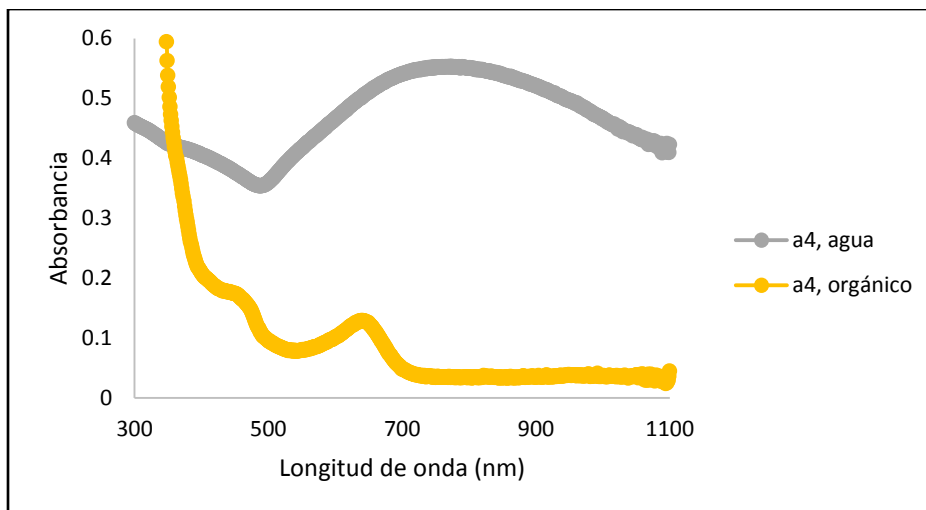


Figura 26. Espectro UV-Vis de partículas de Au (a4) antes y después de la transferencia de fase. Recordar que el volumen de suspensión semilla para a4 son 125  $\mu$ L.

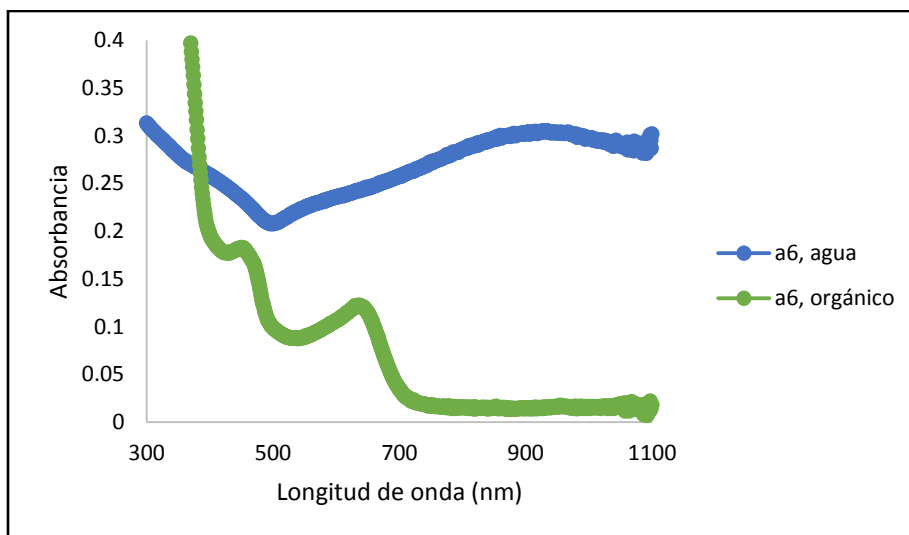


Figura 27. Espectro UV-Vis de partículas de Au (a6) antes y después de la transferencia de fase. Recordar que el volumen de suspensión semilla para a6 son 60  $\mu$ L.

No obstante, se conoce que en las nanobarras de oro la RPSL es más sensible, a comparación de las nanoesferas de Au, no solo al índice de refracción del medio dispersante

sino también al grosor del ligante que rodea a las NPs de Au y a la longitud de las mismas [93]. Es decir, entre mayor sea la relación de aspecto de las nanobarras de oro son más sensibles a su medio dieléctrico. Sin embargo, entre mayor sea la capa que recubre a las nanobarras de Au, éstas serán menos sensibles a cambios del medio dieléctrico exterior [93].

En este sentido, es importante recordar que para transferir las NPs de Au a una fase orgánica fue necesario utilizar un exceso de los nuevos ligantes, MSA-TOAB, para que todas las NPs de Au se transfirieran a la fase de tolueno. De la Figura 21, que se presentó anteriormente, se observa que una vez en tolueno, las partículas de Au permanecen recubiertas de moléculas lo suficientemente grandes para que exista impedimento estérico y evitar su recombinación. Además, mediante esta metodología se obtienen esferoides y polígonos irregulares dependiendo de la cantidad de suspensión semilla que se utilice. Es preciso recalcar que para la muestra a2, se utilizó un volumen de 500  $\mu$ l suspensión semilla de Au y como producto se obtuvieron solamente esferoides. Por otra parte, para las muestras a4 y a6 generadas se usaron 125 y 60  $\mu$ l de suspensión semilla de Au, respectivamente. De las dos muestras anteriores se obtuvieron únicamente partículas con morfología de polígonos irregulares.

Por otra parte, se obtuvo un espectro de UV-Vis de nanobarras de Au, donadas por la Q. Yazmín M. Hernández Rodríguez de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, para observar si existe un efecto de la morfología de las NPs de Au en el desplazamiento hacia la región azul del espectro electromagnético, utilizando la metodología de transferencia de fase presentada anteriormente.

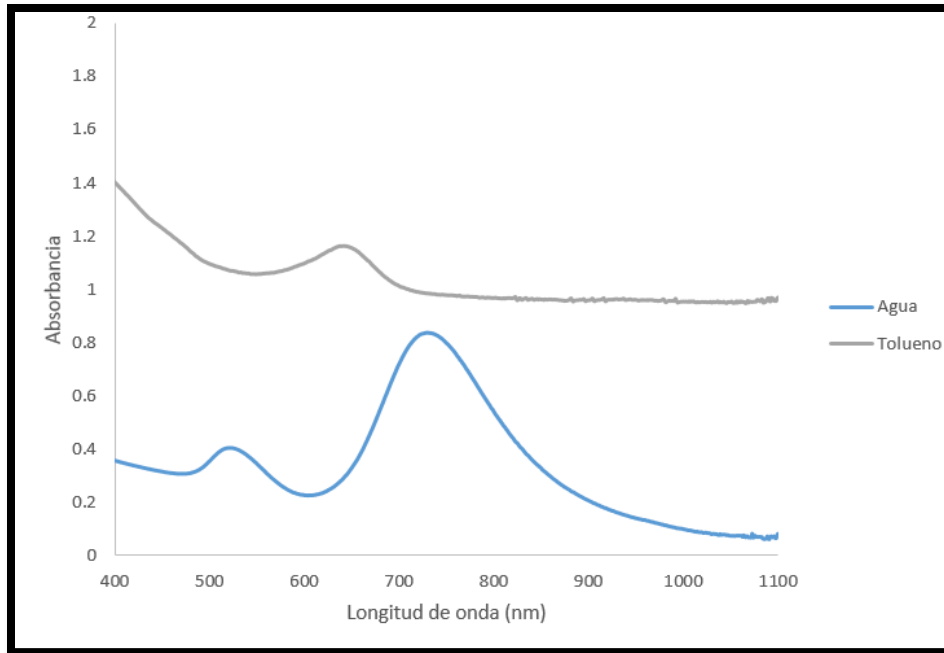


Figura 28. Espectro UV-Vis de nanobarras de Au antes y después de la transferencia de fase.

De la figura 28 se observa que en fase acuosa el espectro UV-Vis de las nanobarras de oro presenta dos picos máximos de absorción alrededor de los  $\lambda_{\text{máx}}= 520$  nm y los  $\lambda_{\text{máx}}=735$  nm, correspondientes a la RPS y RPSL, respectivamente. Una vez que se transfieren las nanobarras de Au a tolueno, el espectro de UV-Vis presenta, como en los casos de nanocoronas de Au, un desplazamiento hacia el azul. Los dos picos máximos de absorción presentes en fase acuosa no se observan cuando las nanobarras se encuentran dispersas en el tolueno, en su lugar, aparece un pico máximo de absorción alrededor de  $\lambda_{\text{máx}}=650$  nm, lo cual coincide con lo reportado para las nanocoronas de Au. Por lo tanto, mediante esta metodología de transferencia de fase acuosa a orgánica, se genera el mismo tipo de respuesta óptica observado en los espectros de UV-Vis para las NPs de Au.

*Cecilia Noguez* [12] reporta que existe un fenómeno que provoca que las NPs de Ag presenten un desplazamiento hacia la región del azul en el espectro electromagnético. La autora evaluó la respuesta óptica en función de las caras presentes en las NPs de Ag y encontró que conforme las NPs presentaban más caras truncadas, el pico máximo de absorción se recorría hacia la región azul del espectro y se hacía más angosto. También encontró que cuando las NPs presentaban una RPLS (como en las nanobarras de Au) ésta se recorría hacia la RPS transversal hasta el punto en que no se podían diferenciar una señal de

la otra y en el espectro se observaba un solo pico con un máximo de absorción hacia menores longitudes de onda. Lo anterior fue observado en NPs de Ag y Au con morfologías cúbicas, cuboctaedros, cúbos truncados, decaedros, estructuras bipiramidales, estrellas, etc.

Como se mostró en la sección 5.8.1, se tiene un exceso de MSA-TOAB, lo que dificulta la obtención de imágenes nítidas ya que las muestras solían presentar carga eléctrica. Puede existir la posibilidad que debido a esto no se aprecie adecuadamente si existen ligeros cambios en la morfología de las NPs de Au que generen una respuesta óptica hacia la región azul del espectro electromagnético. Por lo tanto, en un trabajo futuro, es indispensable continuar con el estudio de este tipo de estructuras para determinar si existen ligeros cambios en la morfología en los polígonos irregulares de Au obtenidas en este trabajo y cuáles son las causas que propician dichos cambios.

### 5.8 Spin Coating

Se decidió construir las celdas solares ya que se ha reportado que las nanocoronas de oro (como se mencionó anteriormente dichas estructuras se asemejan a las estructuras obtenidas en este trabajo) tienen una mayor eficiencia en las celdas solares orgánicas híbridas que las nanobarras de Au [101], independientemente del corrimiento del pico máximo de absorción hacia el azul después de la transferencia de fase de las NPs de Au.

Como se indicó en la sección 4.6, se llevó a cabo el spin coating de las partículas de Au obtenidas embebidas en la capa activa como matriz polimérica. Brevemente, se realizó spin coating sobre un sustrato de vidrio recubierto con ITO, colocando primero PEDOT:PSS y posteriormente la mezcla de NPs de Au en P3HT/PCBM

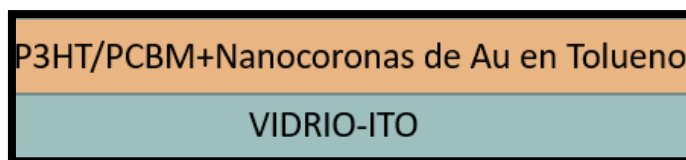


Figura 29. Esquema del spin coating de las NPs de Au.

Para estudiar la dispersión de las partículas de Au en la matriz de P3HT/PCBM, se obtuvieron micrografías de SEM. Para este estudio únicamente se utilizó la muestra a4, ya que la respuesta óptica de las muestras a2, a4 y a6 es la misma después de la transferencia a tolueno (pico máximo de absorción de todas las muestras anteriores se presentó en 650 nm).

En la micrografía presentada en la Figura 30 se puede observar una pequeña cantidad de aglomerados de Au (puntos brillantes) en una región de la matriz P3HT/PCBM. Se tomaron un poco más de 10 micrografías distintas para observar la dispersión de las partículas de Au en P3HT/PCBM, pero se presentó un exceso de carga en las muestras debido a la presencia del material orgánico. De igual manera, se intentó obtener micrografías mediante el uso del microscopio de fuerza atómica (AFM) pero surgieron problemas de contacto con las puntas usadas para medir, ya que éstas se contaminaban por el exceso de MSA-TOAB. Por lo tanto, no fue posible realizar la medición.

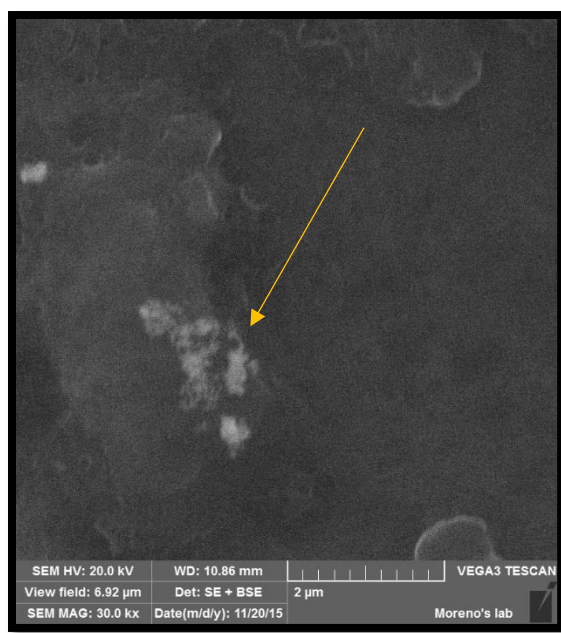


Figura 30. Micrografía del sistema vidrio-ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM@Au

## Capítulo 6 Conclusiones

A partir de un método secuencial de crecimiento fue posible obtener NPs de Au que presentan una respuesta óptica en la región del infrarrojo cercano del espectro electromagnético. Bajo las condiciones de síntesis establecidas fue posible obtener diversos tamaños y formas de NPs variando únicamente el volumen de suspensión semilla de Au. El tamaño promedio de las NPs de Au fue de  $24 \pm 6$  nm,  $60 \pm 14$  nm, y  $168 \pm 34$  nm para las muestras a2, a4, y a8, respectivamente. En este sentido, se descartó la muestra a8 debido a que sobrepasa el límite de los 100 nm recomendado para un funcionamiento adecuado de la capa activa (P3HT/PCBM). Por otra parte, se logró realizar exitosamente la transferencia de las NPs de Au, de las muestras a2, a4 y a6 de fase acuosa a tolueno. No obstante, esto provoca que el pico máximo de absorción, presente en la zona infrarroja del espectro de las muestras a2, a4 y a6, se recorra hacia la región del azul. De las micrografías de FESEM obtenidas de las muestras a4 y a6 no es posible determinar si existe un cambio ligero en la morfología de las NPs de Au que provoque dicha respuesta óptica. Por último, debido al exceso de los ligantes MSA-TOAB en las NPs de Au no fue posible determinar si existe una dispersión adecuada de estas partículas en la matriz P3HT/PCBM, como se observa en las micrografías obtenidas mediante SEM.

- **Perspectivas a futuro.**

- Continuar con el estudio de partículas de Au para determinar si existen ligeros cambios en su morfología y conocer cuáles son las causas que pudiera producir dichos cambios cuando éstas se transfieren de un medio acuoso a tolueno.
- Desarrollar un método de la limpieza para las NPs de Au en tolueno para remover el exceso de MSA-TOAB.
- Determinar mejores condiciones experimentales para los sistemas NPs de Au en P3HT/PCBM mediante spin coating
- Lograr la caracterización fotovoltaica de las celdas solares orgánicas híbridas.

## Referencias

- [1] Hu, C., White, R. *From Basics to Advanced Systems*. McGraw-Hill, Inc. USA, 1983
- [2] Wang, X., Wang, Z. *High efficiency solar cells: Physics, Materials, and Devices*. Springer International Publishing, Switzerland, 2014.
- [3] Solar Tech USA, Inc. (2015). *Types of Solar Cells*. Obtenida 29 de enero de 2015 de <http://www.solartech-usa.com/types-of-solar-cells>.
- [4] Solar Facts and Advice. (2013). *My Advice: Understand the Advantages, Disadvantages of Different Solar Cells and Who the Market Leaders Are*. Obtenida 16 de febrero de 2015 de <http://www.solar-facts-and-advice.com/solar-cells.html>.
- [5] Fang, Z., Chen-Wang, X., Cai-Wu, H., Zhou-Zhao, C. *Achievements and Challenges of CdS/CdTe Solar Cells*. International Journal of Energy. (2011) pp. 8
- [6] Center for Solar Energy Research and Applications (2015). *What are the PV cell types?* Obtenida 29 de enero de 2015 de <http://gunam.metu.edu.tr/index.php/solar-technology/pv-cell-types>.
- [7] National Center for Photovoltaics (2014). *Best Research-Cells Efficiencies*. Obtenida 16 de febrero de 2015 de <http://www.nrel.gov/ncpv/>.
- [8] Kaur, N., Singh, M., et al. *Organic materials for photovoltaic applications: Review and Mechanism*. Synthetic Metals. 190 (2014) 20-26.
- [9] Sariciftci, N., Smilowitz, L., Heeger, A., Wudl, F. *Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene*. Science. 258 (1992) 1474-1476.
- [10] Notarianni, M., Vernon, K., Chou, A., Aljada, M., Liu, J., Motta, N., *Plasmonic effect of gold nanoparticles in organic solar cells*. Solar Energy. 2013.
- [11] Wu, H., Chen, C., Huang, M. *Seed-mediated synthesis of branched gold nanocrystals derived from the side growth of pentagonal bipyramids and the formation of gold nanostars*. Chem. Matter. 21 (2009) 110-114



- [12] Noguez, C. *Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment*. J. Phys. Chem. C. 111 (2007) 3806-3819.
- [13] Pérez-Juste, J., Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzán, L., Mulvaney, P. *Gold nanorods: Synthesis, characterization, and applications*. Coordination Chemistry Reviews. 249 (2005) 1870-1901
- [14] Shankar, S., Bhargava, S., Sastry, M. *Synthesis of gold nanospheres and nanotriangles by the turkevich approach*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology (2005) 1721-1727.
- [15] Liz-Marzán, L. *Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles*. Langmuir 22 (2006) 32-41.
- [16] Shao, L., Susha, A., Cheung, L., Sau, T., Rogach, A., Wang, J. *Plasmonic properties of single multispiked gold nanostars: correlating modeling with experiments*. Langmuir. (2012). 8979-8984.
- [17] Nanotechnology Timeline (2015) Obtenida 22 de marzo de 2015 de <http://www.nano.gov/timeline>.
- [18] Sattler K. *Handbook of Nanophysics and nanoparticles*. Florida: CRC. (2011). pp. 1
- [19] Poole Jr., C. *Introduction to nanotechnology*. New Jersey: John Wiley & Sons. (2003) pp. 1-5.
- [20] Cao G. *Nanostructures and Nanomaterials*. London: Imperial College Press. (2004) pp.1-3.
- [21] Lee, K., Nallathamby, PD., Browning, LM., Osgood, CJ., Xu, XH. *In vivo imaging of transport and biocompatibility of single silver nanoparticles in early development of zebrafish embryos*. ACS Nano 1 (2). (2007) 133-143.
- [22] Wang, Z., Tiruppathi, C., Malik, AB. *Size and dynamics of caveolae studied using nanoparticles in living endothelial cells*. ACS Nano 3 (12). (2009) 4110–4116.
- [23] Nanomaterials Fundamentals (2016). Obtenida 23 de marzo de 2016 de [https://www.ttu.ee/public/m/Mehaanikateaduskond/Instituudid/Materjalitehnika\\_instituut/MTX910/0/Lecture5\\_NanomatFundamentals.pdf](https://www.ttu.ee/public/m/Mehaanikateaduskond/Instituudid/Materjalitehnika_instituut/MTX910/0/Lecture5_NanomatFundamentals.pdf).
- [24] Kenneth, K. *Nanoscale materials in chemistry*. (2001) Ed. Wiley-Interscience, New York.
- [25] Subramanian, R.; Denney, P. E.; Singh, J.; Otooni, M. *A novel technique for synthesis of silver nanoparticles by laser-liquid interaction*. J Mater. Sci. 33. (1998) 3471.

- [26] Kumar, B.; Thareja R. *Synthesis of nanoparticles in laser ablation of aluminum in liquid*. Journal of Applied Physics. 108 (6). (2010) 1-5.
- [27] Bapat, B.; Kraft, R.; Camata, R. *Gas-phase laser synthesis of aggregation-free, size controlled hydroxyapatite nanoparticles*. Journal of Nanoparticle Research 14 (10). (2012) 1-8.
- [28] Paria, R. G. *Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms*. Chemical Reviews. (2012) 2373–2433.
- [29] Dodd A. *A comparison of mechanochemical methods for the synthesis of nanoparticle nickel oxide*. Powder Technology 196 (1). (2009) 30-35.
- [30] Nakashima T., Nohara, S., Inoue, H., Iwakura, C. *A new simple preparation of platinum-nickel alloy*. Res. Chem. Intermed. 32. (2006) 561-573.
- [31] Adachi, M.; Tsukui, S.; Okuyama K. *Nanoparticle formation mechanism in CVD reactor with ionization of source vapor*. Journal of Nanoparticle Research. 5. (2003) 31-37.
- [32] Sneh, O.; Clark-Phelps, R. B.; Londergan, A. R.; Winkler, J.; Seidel, T. E. *Thin film atomic layer deposition equipment for semiconductor processing*. Thin Solid Films 402. (2002) 248.
- [33] Yoo, S. H.; Liu, L.; Park, S. *Nanoparticle films as a conducting layer for anodic aluminum oxide template-assisted nanorod synthesis*. J. Colloid Interface Sci. (2009) 339, 183.
- [34] Rastogi, L.; Arunachalam, J. *Green synthesis route for the sized controlled synthesis of biocompatible gold nanoparticles using aqueous extract of garlic (Allium sativum)*. Adv. Matt. Lett. 4 (7). (2013) 548-555.
- [35] Malardoki, C., Rajeshkumar, S., Gnanajobitha, G., Paulkumar, K., Vanaja, M., Annadurai, G. *Novel eco-friendly synthesis of titanium oxide nanoparticles by using Planomicrobium sp. and its antimicrobial evaluation*. Der Pharmacia Sinica. 4 (3). (2013) 59-66
- [36] Qu, Q., Wen, M., Mingzhu, C., Anwei, Z., Biao, K., Yang, T. *One-step synthesized Pt-on-Ni nanostructures for oxygen reduction with high activity and long-term stability*. International Journal of Electrochemistry. (2012) 1-9.
- [37] Gonzales, M., Mitsumori, LM., Kushleika, JV., Rosenfeld, ME., Khrishnan, KM. *Cytotoxicity of iron oxide nanoparticles made from the thermal decomposition of organometallics and aqueous phase transfer with Pluronic F127*. Contrast Media Mol Imaging. 5 (5). (2010). 286-293.

- [38] Nairn, J., Shapiro, P., Twanley, B., Pounds, T., von Wandruszka, R., Fletcher, T., Williams, M., Wang, C., Grant Norton, M. *Preparation of ultrafine chalcopyrite nanoparticles via the photochemical decomposition of molecular single-source precursors*. Nano Lett. 6 (6). (2006) 1218-1223.
- [39] Ulman, A., Shafi, K., Yan, X., Yang, N., Estournes, C., White, H., Rafailovich, M. *Sonochemical synthesis of functionalized amorphous iron oxide nanoparticles*. Magnetic Phenomena. 17 (16). (2001) 5093-5097.
- [40] Tang, J., REdl, F., Zhu, Y., Siegrist, T., Brus, L., Steigerwald, M. *An organometallic synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles*. Nano Lett. 5 (3). (2005) 543-548.
- [41] Xu, Y.; Wang, J. *Direct Gas-Phase Synthesis of Heterostructured Nanoparticles through Phase Separation and Surface Segregation*. Advanced Materials. 20 (5). (2008) 994-999.
- [42] Sáez, V.; Mason, T. *Sonoelectrochemical synthesis of nanoparticles*. Molecules. 14. (2009) 4284-4299.
- [43] Bonneman, H., Nagabhushana, K. *Tunable synthetic approaches for the optimization of nanostructured fuel cell catalyst: an overview*. Chem. Ind. 58 (6). (2004) 271-279.
- [44] Hornyak, G. *Introduction to nanoscience*. CRC Press. (2008) pp. 322-325.
- [45] Reetz, M., Helbig, W., Quaiser, S., Stimming, U., Breuer, N., Vogel, R. *Visualization of Surfactants on Nanostructured Palladium Clusters by a Combination of STM and High Resolution TEM*. Science. 267 (1995) 367.
- [46] Roucoux, A., Schulz, J., Patin, H. *Reduced Transition Metal Colloids: A novel Family of Reusable Catalysts?*. Chemical Reviews. (2002).102, 3757-3778.
- [47] Zhao, P., Li, Na., Astruc, D. *State of the art in gold nanoparticle synthesis*. Coordination Chemistry Reviews (2013). 638 665.
- [48] Kimling, J., Maier, M., Okenve, B., Kotaidis, V., Ballot, H., Plech, A. *Turkevich method for gold nanoparticles revisited*. J. Phys. Chem. 110 (2006). 15700-15707.
- [49] Senapati, D., Singh, A., Ray, P. *Real time monitoring of the shape evolution of branched gold nanostructure*. Chem. Phys. Letts. 487. (2010). 88-91.
- [50] Jana, N., Gearheart, L., Murphy, C. *Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods*. J. Phys. Chem. 105. (2001). 4065-4067.

- [51] Jana, N., Gearheart, L., Murphy, C. *Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod like gold nanoparticles using a surfactant template.* Adv. Mater. 13. (2001). 1389-1392.
- [52] Senapati, D., Singh, A., Ray, O. et. al. *Probing real time gold nanostar formation process using two-photon scattering spectroscopy.* Chem. Phys. Letts. 504. (2011). 46-51.
- [53] Zapata-Urzuá, C., Albericio, F., Lavilla, F., Kogan, M. et. al. *Hantzsch dihydropyridine: Privileged structures for the formation of well -defined gold nanostars.* J. Coll. Interf. Sci. 453. (2015). 260-269.
- [54] Barbosa, S., Agrawl, A., Pastoriza-Santos, I., Alvarez-Puebla, R., Liz-Marzán, L. *Tuning size and sensing properties in colloidal gold nanostars.* Langmuir. 26 (2010) 14943-14950
- [55] Busbee, B., Obare, S., Murphy, C. *An improved synthesis of high aspect ratio gold nanorods.* Adv. Mater. 15 (2003) 414-416
- [56] Khan, Z., Singh, T., Hussain, J., Hashmi, A. *Au (III)-CTAB reduction by ascorbic acid: Preparation and characterization of gold nanoparticles.* Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 104 (2013) 11-17.
- [57] Johnson, C., Dujardin, E., Davis, S., Murphy, C., Mann, S. *Growth and form of gold nanorods prepared by seed-mediated, surfactant-directed synthesis.* J. Mater. Chem. 12 (2002) 1765-1770
- [58] Yang, W., Baoshan, L. *A novel liquid template corrosion approach for layered silica with various morphologies and different thicknesses.* Nanoscale. 6 (2014) 2292-2298.
- [59] Murphy, C., Sau, T., Gole, A., Orendorff, Gao, J., Gou, L., Hunyadi, S., Li, T. *Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications.* (2005). 13857-13870.
- [60] Yu, Y., Chang, S., Lee, C., Wang, C.R. *Gold nanorods: electrochemical synthesis and optical properties.* J. Phys. Chem. B. 101 (1997) 6661-66664.
- [61] Sau, T., Murphy, C. *Room temperature, high yield, synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution.* JACS. 126. (2004). 8648-8649.
- [62] Mahmoud, A., Izquierdo, R., Truong, V. *Gold nanorods incorporated cathode for better performance of polymer solar cells.* Journal of Nanomaterials. 464160 (2014) 1-7.

- [63] C. Wang., Choy, W., Duan, C., Fung, D. et al. *Optical and electrical effects of gold nanoparticles in the active layer of polymer solar cells*. J. Mater. Chem. 22 (2012) 1206-1211.
- [64] Spyropoulos, G., Stylianakis, M., Stratakis, E., Kymakis, E. *Organic bulk heterojunction photovoltaic devices with surfactant-free Au nanoparticles embedded in the active layer*. Applied Physics Letters. 100 (2012) 213904.
- [65] Lee, J., Park, J., Kim, J., Lee, D., Cho, K. *High efficiency polymer solar cells with wet deposited plasmonic gold nanodots*. Organic Electronics. 10 (2009) 416-420.
- [66] Cheng., Pei, Z., Hsu, C., Chang, C., Chien, S. *Hole transit in P3HT:PCBM solar cells with embedded gold nanoparticles*. Solar Energy Materials & Solar Cells 121 (2014) 80-84.
- [67] Chen, X., Zuo, J., Fu, W., Yan, Q., Fan, C., Chen, H. *Insight into the efficiency enhancement of polymer solar cells by incorporating gold nanoparticles*. Solar Energy Materials & Solar Cells. 111 (2013) 1-8.
- [68] Nagamani, S., Kumarasamy, G., Song, M., Kim, C., et. al. *Optical absorption and electrical properties of enhanced efficiency in organic solar cells as interfacial layer with Au NPs*. Synthetic Metals. 217 (2016) 177-122.
- [69] Li, L., Leopold, K., Schuster, M. *Comparative study of alkylthiols and alkylamines for the phase transfer of gold nanoparticles from aqueous phase to n-hexane*. Journal of Colloid and Interface Science. 397 (2013) 199-205.
- [70] Wang, X., Xu, S., Zhou, J., Xu, W. *A rapid phase transfer method for nanoparticles using alkylamine stabilizers*. Journal of Colloid and Interface Science. 348 (2010) 24-28.
- [71] Wu, Y., Li, Y., Gardner, S., Ong, B. *Studies of gold nanoparticles as precursors to printed conductive features for thin-film transistors*. Chemistry of Materials. 18 (2006) 4627-4632.
- [72] Techane. S., Gamble, L. Castner, D. *X-ray photoelectron spectroscopy characterization of gold nanoparticles functionalized with amine-terminated alkanethiols*. Biointerphases. 6 (2011) 98-104.
- [73] Daniel, M., Astruc, D. *Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-sized related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology*. Chemical Reviews. 104 (2004) 293-346.

- [74] Yang, G., Chang, W., Hallinan Jr, D. *A convenient phase transfer protocol to functionalize gold nanoparticles with short alkylamine ligands*. Journal of Colloid and Interface Science. 460 (2015) 164-177.
- [75] Martin, J., Wilcoxon, J., Odinek, J., Provencio, P. *Control of the interparticle spacing in gold nanoparticle superlattices*. Journal of Physical Chemistry. 104 (2000) 9475-9486.
- [76] Prasad, B., Stoeva, S., Sorensen, M., Klabunde, K. *Digestive ripening of thiolated gold nanoparticles: The effect of alkyl chain length*. Langmuir. 18 (2002) 7515-7520.
- [77] FT-IR (2016) Obtenida 12 de abril de 2016 de <http://www.nuance.northwestern.edu/KeckII/Instruments/FT-IR/>.
- [78] Espectroscopia infrarroja de reflexión total atenuada. (2016). Obtenida 12 marzo de 2016 de <http://triplenlace.com/2013/06/03/espectroscopia-infrarroja-de-reflexion-total-atenuada-atr/>.
- [79] ATR-FTIR. (2015) Obtenida 16 de enero de 2015 de [http://www.utscc.utoronto.ca/~traceslab/ATR\\_FTIR.pdf](http://www.utscc.utoronto.ca/~traceslab/ATR_FTIR.pdf)
- [80] ATR Basics. (2015) Obtenida 16 de enero de 2015 de [https://www.bruker.com/fileadmin/user\\_upload/8-PDF-Docs/OpticalSpectroscopy/FT-IR/ALPHA/AN/AN79\\_ATR-Basics\\_EN.pdf](https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/OpticalSpectroscopy/FT-IR/ALPHA/AN/AN79_ATR-Basics_EN.pdf).
- [81] X-ray. (2015). Obtenida 2 de diciembre de 2014 de <http://mty.cimav.edu.mx/xray/>
- [82] Area de servicios de rayos X. (2014) Obtenida 2 de diciembre de <https://investigacion.us.es/scisi/sgi/servicios/area-de-rayosx/servicios>
- [83] William D. Callister, David G. Rethwisch. *Materials science and engineering: an introduction*. John Wiley & Sons, Inc. 8Th ed, 2009. USA.
- [84] Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, A. D. Roming Jr., Charles E. Lyman, Charles Fiori, Eric Lifshin. *Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis. A text for biologists, materials scientists, and geologists*. Plenum Press, 1992. Second edition, New York.
- [85] Shunsuke A., Shinobu U., Mitsuo S., Stevens, S., Klingstedt, M., Yasuyuki, O., Masato K., Schüth, F., Anderson, M., Tadafumi A., Osamu, T. *A new FESEM approach to observe fine structures of novel nanostructured materials*. Microporous and Mesoporous Materials 146 (2011) 11–17.

[86] Lesley E. Smart, Elaine A. Moore. *Solid state chemistry*. 2005, CRC Press Taylor & Francis Group.

[87] Constanza Y. (2014). *Nanopartículas de plata con potenciales aplicaciones en materiales implantables: síntesis, caracterización fisicoquímica y actividad bactericida*. Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Argentina. Tesis Doctoral.

[88] Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. Cao G., Wang Y. World Scientific. (2011)

[89] TEM. (2016). Obtenida 16 de abril de 2016 de <http://www.eag.com/mc/scanning-transmission-electron-microscopy.html>

[90] Skoog D.A., Crouch S.R. y Holler F.J., *Principios de analisis instrumental/Principles of Instrumental Analysis*, 2008, Cengage Learning Editores.

[91] Donald R. Askeland, Pradeep P. Fulay, Wendelin J. Wright. *The Science and Engineering of Materials*. 2010, Cengage Learning, Inc. Sexta edición.

[92] TGA Obtenida 16 de enero de 2017 de [http://www.uam.es/ss/Satellite/es/1242668322022/1242666562032/UAM\\_Laboratorio\\_FA/laboratorio/Laboratorio\\_de\\_Analisis\\_Termico.htm](http://www.uam.es/ss/Satellite/es/1242668322022/1242666562032/UAM_Laboratorio_FA/laboratorio/Laboratorio_de_Analisis_Termico.htm)

[93] Yang, J., Wu, J., Wang, J., Chen, C. *Organic solvent dependence of plasma resonance of gold nanorods: a simple relationship*. Chemical Physics Letters. 416 (2005) 215-219.

[94] Del-Oso, J., Frontana-Urbe, B., Maldonado, J., Ramos, Ortíz, G., et. al. New polythiophene derivatives and enhanced photovoltaic effect by a boron compound blended with them in OPVs cells. *Synthetic Metals*. 196 (2014) 83-91

[95] Ye, X., Zheng, C., Gao, Y. Murray, C. *Using surfactant mixtures to simultaneously improve dimensional tunability and monodispersity in the seeded growth of gold nanorods*. *Nano Lett.* 13 (2013) 765-771.

[96] Punto de Fusión. Obtenida 12 de enero de 2017 de <http://www.lenntech.es/tabla-periodica/punto-de-fusion.htm>

[97] Propiedades de las nanopartículas. Obtenida 16 de enero de 2017 de <http://nuevastecnologiasymateriales.com/propiedades-de-las-nano-particulas/>

- [98] Murphy, C., Sau, T., Gole, A., Orendorff, C., Gao, J., Gou, L. Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications. *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005). 13857-13870.
- [99] Hoppe, H., Sariciftci, N. *Organic solar cells: An overview.* *J. Mater. Res.* 19. (2004). 1924-1945.
- [100] Serrano-Montes, A., Jimenez de Aberasturi, D., Lange, J., Giner-Casares, J., Scarabelli, L., Herrero, A., Liz-Marzan, L. *A general method for solvent exchange of plasmonic nanoparticles and self-assembly into SERS-active monolayers.* *Langmuir.* 9205 (2015) 9205-9213.
- [101] Stratakis, E., Kymakis, E. *Nanoparticle-based plasmonic organic photovoltaic devices.* *Materials Today.* 4 (2013) 133-146.
- [102] Shukla, V., Singh, M. *Synthesis of in-situ luminescent ZnS nanoparticles facile with CTAB micelles and their properties study. AIP conference proceedings* 1724, 020126 (2016). Recuperado de <http://scitation.aip.org/content/aip/proceeding/aipcp/10.1063/1.4945246>.