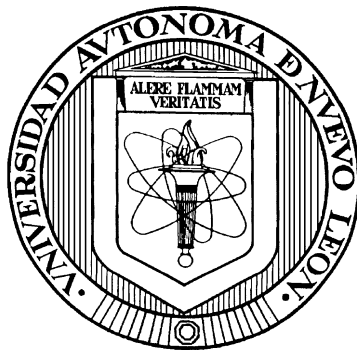


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA



**Síntesis y caracterización de nanopartículas semiconductoras
de PbSe y $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$ y su aplicación en dispositivos
fotovoltaicos**

Por

M. C. Lina Melva De León Covián

**Como requisito parcial para obtener el grado de
Doctorado en Ingeniería de Materiales**

Septiembre 2014

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**Síntesis y caracterización de nanopartículas semiconductoras
de PbSe y $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$ y su aplicación en dispositivos
fotovoltaicos**

M. C. Lina Melva De León Covián

**Como requisito parcial para obtener el grado de
Doctorado en Ingeniería de Materiales**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Síntesis y caracterización de nanopartículas semiconductoras de PbSe y $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$ y su aplicación en dispositivos fotovoltaicos” realizada por la alumna LINA MELVA DE ELON COVIAN sea aceptada para su defensa como requisito parcial al grado de Doctorado en Ingeniería de Materiales

El comité de tesis

Director de tesis
Dr. Domingo Ixcóatl García Gutiérrez

Revisor
Dra. Selene Sepúlveda Guzmán

Revisor
Dr. Marco A. Garza Navarro

Revisor
Dr. Francisco Servando Aguirre Tostado

Revisor
Dr. Eduardo Martínez Guerra

Vo. Bo.
Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Posgrado

San Nicolás de los Garza, N. L., septiembre de 2014

Agradecimientos

A CONACYT por el apoyo económico recibido de la beca nacional de doctorado, a la Universidad Autónoma de Nuevo León, a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología por permitirme ser parte de estas importantes instituciones.

A mi asesor el Dr. Domingo García por su paciencia y por guiarnos a todos sus alumnos de una manera certera. A mis revisores de tesis Dra. Selene Sepúlveda, Dr. Marco Garza, Dr. Sadasivan Shaji, Dr. Servando Aguirre y Dr. Eduardo Martínez por dedicarle tiempo a este documento.

A mis hijos Isaac y Muriel por sacrificar un poco de ellos para permitirme seguir creciendo como profesionalista, por darme su amor e inyectarme alegría. A mi amado esposo Alejandro por estar siempre a mi lado y recorrer juntos el sendero de la vida, por ser mi compañero de escuela y mi compañero de vida.

A mis padres Diana y Jesús por formar de mí una persona con valores, pues esos valores los he aprendido a través de su ejemplo. A mis hermanos Iris, Osiris, Marte y Etna por compartir momentos y experiencias juntos, por ser también mis amigos. A mi tía Eréndira por su cariño y, por estar siempre pendiente de mí y de mi familia.

A mis suegros Ma. Luisa y Baudelio por ser parte de su familia y acogerme como una hija, por el apoyo y cariño que he recibido de su parte.

A mis amigas Diana, Lulú y Julia por su cálida amistad y apoyo en estos últimos doce años. A mis amigas Carmen y Norma por su sincera amistad, su apoyo, quienes me ayudaron a aligerar esta empresa.

A mis amigas Carolina y Nora que durante la estancia del doctorado me brindaron su amistad y consejos. A mis compañeros de laboratorio Alejandro Arizpe, Fabiola, Paty, Egren, Alejandro Alvarado, Mario, Alan, a mis compañeros de generación, al grupo de investigación de catálisis que lidera el Dr. Javier Rivera de la Facultad de Ciencias Químicas por estar siempre al pendiente de mi trabajo y a todos los que de alguna manera contribuyeron a la realización de este mismo. A mis profesores porque aprendí mucho de ellos.

Dedicatoria

A mis padres Diana y Jesús, pues este documento y el grado de Doctor obtenido es el fruto de muchos años de trabajo de ustedes. Con la ayuda y guía de ustedes he logrado lo que soy.

A mi esposo Alejandro por compartir su vida conmigo y soñar juntos en este viaje.

Y a las memorias de mi amada abuela María del Refugio (Cuca) y, de mi muy querido y respetable suegro Don Baudelio Arizpe.

Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas de PbSe y $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$, así como nanoestructuras de PbSe_2 y PbSeS, mediante síntesis coloidal por el método de inyección rápida, variando diferentes parámetros de síntesis. Las nanopartículas sintetizadas se caracterizaron por microscopia electrónica de transmisión (MET) para determinar su morfología, tamaño y estructura cristalina; espectroscopia UV-Vis-NIR para determinar la longitud de onda a la que absorben al presentar diferentes tamaños, debido al primer excitón de Bohr; espectroscopia FT-IR para determinar los grupos funcionales que quedan como residuos después del pos-tratamiento de las nanopartículas, lo cual ayudó, junto con la literatura consultada, a determinar el material orgánico que estabiliza las nanopartículas. Adicionalmente, se estudió el efecto de la difenilfosfina (DFF) en la síntesis de nanopartículas de PbSe, la cual ayudó a que las nanopartículas se formaran más monodispersas, a que se produjeran en mayor cantidad y con una mayor pureza (pues a mayor cantidad de DFF adicionada no se encontraron subproductos no deseados, como nanopartículas de plomo). Con la intención de sintetizar nanopartículas de aleaciones de $\text{PbSe}_x\text{Se}_{1-x}$, lo cual sí se logró, se produjeron nanoestructuras de dicalcógenos de plomo, PbSe_2 y PbSeS, las cuales fueron un hallazgo muy importante pues no se ha reportado en la literatura la formación de estos materiales mediante este método de síntesis; la serie de síntesis para el sistema ternario se caracterizaron por MET y espectroscopia UV-Vis-NIR. Se fabricaron dispositivos fotovoltaicos como aplicación de estos semiconductores, para lo cual una etapa importante es la fabricación de las películas de nanopartículas efectuada mediante la técnica dip-coating, las películas se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido para determinar su topografía y espesor, y por fotoconductividad para determinar sus conductividades y fotosensibilidad. Finalmente los dispositivos fotovoltaicos (DF) se fabricaron con la arquitectura vidrio conductor/película de CdS/nanopartículas/pintura de carbón/pintura de

plata y se les realizó la caracterización eléctrica correspondiente, presentando un desempeño notablemente mejor el DF basado en las nanopartículas ternarias, ya que superó los valores de V_{OC} , J_{SC} y $\%Eficiencia$ del sistema binario PbSe; adicionalmente, los valores de V_{OC} del sistema ternario son superiores a los reportados en literatura para sistemas similares.

Contenido

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	1
1.1 Síntesis de nanoestructuras de calcógenos de plomo.....	2
1.2 Efecto de las fosfinas secundarias en la síntesis de los calcógenos de plomo	5
1.3 Calcógenos ternarios.....	6
1.3.1 TMS, TMSse y TOP-Se como precursores de los calcógenos en la síntesis de aleaciones ternarias.....	7
1.4 Propiedades ópticas de los puntos cuánticos.....	9
1.5 Dispositivos fotovoltaicos como aplicación de las nanopartículas de calcógenos de plomo	12
1.6 Películas de nanopartículas para celdas solares basadas en nanocristales coloidales.....	14
1.7 Arquitectura de las celdas solares	15
1.8 Propiedades eléctricas de las celdas solares	17
1.9 Hipótesis.....	21
1.10 Objetivo general.....	21
1.11 Objetivos específicos	22
1.12 Referencias.....	22
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
2.1 Síntesis de las nanopartículas de PbSe	29
2.1.1 Materiales y reactivos	29
2.1.2 Procedimiento.....	30
2.1.2.1 Preparación del precursor de selenio	30
2.1.2.2 Preparación del precursor de plomo y síntesis de PbSe.....	30
2.2 Síntesis de las nanopartículas del sistema ternario $PbSe_xS_{1-x}$	31
2.2.1 Materiales y reactivos	31
2.2.2 Procedimiento.....	31
2.2.2.1 Preparación del precursor de selenio (TOP-Se)	31
2.2.2.2 Preparación del precursor de plomo y síntesis del sistema ternario $PbSe_xS_{1-x}$	31
2.3 Lavado de las nanopartículas.....	33
2.4 Caracterización de las nanopartículas.....	37
2.5 Películas delgadas de nanopartículas	39
2.5.1 Dip-coating.....	39

2.5.2 Drop-casting.....	40
2.6 Caracterización de las películas delgadas de nanopartículas	41
2.7 Películas delgadas de CdS	44
2.8 Fabricación de los dispositivos fotovoltaicos.....	45
2.9 Caracterización de los dispositivos fotovoltaicos	46
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
3.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas de PbSe.....	48
3.1.1 Características morfológicas.....	48
3.1.2 Características cristalinas y composición.....	51
3.1.3 Agente estabilizante en las nanopartículas	54
3.1.4 Mecanismo de nucleación y crecimiento.....	62
3.1.5 Propiedades ópticas.....	64
3.1.6 Sumario	66
3.2 Síntesis y caracterización de nanopartículas de PbSe utilizando DFF.....	68
3.2.1 Características morfológicas y evolución de forma respecto a la cantidad adicionada de DFF	68
3.2.2 Características cristalinas.....	70
3.2.3 Caracterización óptica por UV-Vis-NIR.....	71
3.2.4 Dependencia de la producción de nanopartículas de PbSe con respecto a la cantidad de DFF adicionada.....	72
3.2.5 Sumario	78
3.3 Síntesis y caracterización de nanopartículas ternarias de $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$	79
3.3.1 Uso de TMSSe como precursor de selenio.....	79
3.3.1.1 Caracterización morfológica, cristalina y propiedades ópticas.....	79
3.3.2 Uso de TOP-Se como precursor de selenio.....	85
3.3.2.1 Caracterización morfológica y cristalina	85
3.3.2.2 Caracterización óptica.....	87
3.3.3.1 TOP-Se y TMS en la formación de dicalcógenos de plomo.....	91
3.3.4 Sumario	96
3.4 Películas delgadas de nanopartículas	98
3.4.1 Películas de nanopartículas por drop-casting.....	98
3.4.1.1 Topografía	98

3.4.1.2	Propiedades eléctricas de películas de nanopartículas por drop casting.....	100
3.4.1.3	Propiedades ópticas de películas de nanopartículas por drop casting.....	102
3.4.2	Películas de nanopartículas por dip-coating	103
3.4.1.2	Topografía	103
3.4.2.2	Propiedades eléctricas de películas de nanopartículas por dip-coating.....	105
3.4.2.3	Propiedades ópticas de películas de nanopartículas por dip-coating.	106
3.4.3	Sumario	108
3.5	Dispositivos fotovoltaicos	109
3.5.1	Dispositivo fotovoltaico con nanopartículas de PbSe.....	109
3.5.1.1	Propiedades eléctricas	109
3.5.2	Dispositivo fotovoltaico con nanopartículas del sistema ternario Pb, Se y S	111
3.5.2.1	Propiedades eléctricas.....	111
3.5.3	Sumario	116
3.6	Referencias.....	117
4.	CONCLUSIONES.....	120
4.1	Síntesis y caracterización de nanopartículas de PbSe.....	120
4.2	Síntesis y caracterización de nanopartículas de PbSe utilizando DFF.....	121
4.3	Síntesis y caracterización de nanopartículas de ternarias de $PbSe_xS_{1-x}$	122
4.4	Películas delgadas de nanopartículas	123
4.5	Dispositivos fotovoltaicos	123
5.	RECOMENDACIONES.....	125

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

Los nanomateriales han emergido recientemente como un área de gran interés debido a las propiedades inherentes de los mismos; debido a que su relación área/volumen es muy grande, estos materiales presentan características y propiedades muy diferentes a las que se tendrían en bulto (bulk).

Los semiconductores nanoestructurados de los grupos II-IV y III-V han sido ampliamente usados por sus interesantes propiedades ópticas y electrónicas, abarcando una gama extensa de aplicaciones; tal es el caso de la aplicación de nanopartículas de CdSe en celdas solares híbridas [1] diodos de tunelamiento [2] y fuentes de láser de luz blanca [3], entre otros. Estas nanopartículas entre 1 nm y 100 nm, son también conocidas como puntos cuánticos, ya que al fabricar nanoestructuras de un radio más pequeño que el radio de excitón (par electrón-hueco) de Bohr se hace presente el fenómeno de confinamiento cuántico. *Nozik y col., 1985 [4]* fueron de los primeros en reportar efectos de confinamiento cuántico en sales de plomo coloidales, observando un desplazamiento en la longitud de onda que dependía del tamaño de la nanopartícula. Ejemplos de radios de excitón de Bohr para el caso del CdSe (semiconductor II-IV) y del GaAs (semiconductor III-IV) son de 6 nm y 10 nm respectivamente.

Semiconductores nanoestructurados del grupo IV-VI tales como el PbS, PbSe y PbTe, fácilmente pueden llegar a presentar efectos de confinamiento cuántico, gracias a sus grandes radios de excitón de Bohr (PbS 18 nm, PbSe 47 nm y PbTe 150 nm, respectivamente [5]), ya que obtener diámetros de nanopartícula menores que los radios de excitón Bohr es una meta fácilmente alcanzable

mediante síntesis coloidal por el método de inyección rápida. Además, para un régimen de confinamiento fuerte (también llamado confinamiento extremo), el diámetro de la nanopartícula debe ser mucho menor que los radios de electrones y huecos de Bohr ($d \ll a_{e,Bohr}$, $d \ll a_{h,Bohr}$) [6], por lo que se puede llegar a sintetizar nanopartículas en un régimen de confinamiento fuerte.

Otro fenómeno recientemente descubierto, primero teorizado [7], y posteriormente observado experimentalmente [6,8] en nanocristales de calcógenos de plomo, en particular de PbS y PbSe, es el de Generación de Multi-excitones (MEG por sus siglas en inglés). Fenómeno mediante el cual se generan dos o más excitones (multi-excitón) a partir de un solo fotón absorbido, esto implica que el rendimiento cuántico (quantum yield) de la formación del excitón es 200% o mayor. Analizando lo anterior en alguna aplicación, por decir, en celdas solares, este fenómeno podría permitir, al menos teóricamente, superar el límite Shockley-Queisser (máxima eficiencia teórica de una celda fotovoltaica basada en una unión $p-n$ con band gap único) al incrementar la eficiencia de la celda en el doble o más.

1.1 Síntesis de nanoestructuras de calcógenos de plomo

Grandes avances en materia de síntesis de nanoestructuras de calcógenos de plomo se han llevado a cabo en las últimas dos décadas con miras a controlar su tamaño, dispersión, morfología, estructura cristalina y pureza, lo anterior tomándolo en cuenta desde un punto de vista de bajo costo. Por lo que una de las más recientes metodologías estudiadas de síntesis, que engloba las características ya descritas, es la síntesis coloidal por la técnica de inyección rápida. Ya que permite un excelente control de formación de productos deseados, al combinar acertadamente diferentes parámetros de reacción; entre los más importantes se encuentran: temperatura, tipo de precursores y su concentración, tipo de agente estabilizante y su concentración, relación de precursores/agente estabilizante, relación entre diferentes precursores, tiempo

de reacción o tiempo de crecimiento, etc. El trabajo de *Murray y col. [9]* ha sido el principal precursor de la síntesis de nanopartículas de calcógenos de plomo, los autores sintetizaron nanopartículas coloidales de CdE (E=S, Se y Te) bajo ciertos parámetros de síntesis por inyección rápida; diferentes agentes ligantes y diferentes precursores de calcógenos. Dicho método, posteriormente, fue utilizado para la síntesis de nanopartículas de calcógenos de plomo [10]. Adicionalmente, este método de síntesis presenta una etapa crítica en la formación de nanopartículas con distribuciones de tamaño homogéneo, tal etapa crítica es la inyección de uno de los precursores lo más rápido posible, para que de esta manera los diferentes precursores, y demás reactivos e intermediarios, estén en contacto casi al mismo tiempo, ya que al colocar todos los reactivos en el reactor casi inmediatamente se empiezan a formar las nanopartículas.

Características como el tamaño y la morfología de las nanopartículas de calcógenos de plomo juegan un rol muy importante en las propiedades ópticas, y por consecuencia electrónicas, del material; ya que estas propiedades se ven afectadas por el tamaño, y en menor medida por la forma, de tal manera que la síntesis y sus parámetros variables son parte medular para la obtención de las características deseadas. Entonces, al controlar la síntesis mediante sus parámetros variables podemos predecir, de manera general, sus características físicas (morfología y tamaño) y posteriormente sus propiedades ópticas y electrónicas.

El *tiempo de reacción o tiempo de crecimiento* es el parámetro de síntesis que más fácilmente puede variarse al momento de la realización de la misma, ya que se pueden tomar alícuotas de la misma reacción a los tiempos que se haya determinado. Este *tiempo de crecimiento* es el tiempo que transcurre después de que la inyección del calcógeno se haya realizado y se denomina de esta manera (tiempo de crecimiento), debido a que inmediatamente después de la inyección ocurre la nucleación y posteriormente el crecimiento de las

nanopartículas a partir de los núcleos formados. Por tal razón, si lo que necesitamos es un tamaño de nanopartícula menor, habremos de escoger un tiempo de crecimiento corto y, por el contrario, un tiempo largo nos conducirá a obtener nanopartículas de mayor tamaño.

La *temperatura* es otro parámetro que se varía para formar productos deseados de calcógenos de plomo, tal es el caso del trabajo realizado por *Cho y col., 2005 [11]*, que bajo ciertos parámetros de síntesis, y con temperaturas de inyección $>200^{\circ}\text{C}$ y temperaturas de crecimiento $<170^{\circ}\text{C}$, obtuvieron nanoalambres de PbSe en forma de estrella, zig-zag, ondulados, rectos y cónicos ramificados; mientras que al manejar temperaturas de inyección por debajo de 170°C se formaron nanocristales monodispersos manteniendo los demás parámetros de síntesis iguales. Por otra parte *Garcia-Gutierrez [12]* reporta que a tiempos largos y con temperatura de 170°C se promueve la formación de dos poblaciones de nanopartículas, PbTe y Pb, en la síntesis de nanopartículas de PbTe.

Las sustancias involucradas en la síntesis, así como sus concentraciones y relaciones molares con otras, son parámetros de mucha importancia para obtener los productos y sus características deseadas, tal es el caso de la *concentración de plomo* al inicio de la reacción, el cual tiene un gran impacto en el producto final de este tipo de síntesis. *Garcia-Gutierrez [12]* manejó concentraciones de plomo de 0.065 M y 0.26 M a tiempos largos de reacción para la síntesis de PbTe, obteniendo en el primer caso nanopartículas con distribución de tamaño estrecho y muy organizadas, mientras que al usar concentraciones grandes dos poblaciones de nanopartículas fueron encontradas, las de mayor tamaño correspondientes a nanopartículas de PbTe y las de menor tamaño a nanopartículas de Pb.

Tratando el tema de las especies involucradas en la síntesis, los precursores tanto de plomo como del calcógeno deben seleccionarse concienzudamente. El

precursor de plomo más comúnmente utilizado para la síntesis coloidal es el oleato de plomo [11,13,14,15] que se forma al reaccionar el PbO [13,12] o el acetato de plomo [11,16] con el ácido oleico (AO). Otros precursores de plomo son también sales orgánicas provenientes de diferentes ácidos carboxílicos, desde cadenas cortas como el ácido fórmico, ácido acético y ácido oxálico [15] hasta ácidos carboxílicos de cadenas más largas como el ácido mirístico y ácido erúcico [14]; mientras que los precursores de los calcógenos (Se, Te y S) más usados son la trioctilfosfina-selenio (TOP-Se) [11,17,18], bis-trimetil(silil)seleniuro (TMS₂Se) [19], trioctilfosfina-teluro (TOP-Te) [9,12], trioctilfosfina-azufre (TOP-S) [20,21] y bis-trimetil(silil)sulfuro (TMS₂S) [15,19,22].

Relaciones molares entre AO/Pb afectan el tamaño de las nanopartículas. *Murphy y col., 2006 [14]* trabajaron con relaciones molares AO/Pb de 2.25 y 6, produciéndose nanopartículas de PbTe más pequeñas al usar 2.25 que al usar 6, además que una relación AO/Pb mayor que 12 forma nanopartículas con distribuciones de tamaño grande, es decir, una polidispersión de tamaños alta. Relaciones molares de Pb/calcógeno determinan la completa reacción o reacción parcial de los reactivos para producir calcógenos de plomo y los posibles productos en exceso.

1.2 Efecto de las fosfinas secundarias en la síntesis de los calcógenos de plomo

Como ya se mencionó, la TOP-X (en donde X es el calcógeno) es uno de los precursores de los calcógenos más utilizados en este tipo de síntesis y para mejorar la calidad y cantidad de la producción de nanopartículas de calcógenos de plomo, se realizaron investigaciones en torno a las fosfinas secundarias, tales como morfología y tamaño; mecanismo de reacción; porcentaje de rendimiento; y reproducibilidad. Dichas investigaciones surgieron debido a que la trioctilfosfina (TOP, una fosfina terciaria) que comúnmente se utilizaba como reactivo en esta síntesis tiene 90% de pureza (o grado técnico) y las impurezas

que se encontraron (el 10 % restante) eran en su mayoría fosfinas secundarias. De tal hecho surge la duda, si realmente la TOP es la responsable en la formación de las nanopartículas de los calcógenos de plomo o son las fosfinas secundarias las responsables.

Los trabajos que más destacan en el mecanismo de síntesis son los realizados por *Steckel y col. [23]*, quienes proponen dos mecanismos de reacción: 1) en el que el TOP-Se (97%) reacciona con el Pb^{+2} para producir TOPO, un oleato anhídrido, y monómeros de PbSe. El centro del plomo permanece como Pb^{+2} , mientras que el selenio es soltado como Se^{-2} ; y 2) en el que el Pb^{+2} es reducido por la difenilfosfina (DFF) para formar Pb^0 y óxido de difenilfosfina (DFFO). Posteriormente el Pb^0 reacciona con el TOP-Se para liberar el TOP y formar el PbSe, los autores también mencionan que la TOP es un reductor más débil que la DFF. Otro mecanismo propuesto es el de *Evans y col. [17]*, en su trabajo los autores reportan que las fosfinas secundarias, en particular la DFF, son las responsables de la formación de las nanopartículas de PbSe, puesto que si agregan TOP-Se puro (99.3%, mediante destilación) a la síntesis no se forman las nanopartículas de PbSe, y al agregarle una cantidad específica de DFF, este último va desapareciendo en el transcurso de la síntesis y desaparece por completo al final de la misma, produciéndose a la par las nanopartículas de PbSe, los autores no reportan la formación de Pb^0 para la síntesis mencionada.

1.3 Calcógenos ternarios

Dentro del estudio de los calcógenos de plomo, se ha puesto particular interés en las nanopartículas con estructuras núcleo/coraza (core/shell) de los diferentes calcógenos de plomo, como por ejemplo PbSe/PbS [20], PbTe/PbSe [24], aleaciones de calcógenos ternarios $PbSe_xS_{1-x}$ [5, 19, 25] y combinaciones de estos $PbSe_xS_{1-x}$ /PbS, debido a una importante mejoría en sus características opto-electrónicas. Lo anterior puede ser logrado gracias a que los materiales a nanoescala pueden tolerar grandes desajustes de los parámetros de red debido

a la relajación de la tensión interfacial a través de la contracción o expansión coherente de la red cristalina, que en el caso de las constantes de red el desajuste entre el PbSe y el PbS es de 3.1% [26].

La síntesis de calcógenos de plomo con estructuras núcleo/coraza se realiza colocando una capa de nanopartículas de PbS (como coraza) sobre una nanopartícula de cualquiera de los otros calcógenos de plomo, ya que este semiconductor (PbS) no es fácilmente oxidado como lo son los otros calcógenos de plomo (PbSe, PbTe y las combinaciones como aleaciones) en medio ambiente, además de que reduce la concentración de estados “midgap”, los cuales sirven como trampas de portadores de carga, mejorando significativamente la eficiencia de luminiscencia y la movilidad de los portadores [26]. Adicionalmente las propiedades del material del núcleo se conservan y en conjunto (núcleo/coraza) las propiedades se mejoran.

Las aleaciones de los calcógenos de plomo son otra manera de ajustar o modular las propiedades ópticas y eléctricas, dependiendo de la fracción que exhiba los diferentes calcógenos en la aleación; tales propiedades son la absorción del primer excitón de Bohr (con la cual se calcula la banda de energía prohibida E_g), que varía siguiendo la ley de Vegard; la densidad de corriente en corto circuito, J_{SC} , y el voltaje en circuito abierto, V_{OC} , que al utilizar las aleaciones de nanopartículas de calcógenos de plomo ternarias estos valores sobrepasan los valores de los calcógenos de plomo binarios (J_{SC} menor para nanopartículas de PbS y V_{OC} menor para nanopartículas de PbSe que la aleación ternaria PbSe_{0.5}S_{0.5}) [27].

1.3.1 TMS, TMSSe y TOP-Se como precursores de los calcógenos en la síntesis de aleaciones ternarias

En el estudio de la síntesis de los calcógenos ternarios, dos precursores de los calcógenos más comúnmente utilizados son la fosfina ternaria TOP-X (en

donde X es el calcógeno, con alguna proporción de fosfina secundaria) y, TMS y TMSSe.

Las fosfinas son conocidas como agentes reductores, en este caso, reduciendo el oleato de plomo (Pb^{+2}) a plomo (Pb^0) [12], este último participando en la nucleación de las nanopartículas de los calcógenos de plomo. Por otro lado, el grupo trimetilsilil (como TMS o TMSSe) se usa como reactivo para derivar compuestos orgánicos no volátiles como los ácidos carboxílicos sustituyendo por deshidrogenación en el grupo hidroxilo del ácido carboxílico, produciéndose un éter silil como un grupo protector temporal en la síntesis orgánica.

Se han realizado trabajos de investigación en los cuales se usan como precursores de los calcógenos en la síntesis ternaria al TMS como fuente de azufre, y como fuente de selenio la TOP-Se [5]; muy similar y con mejores resultados en la predicción de la composición de la aleación ternaria se obtuvieron al utilizar TOP-TMS y TOP-Se como fuentes de azufre y selenio, respectivamente [27,28]. Adicionalmente, otra posible combinación involucra el uso de sustancias con características químicas similares, particularmente TMS y TMSSe [19], ya que según los autores si se desea una aleación homogénea, las velocidades de crecimiento deben ser casi iguales para que uno de los constituyentes no impida la uniformidad del crecimiento del otro. Esto se logra a partir del uso de reactivos con estructuras y reactividades similares; lo que concuerda con lo descrito por *Ma y col.* [5], ya que al utilizar TMS y TOP-Se, la razón estequiométrica S:Se resultó ser mayor en la aleación que lo adicionado originalmente, ya que el TMS es más reactivo que el TOP-Se, con lo cual es muy difícil pronosticar la fracción de S y Se que tendrán las nanopartículas ternarias $PbSe_xS_{1-x}$ utilizando precursores de características químicas diferentes. Algunas combinaciones para la aleación $PbSe_xTe_{1-x}$ incluyen el uso de TOP-Se con TOP-Te y TMSSe con TMSTe [29].

Lo anteriormente mencionado es referente a los monocalcógenos de plomo (Pb:1/X:1 , X son los calcógenos). Adicionalmente existen también los dicalcógenos de plomo (Pb:1/X:2 , X son los calcógenos) que pueden ser tanto compuestos binarios (PbS_2 , PbSe_2) como ternarios (PbSeS), y que se han reportado en bulk y sintetizándolos [30] en condiciones de alta presión (20kbar – 70 kbar) y alta temperatura (600°C – 1200°C) o mediante mercapturos de plomo y azufre [31] para la síntesis de PbS_2 y mediante un absorbedor que burbujea ácido selénico a una solución que contiene acetato de plomo, ácido acético glacial y acetato de amonio [32] para formar PbSe_2 . Las posibles aplicaciones de estos dicalcógenos de plomo cristalino no han sido bien investigadas.

1.4 Propiedades ópticas de los puntos cuánticos

Ya se ha mencionado que las propiedades ópticas de los nanomateriales se ven afectadas primordialmente por el tamaño de las nanoestructuras. Los científicos han puesto su atención en los sistemas de puntos cuánticos (cero dimensional, 0D) ya que estos sistemas presentan confinamiento en las tres-dimensiones.

A menor tamaño de las nanopartículas, se exhibe un régimen de confinamiento mayor, presentándose un cambio hacia el visible en los picos de absorción de las nanopartículas. En el trabajo realizado por Yu y col.[13] se muestran los picos de absorción del primer excitón de Bohr (entre 1100 nm - 2500 nm) para nanopartículas de PbSe de tamaños entre 3 nm y 13 nm (**Figura 1**), apreciándose notablemente la dependencia de las propiedades ópticas con el tamaño de las nanopartículas.

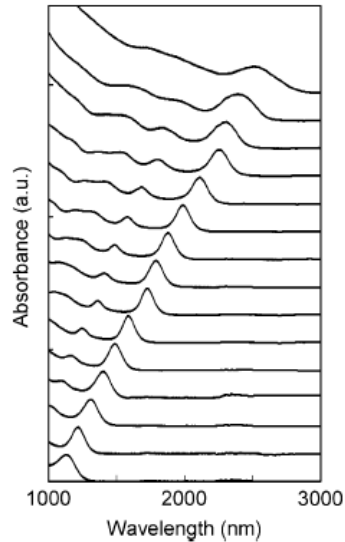


Figura 1. Dependencia de la propiedad óptica de absorción con el tamaño de nanopartícula [13].

Además de la dependencia de tamaño, otra información valiosa se que puede obtener de estas curvas es la distribución de tamaño. En la **Figura 1** se observan picos muy bien definidos y angostos, lo que sugiere una estrecha distribución de tamaño (monodispersidad), los autores mencionan que entre 9 nm y 13 nm los picos comienzan a ensancharse, debido a una dispersión en tamaño más amplia.

Algunos tratamientos superficiales pueden generar un corrimiento en el pico del primer excitón de Bohr, como lo reportaron *Hanrath y col.* [33], en su trabajo, los autores realizaron un tratamiento de piridina en fase de solución para desplazar y sustituir al ácido oleico (agente estabilizante) de la superficie de las nanopartículas de PbSe, el resultado es un ligero corrimiento del pico hacia el visible (ver **Figura 2**) [33].

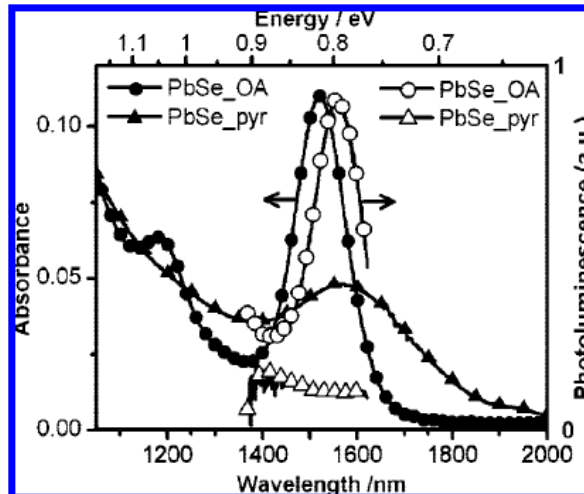


Figura 2. Corrimiento en el pico de absorción mediante un tratamiento con piridina [33].

En lo referente a las aleaciones de los calcógenos de plomo, previamente se mencionó la dependencia de las propiedades ópticas con respecto a la fracción de calcógeno presente en la aleación. El trabajo llevado a cabo por *Ma y col.* [5] muestra esta característica de las aleaciones de las nanopartículas de sistemas ternarios. En la **Figura 3a** se puede observar que a mayor fracción de azufre el pico se ubica más hacia el visible y a mayor fracción de selenio se ubica en longitudes de onda mayores. Lo anterior concuerda con los sistemas binarios PbS y PbSe, ya que cuando se tienen tamaños de nanopartícula similares, las nanopartículas de PbS absorben a longitudes de onda menores que las de PbSe, y por ende, cuando se tiene una aleación con estos calcógenos, el pico de absorción se ubicará entre los valores de los sistemas binarios (**Figura 3b**), consistente con la ley de Vegard, ya que el desajuste de las constantes de red es baja (3%) y se presenta una baja no-linealidad.

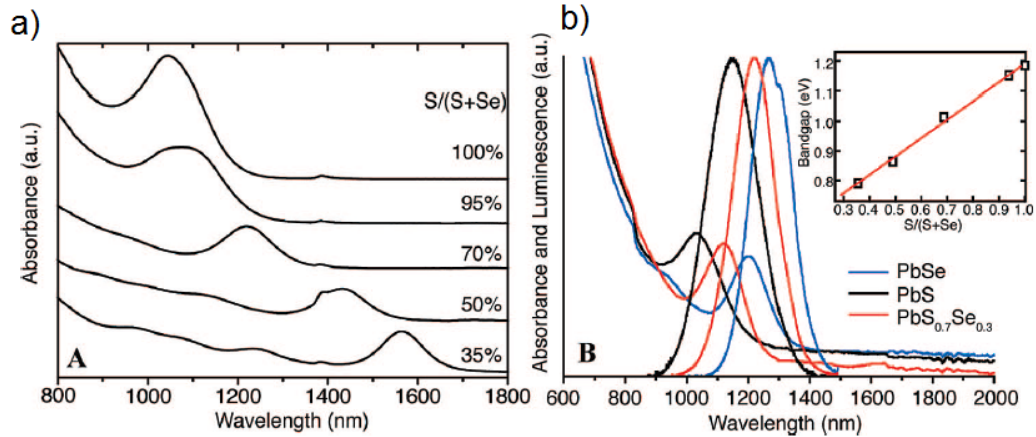


Figura 3. Dependencia de las propiedades ópticas con respecto a la fracción de calcógeno en la aleación [5].

1.5 Dispositivos fotovoltaicos como aplicación de las nanopartículas de calcógenos de plomo

Debido a las ventajas que presentan las nanopartículas de calcógenos de plomo, como lo es el ajuste de tamaño a través de los parámetros de síntesis, que a su vez modula las propiedades optoelectrónicas de estas, es importante mostrar una aplicación que evidencie dichas ventajas.

Una aplicación que hoy en día tiende a resolver un problema real, como lo es el agotamiento de las fuentes de energía no renovables, a través de la incursión de energías alternas de bajo costo, entre las que la energía solar es una de las más prometedoras. En la actualidad ya se comercializan diferentes tipos de celdas solares, que dentro de las más comunes y más estudiadas se encuentran las hechas con silicio monocristalino y policristalino. Estas celdas, fabricadas a base de silicio (llamadas también celdas solares convencionales, CSC), en las últimas décadas han tenido cierta competencia en cuanto a versatilidad y desarrollo se refiere, por parte de las llamadas celdas solares excitónicas (CSE), entre las que se incluyen:

Celdas de Grätzel. Este tipo de celdas absorben luz por medio de pigmentos (generalmente pigmento de rutenio) y posteriormente transfieren rápidamente el electrón a un óxido nanoestructurado como lo puede ser el óxido de titanio. El pigmento es reducido por un agente redox o electrolito líquido, I^-/I_3^- (ejemplo de estos yoduros son el NaI, LiI y R_4NI , yoduro de tetraalquilamonio), el cual a su vez es reducido en el electrodo de metal (usualmente de platino) completando así el circuito eléctrico [34].

Celdas solares de películas delgadas. Estas pueden ser basadas en Si; GaAs; compuestos de calcopiritas de $CuInSe_2$, $CuInS_2$ (CIS) o el no estequiométrico $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ (CIGS). Para celdas solares de película delgada se reportan eficiencias de hasta 19% para CIGS y hasta de 28% para GaAs [35].

Celdas solares híbridas orgánicas-inorgánicas. Son una combinación de celdas solares de polímero (P3HT o PEDOT:PSS) y celdas solares inorgánicas (ejemplos de los materiales que se usan en este tipo de celdas son nanoestructuras de semiconductores II-VI, III-V y IV-VI; o películas delgadas de Si, ZnO, TiO_2 y calcopiritas de $CuInSe_2$ o $CuInS_2$) [36]. El combinar materiales orgánicos con semiconductores inorgánicos favorece la transferencia de carga gracias a la gran afinidad electrónica de los semiconductores inorgánicos y al relativo bajo potencial de ionización de las moléculas orgánicas y de polímeros. Además, para las celdas híbridas basadas en nanoestructuras se cuenta con las ventajas inherentes de estos materiales. Actualmente muchas celdas de este tipo exhiben eficiencias superiores al 11% en condiciones de laboratorio [36].

Celdas solares basadas en nanocristales coloidales. Los nanocristales utilizados para este tipo de celdas incluyen los semiconductores II-VI y IV-VI; y calcopiritas de $CuInSe_2$ o $CuInS_2$ (también llamadas CIS) y $CuInGaSe$ (mejor conocidas como CIGS), entre otros. Estas últimas, las calcopiritas de CIS y CIGS recientemente se han investigado para sintetizarlas en medio coloidal, ya

que los procesos de síntesis son más baratos que aquellos realizados mediante métodos convencionales. *Guo y col. [37]* reportan una eficiencia de 3% para dispositivos basados en nanocristales de CuInSe_2 . Entre los semiconductores tipo II-VI nanoestructurados más estudiados, fabricados mediante síntesis coloidal, se encuentran los calcogenuros de cadmio CdS , CdSe y CdTe . *Yaacobi-Gross y col. [38]* fabricaron celdas solares basadas en nanocristales coloidales de heterouniones de bicapas de CdTe/CdSe obteniendo una eficiencia del 0.25% con un excelente valor de $V_{OC}=0.81$, la baja eficiencia es debida al bajo valor de $FF=0.21$. Porcentajes de eficiencia de 3% fueron reportados por *Luther y col. [39]* para nanocristales de PbSe ; *Ma y col. [5]* reportan eficiencias de 3.3 % para nanocristales de calcógenos ternarios de $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$, los beneficios de utilizar este tipo de nanomaterial se ha mencionado ya en este capítulo, entre los que se incluyen bajos costos de síntesis, buen control de síntesis mediante la modificación de diferentes parámetros, efecto de confinamiento cuántico y generación de multi-excitones.

1.6 Películas de nanopartículas para celdas solares basadas en nanocristales coloidales

Las técnicas de fabricación de películas de nanopartículas más utilizadas incluyen el spin-casting, dip-coating (estas dos técnicas realizadas capa por capa) y drop-casting. En las tres técnicas mencionadas, generalmente, se cuenta con las nanopartículas en medio coloidal (con el agente estabilizante de la síntesis recubriendo el nanocrystal, por ejemplo el oleato de plomo) y una solución que contiene un agente ligante de cadena más corta que el agente estabilizante de la nanopartícula sintetizada. En esta técnica se intercambia el agente estabilizante de cadena larga por un agente ligante de cadena más corta, ya que esto permite una mayor movilidad de los portadores de carga [40] entre cada capa de nanocristales anclada. Estos agentes estabilizantes de intercambio más utilizados son los alcanoditioles de cadena corta como el etanoditiol, propanoditiol, butanoditiol, bencenoditiol, etc. Ya que al tener estas

moléculas grupos funcionales de tioles en ambos extremos favorecen el anclaje nanopartícula-sustrato y nanopartícula-nanopartícula. *Liu y col. [40]* utilizaron diferentes alcanoditioles como agentes estabilizantes de intercambio y unión; y encontraron que la movilidad de los portadores decrece exponencialmente con el incremento de la longitud del ligando, siendo el etanoditiol el que presentó mejores resultados.

Parámetros que se toman en cuenta en la realización de estas técnicas son tipo y concentración de agente ligante de unión, pues se ve afectada la viscosidad de la solución y esta interviene directamente en el espesor de la película; tamaño y concentración de las películas de nanopartículas también son importantes. Otros factores que determinan el espesor de la película son el número de ciclos para las técnicas de capa por capa; velocidad de inmersión y extracción, y velocidad radial para las técnicas dip-coating y drop-casting respectivamente.

1.7 Arquitectura de las celdas solares

Además de clasificar las celdas solares por tipo de materiales absorbedores, también se clasifican por su arquitectura.

Las arquitecturas de las celdas solares pueden ser tan complejas como las tándem o tan simples como las Schottky. Los elementos estructurales que tienen en común estos y todos los dispositivos fotovoltaicos son:

- Una placa translúcida, la cual permite el paso de la luz y protege a los semiconductores del medio ambiente, estas placas generalmente cuentan con un recubrimiento anti-reflectivo, algunos incluyen también una película conductora si la placa translúcida es vidrio, como puede ser el ITO (óxido de indio y estaño) el cual hace la función también de electrodo [41].

- El electrodo inferior generalmente es un óxido conductor transparente (TCO por sus siglas en inglés), el ITO es un ejemplo de electrodo inferior frecuentemente utilizado [39,41,43] o películas de TCO (un ejemplo de estas películas es el óxido de estaño dopado con flúor $\text{Sn}_2\text{O:F}$ o FTO [44]).
- Material semiconductor, el cual funge como absorbedor de luz, ejemplos de estos ya se han mencionado, entre los que se encuentran el silicio monocristalino y policristalino para las celdas convencionales, semiconductores orgánicos como el PEDOT:PSS, semiconductores inorgánicos de películas delgadas como las calcopiritas, GaAs, calcógenos de cadmio y semiconductores inorgánicos de nanopartículas de calcógenos de cadmio y calcógenos de plomo, sólo por mencionar algunos ejemplos de cada uno.
- El electrodo superior es un metal generalmente de aluminio [41,43] o plata.

Las celdas solares tipo Schottky son llamadas así por su arquitectura simple, ya que contiene sólo un semiconductor y este está unido a un metal como se puede apreciar en la **Figura 4**, y las uniones entre metales y semiconductores se les conoce como uniones tipo Schottky.

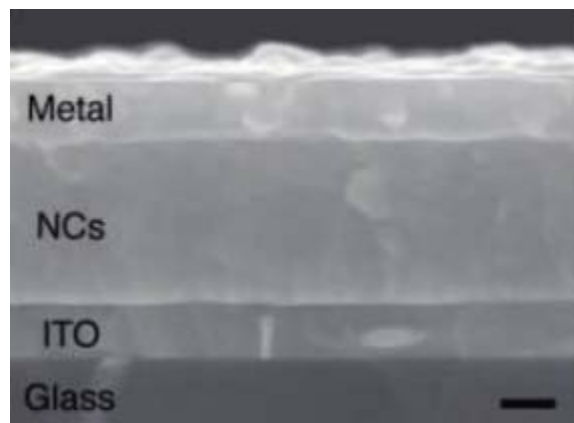


Figura 4. Ejemplo de la arquitectura de una celda solar tipo Schottky [39]

Las celdas solares tipo tándem o multi-uniones tienen una arquitectura más compleja ya que utilizan múltiples capas de semiconductores orgánicos e inorgánicos. Un ejemplo de este tipo de arquitectura se muestra en la **Figura 5**, fabricado por *Choi y col. [41]* en el que utilizan dos sub-celdas de nanopartículas de PbS de diferentes tamaños con una intercapa de ZnO/Au/PEDOT:PSS (ver **Figura 5**).

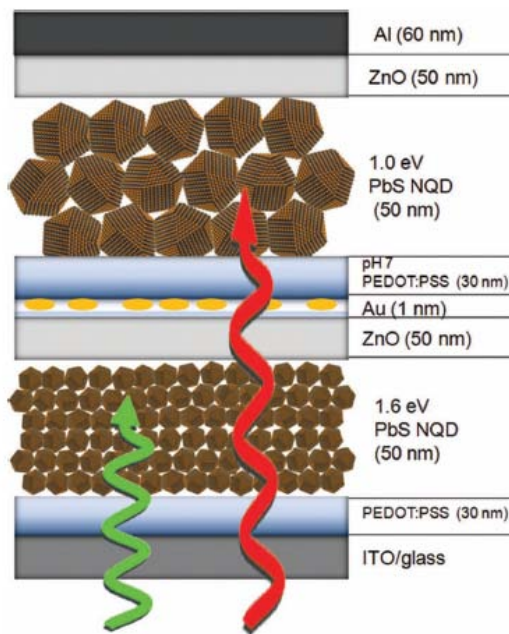


Figura 5. Ejemplo de la arquitectura de una celda solar tipo tándem o multi-uniones [41]

1.8 Propiedades eléctricas de las celdas solares

Las propiedades eléctricas de las celdas solares que generalmente se reportan son: V_{OC} , J_{SC} , FF , y % *Eficiencia*. La operación de una celda solar puede ser ilustrada mediante las características de la curva I-V, un esquema de esta curva y sus características se muestra en la **Figura 6**. Cuando la celda se encuentra en la oscuridad la curva I-V es fuertemente asimétrica y presenta el comportamiento de un diodo, tanto para uniones *p-n* como para uniones Schottky. Cuando la celda se encuentra en iluminación la curva I-V exhibe un

cambio vertical causado por la generación de corriente de luz inducida, cabe mencionar que estos dispositivos producen energía sólo en el cuarto cuadrante.

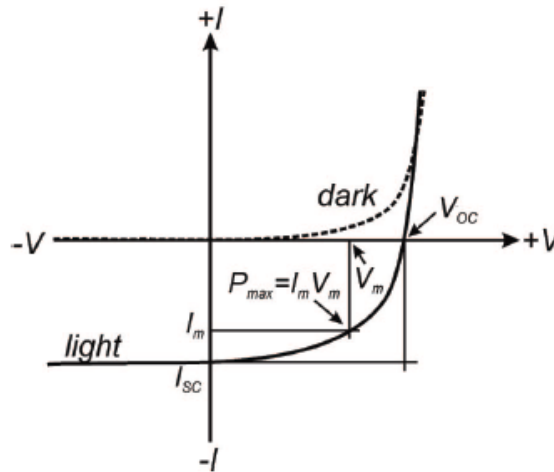


Figura 6. Características de la curva corriente voltaje (I-V) de una celda solar [34].

Para mencionar algunos parámetros que se obtienen de esta gráfica e interpretar lo que significan, a continuación se describen brevemente.

El voltaje de circuito abierto (V_{OC}), es la diferencia del potencial eléctrico entre dos terminales del dispositivo cuando no está conectada una carga externa, es decir, el circuito se rompe o se abre. Bajo estas condiciones no existe una corriente eléctrica fluyendo a través del circuito externo. El V_{OC} es el voltaje máximo posible que puede ser generado por una celda solar. Debido a que el mecanismo de foto-conversión es diferente en los diferentes tipos de celdas solares, diferentes efectos pueden contribuir al V_{OC} . Características morfológicas, procesos químicos, estados trampa formados en las interfaces pueden afectar enormemente el valor del V_{OC} , por ejemplo para las celdas convencionales de silicio con unión planar, el potencial auto-construido (built-in potential) asociado a la unión $p-n$ determina el V_{OC} . Otro ejemplo para celdas solares de heterounión en bulto (P3HT/PCBM), un gradiente de potencial químico de electrones y huecos se crea por la diferencia entre los niveles

HOMO y LUMO de los componentes donador y aceptor. Otro hecho importante es que para las celdas solares convencionales de silicio el V_{OC} no puede exceder la magnitud de la energía potencial eléctrica “propio del sistema” ϕ_{bi} , también conocido como el “potencial auto-construido” (built-in potential), el cual se requiere para la separación de las cargas; lo contrario ocurre para las celdas solares excitónicas, debido a que los portadores de carga no se separan al momento de la generación de los excitones, no se requiere de un campo eléctrico interno y por consiguiente la ϕ_{bi} no fija el límite superior del V_{OC} [45].

La corriente en corto circuito I_{SC} , está determinada por el producto de la densidad de portadores de carga, n , en iluminación, la movilidad del portador, μ , y el campo eléctrico, E , actuando sobre los portadores (**Ecuación 1**)

Ecuación 1 $I_{SC} = en\mu E$

La I_{SC} muestra el máximo número de portadores foto-generados que pueden ser extraídos por la celda solar. En literatura se reporta la densidad de corriente en corto circuito J_{SC} , es decir el I_{SC} dividido entre el área.

El factor de llenado FF determina la calidad de las características voltaje-corriente y se define como la razón de la potencia máxima P_M entre el producto del voltaje de circuito abierto V_{OC} y la corriente en corto circuito I_{SC} (**Ecuación 2**).

Ecuación 2 $FF = \frac{P_M}{V_{oc}I_{sc}} = \frac{V_M I_M}{V_{oc}I_{sc}}$

El porcentaje de eficiencia de conversión de energía ($\% \eta$ o $\% Eficiencia$) es el porcentaje máximo de la energía óptica de entrada convertida en energía eléctrica (**Ecuación 3**).

Ecuación 3

$$\% \eta = \frac{P_M}{\text{área} \cdot P_{\text{ilum}}}$$

Para fines comparativos de las celdas solares, se utilizan condiciones estándar de densidad de energía de aproximadamente 1000 W/m^2 , esto para una masa de aire de 1.5 (AM1.5).

En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas de PbSe variando la relación molar Pb/Se y el tiempo de crecimiento, manteniendo los demás parámetros constantes (relación molar AO/Pb y temperatura); también se varió la cantidad de difenilfosfina adicionada al inicio de la síntesis con el fin de estudiar el impacto que tiene sobre el producto final deseado, las nanopartículas de PbSe. Posteriormente, se caracterizaron sus propiedades físicas como tamaño, morfología y estructura cristalina mediante microscopía electrónica de transmisión; una vez obtenida esta información, se prosiguió con la evaluación de sus propiedades ópticas y eléctricas. Con la información obtenida de estos resultados se pretende entender mejor los mecanismos de nucleación y crecimiento de las nanopartículas de calcógenos de plomo, con la finalidad de determinar el rol que juega cada uno de los parámetros de la síntesis, así como cada uno de los diferentes reactivos en la síntesis de estas nanopartículas, y en la determinación de sus características y propiedades finales.

Adicionalmente a la síntesis de las nanopartículas de PbSe, se exploró la síntesis de nanopartículas ternarias de $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$, utilizando como precursores de selenio a la TOP-Se y la TMSSe, y como precursor de azufre a la TMS, variando la relación Pb/calcógeno y, fracción molar de Se y S. Se realizaron caracterizaciones de morfología y tamaño mediante microscopía electrónica de transmisión, caracterizaciones óptica y eléctrica para los productos de síntesis. Esto con la finalidad de tratar de aprovechar las ventajas ofrecidas por los sistemas ternarios, descritas previamente.

Previo a la aplicación de las nanopartículas binarias y ternarias de calcógenos de plomo, se probaron dos diferentes técnicas para la realización de películas de nanopartículas, dip-coating y drop-casting, se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, se realizaron caracterizaciones óptica y eléctrica a las películas, para determinar a través de cuál de las técnicas se obtendrían las películas más homogéneas, y como consecuencia, mostraban mejores propiedades eléctricas.

Finalmente, se fabricaron dispositivos fotovoltaicos con base en las nanopartículas binarias (PbSe) y ternarias (PbSe_xS_{1-x}), con la arquitectura vidrio conductor/película delgada de CdS/nanopartículas de calcógenos/pintura de carbón/pintura de plata, y se realizó la caracterización óptica y eléctrica de dichos dispositivos; enfocándose en la obtención de los parámetros característicos de los dispositivos fotovoltaicos, como lo son: el V_{OC} , la J_{SC} , el FF y el $\%Eficiencia$, destacándose un desempeño cuarenta veces mejor para el dispositivo fabricado con las nanopartículas ternarias de PbSe_xS_{1-x}.

1.9 Hipótesis

Es posible mejorar la síntesis de nanopartículas de PbSe, en relación a su morfología, tamaño y estructura, mediante un mejor entendimiento de su metodología de síntesis, el cual permitirá el incremento en la eficiencia de las celdas solares basados en las nanopartículas sintetizadas, en comparación con las celdas solares del mismo tipo ya existentes.

1.10 Objetivo general

Sintetizar mediante la síntesis coloidal por el método de inyección rápida, nanopartículas de los sistemas binario PbSe y ternario PbSe_xS_{1-x}, y controlar

mediante sus diferentes parámetros de síntesis, su morfología y tamaño, con el fin de utilizar estos materiales en dispositivos fotovoltaicos; y caracterizar tanto las nanopartículas como sus películas y dispositivos fotovoltaicos en miras hacia un conocimiento más profundo de estos sistemas.

1.11 Objetivos específicos

- Sintetizar mediante la síntesis coloidal por el método de inyección rápida, nanopartículas de los sistemas binario PbSe y ternario $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$.
- Caracterizar las nanopartículas mediante MET, espectroscopia UV-Vis-NIR, espectroscopia FT-IR.
- Realizar películas delgadas de nanopartículas de los sistemas binario PbSe y ternario $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$ por las técnicas dip-coating y drop-casting.
- Caracterizar las películas de nanopartículas mediante MEB, espectroscopia UV-Vis-NIR, fotoconductividad.
- Fabricar dispositivos fotovoltaicos de los sistemas binario PbSe y ternario $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$.
- Realizar una caracterización eléctrica de los dispositivos fabricados

1.12 Referencias

1. Zhou Y., Riehle F. S., Yuan Y., Schleiermacher H. –F., Niggemann M., G. A. Urban and Krüger M., Improved efficiency of hybrid solar cells based on non-ligand-exchanged CdSe quantum dots and poly(3-hexylthiophene), *Appl. Phys. Lett.* 96, 013304, **2010**
2. Kim, S. H.; Markovich, G.; Rezvani, S.; Choi, S. H.; Wang, K. L.; Heath, J. R., Tunnel Diodes Fabricated From CdSe Nanocrystal Monolayers, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 317, **1999**.

3. Malko, A.; Mikhailovsky, A. A.; Petruska, M. A.; Hollingsworth, J. A.; Htoon, H.; Bawendi, M. G., From amplified spontaneous emission to microring lasing using nanocrystal quantum dot solids, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1303, **2002**
4. Nozik A. J., Williams F., Nenadovic M.T., Rajh T., and Micic O. I., Size Quantization in Small Semiconductor Particles, *J. Phys. Chem.*, **89**, 397-399, **1985**
5. Ma W., Luther J. M., Zheng H., Wu Y., and Alivisatos A.P., Photovoltaic Devices Employing Ternary $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$ Nanocrystals, *Nano Letters*, Vol. 9, No. 4, 1699-1703, **2009**
6. Ellingson R. J., Beard m. C., Johnson J. C., Yu P., Micic O. I., Nozik A. J., Shabaev A., and Efros A. L., Highly Efficient Multiple Exciton Generation in Colloidal PbSe and PbS Quantum Dots, *Nano Letters*, Vol. 5, No. 5, 865-871, **2005**
7. Nozik, A. J., Quantum dot solar cells, *Physica E* **14**, 115 – 120, **2002**
8. Schaller R. D. and Klimov V. I., High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion, *Physical Review Letters*, Vol 92, No. 18, **2004**
9. Murray C. B., Noms D. J. and Bawendi M. G., Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706-8715, **1993**
10. Murray, C. B.; Sun, S. H.; Gaschler, W.; Doyle, H.; Betley, T. A.; Kagan, C. R., Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices, *IBM J. Res. DeV.*, **45**, 47-56, **2001**

11. Cho K. S., Talapin D. V., Gaschler W., Murray Ch. B., Designing PbSe Nanowires and Nanorings through Oriented Attachment of Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 7140-7144, **2005**
12. Garcia-Gutierrez D. F., Síntesis y caracterización de nanopartículas semiconductoras de PbTe, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, **2012**
13. Yu W. W., Falkner J. C., Shih B. S., and Colvin V. L., Preparation and Characterization of monodisperse PbSe Semiconductor Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent, American Chemical Society, *Chem. Mater.*, 16, 3318-3322, **2004**
14. Murphy J. E., Beard M. C., Norman A. G., Ahrenkiel S. P., Johnson J. C., Yu P., Mić O. I., Ellingson R. J., Nozik A. J., PbTe Colloidal Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Multiple Exciton Generation, *J. AM. CHEM. SOC*, 128, 3241-3247, **2006**
15. Zarghami M. H., Liu Y., Gibbs M., Gebremichael E., Webster Ch., and Law M., p-Type PbSe and PbS Quantum Dot Solids Prepared with Short-Chain Acids and Diacids, *ACS Nano*, Vol. 4, No. 4, 2475–2485, **2010**
16. Lu W., Fang J., Ding Y. and Wang Z. L., Formation of PbSe Nanocrystals: A Growth toward Nanocubes, *J. Phys. Chem. B*, 109, 19219-19222, **2005**
17. Evans Ch. M., Evans M. E., Krauss T. D., Mysteries of TOPSe Revealed: Insights into Quantum Dot Nucleation, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 10973, **2010**
18. Yong K.-T., Sahoo Y., Choudhury K. R., Swihart M.T., Minter J. R., and Prasad P. N., Shape Control of PbSe Nanocrystals Using Noble Metal Seed Particles, *Nano Letters*, Vol. 6, No. 4, 709-714, **2006**

19. Akhtar J., Afzaal M., Banski M., Podhorodecki A., Syperek M., Misiewicz J., Bangert U., Hardman S. J. O., Graham D. M., Flavell W. R., Binks D. J., Gardonio S. and O'Brien P., Controlled Synthesis of Tuned Bandgap Nanodimensional Alloys of $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 5602–5609, **2011**
20. Stouwdam J. W., Shan J., and van Veggel F. C. J. M., Pattantyus-Abraham A. G and Young J. F., Raudsepp M., Photostability of Colloidal PbSe and PbSe/PbS Core/Shell Nanocrystals in Solution and in the Solid State, *J. Phys. Chem. C*, 111, 1086-1092, **2007**
21. Yong K.-T., Sahoo Y., Choudhury K. R., Swihart M. T., Minter J. R., and Prasad P. N., Control of the Morphology and Size of PbS Nanowires Using Gold Nanoparticles, *Chem. Mater.* 18, 5965-5972, **2006**
22. Fu H., Tsang S.-W., Zhang Y., Ouyang J., Lu J., Yu K., and Tao Y., Impact of the Growth Conditions of Colloidal PbS Nanocrystals on Photovoltaic Device Performance, DOI:10.1021/cm200051j, *Chem. Mater.*, 23, 1805–1810, **2011**
23. Steckel J. S., Yen B. K. H., Oertel D. C., and Bawendi M. G., On the Mechanism of Lead Chalcogenide Nanocrystal Formation, *J. AM. CHEM. SOC.*, 128, 13032-13033, **2006**
24. Scheele M., Oeschler N., Veremchuk I., Peters S.-O., Littig A., Kornowski A., Klinke Ch., and Weller† H., Thermoelectric properties of lead chalcogenide core-shell nanostructures, *ACS Nano*, Vol. 5, No. 11, 8541–8551, **2011**
25. Gao B., Zhao M., Wang Q., Kai-Bin Kang, Zhu-Guo Xu and Hao-Li Zhang, Improved synthesis of $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$ ternary alloy nanocrystals and their

nonlinear optical properties, The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique, DOI: 10.1039/c3nj00061c, **2013**

26. Talapin D. V., Yu H., Shevchenko e, V., Lobo A., and Murray Ch. B., Synthesis of Colloidal PbSe/PbS Core-Shell Nanowires and PbS/Au Nanowire-Nanocrystal Heterostructures, The Journal of Physical Chemistry C Letters, *111*, 14049-14054, **2007**

27. Nam M., Kim S., Kang M., Kim S.-W., Lee K.-K., Efficiency enhancement in organic solar cells by configuring hybrid interfases with narrow bandgap PbSSe Nanocrystals, Elsevier, Organic Electronics *13*, 1546–1552, **2012**

28. Nam M., Kim S., Kim T., Kim S-W, and Lee K-K, Broadband energy-harvesting hybrid solar cells employing nanocomposites of polythiophene:ternary PbSSe nanocrystals, Applied Physics Letters *99*, 233115, **2011**

29. Smith D. K., Luther J. M., Semonin O. E., Nozik A. J., and Beard M. C., Tuning the Synthesis of Ternary Lead Chalcogenide Quantum Dots by Balancing Precursor Reactivity, ACS Nano, Vol. 5, No. 1, 183–190, **2011**

30. Silverman M. S., High-pressure (70-kbar) Synthesis of New Crystalline Lead Dichalcogenides, DOI: 10.1021/ic50045a056, Inorganic Chemistry, Vol. 5, No. 11, 20067-2099, **1966**

31. Duncan W. E. and Ott E., The preparation of lead disulfide by the reaction between lead mercaptides and sulfur, *J. Am. Chem. Soc.*, DOI: 10.1021/ja01362a003, *53* (11), pp 3940–3949, **1931**

32. Nielsen J. P., Maeser Sh., Jennings D. S., Evidence Favoring the Existence of the Compound Hydrogen Perselenide, *J. Am. Chem. Soc.*, DOI: **10.1021/ja01871a063**, 61 (2), pp 440–441, **1939**
33. Hanrath T., Veldman D., Choi J. J., Christova Ch. G., Wienk M. M., and Janssen R. A. J., PbSe Nanocrystal Network Formation during Pyridine Ligand Displacement, *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 1, No. 2, 244–250, **2009**
34. Talapin D. V., Lee J.-S., Kovalenko M. V., and Shevchenko E. V., Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications, *Chem. Rev.*, 110, 389–458, **2010**
35. Green M. A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W. and Dunlop E. D., Solar cell efficiency tables (version 43), DOI: 10.1002/pip.2452, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*; 22:1–9, **2014**
36. Fan X., Zhang M., Wang X., Yang F. and Meng X., Recent progress in organic–inorganic hybrid solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 8694–8709, **2013**
37. Guo Q., Kim S. J., Kar M., Shafarman W. N., Birkmire R. W., Stach E. A., Agrawal R., and Hillhouse H. W., Development of CuInSe₂ Nanocrystal and Nanoring Inks for Low-Cost Solar Cells, *Nano Letters*, Vol. 8, No. 9, 2982-2987, **2008**
38. Yaacobi-Gross N., Garphunkin N., Solomeshch O., Vaneski A., Susha A. S., Rogach A. L., and Tessler N., Combining Ligand-Induced Quantum-Confined Stark Effect with Type II Heterojunction Bilayer Structure in CdTe and

CdSe Nanocrystal-Based Solar Cells, *ACS Nano*, Vol. 6, No. 4, 3128–3133, **2012**

39. Luther J. M., Law M., Beard M. C., Song Q., Reese M. O., Ellingson R. J., and Nozik A. J., Schottky Solar Cells Based on Colloidal Nanocrystal Films, *Nano Letters*, Vol. 8, No. 10, 3488-3492, **2008**

40. Liu Y., Gibbs M., Puthussery J., Gaik S. , Ihly R., Hillhouse H. W., and Law M., Dependence of Carrier Mobility on Nanocrystal Size and Ligand Length in PbSe Nanocrystal Solids, *Nano Lett.*, 10, 1960–1969, **2010**

41. Ehrler B., Musselman K. P., Böhm M. L., Morgenstern F. S. F., Vaynzof Y., Walker B. J., MacManus-Driscoll J. L., and Greenham N. C., Preventing Interfacial Recombination in Colloidal Quantum Dot Solar Cells by Doping the Metal Oxide, 10.1021/nn400656n, *ACS Nano*, 7 (5), pp 4210–4220, **2013**

42. Choi J. J., Wenger W. N., Hoffman R. S., Lim Y.-F., Luria J., Jasieniak J., Marohn J. A., and Hanrath T., Solution-Processed Nanocrystal Quantum Dot Tandem Solar Cells, *Adv. Mater.*, 23, 3144–3148, **2011**

43. Huynh W. U., Dittmer J. J., Alivisatos A. P., Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells, *Science* Vol 295 (29), 2425-2427, **2002**

44. Wang H., Bai Y., Wu Q., Zhou W., Zhang H., Li J. and Guo L., Rutile TiO₂ nano-branched arrays on FTO for dye-sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 7008–7013, **2011**

45. Gregg B. A., Excitonic solar cells, *J. Phys. Chem. B*, 107, 4688-4698, **2003**

CAPITULO 2

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de las nanopartículas de PbSe

Se sintetizaron las nanopartículas de PbSe por medio de la síntesis coloidal por el método de inyección rápida. El procedimiento general que se realizó fue la preparación de los precursores de Pb y Se por separado, la inyección posterior del precursor de Se al precursor de Pb para que se llevara a cabo la reacción y al final un post-tratamiento para eliminar los compuestos orgánicos excedentes de la reacción.

2.1.1 Materiales y reactivos

Óxido de plomo (PbO, 99.999 %), ácido oleico (AO, 90 %), polvo de selenio (99.5 %, 100 mesh), trioctilfosfina (TOP, 90 %), trioctilfosfina (TOP, 97 %), 1-octadeceno (ODE, 90 %), tetracloroetileno anhidro (TCE, 99 %), difenilfosfina (DFF), cloroformo anhidro, etanol anhidro, y acetona anhidra se compraron en Sigma–Aldrich; mientras que el disolvente metanol anhidro se compró en J.T. Baker. Todos los reactivos fueron usados tal como se recibieron, sin previa purificación.

2.1.2 Procedimiento.

2.1.2.1 Preparación del precursor de selenio

Se preparó una solución de trioctilfosfina-selenio (TOP-Se), con la pureza requerida en los experimentos (90% ó 97%), con una concentración 1M aforando 1.974 g de Se con trioctilfosfina (TOP) en un matraz volumétrico de 25 ml, dicha mezcla se agitó y calentó a 50 °C por 2 horas, volviéndose la misma transparente; después se mantuvo en agitación por toda la noche y se almacenó. Todo este procedimiento se llevó a cabo en atmósfera de N₂, así como también su almacenaje.

2.1.2.2 Preparación del precursor de plomo y síntesis de PbSe

El oleato de plomo se preparó añadiendo PbO, ácido oleico (AO) y 1-octadeceno (ODE), y agitando y calentado a 170°C por 30 min. Ya hecho el oleato de plomo la temperatura se baja a 150°C (temperatura de reacción), posteriormente se inyecta rápidamente la solución ya hecha de TOP-Se y DFF (éste último se agrega sólo si el experimento lo requiere), inmediatamente después de que se agrega el TOP-Se, las nanopartículas de PbSe empiezan a formarse. Se tomaron alícuotas a diferentes tiempos de crecimiento: 2, 8, 15, 30 y 60 min, dependiendo del experimento. Una vez que se alcanzaron los tiempos de crecimiento establecidos, la reacción se detuvo agregando cloroformo anhidro y colocándola en un baño de agua fría. Las relaciones Pb/Se que se manejaron fueron 1/2, 3/1, 1/1 y 1/3, dependiendo del experimento. La concentración de plomo en el precursor de plomo se varió a 0.40, 0.48, 0.32 y 0.104 M, respectivamente, para las relaciones Pb/Se. El ODE se usó como medio de disolución con un volumen inicial de reacción de 50 ml. Todo este procedimiento se llevó a cabo en atmósfera de N₂. Un esquema general de la síntesis y lavado de las nanopartículas de PbSe se muestra en la **Figura 7**.

2.2 Síntesis de las nanopartículas del sistema ternario $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$

La realización de la síntesis del sistema ternario de $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$ es muy similar al sistema binario de PbSe , con las variantes que a continuación se mencionan.

2.2.1 Materiales y reactivos

Óxido de plomo (PbO , 99.999 %), ácido oleico (AO, 90 %), polvo de selenio (99.5 %, 100 mesh), trioctilfosfina (TOP, 90 %), sulfuro de bistrimetil-silil (TMS), seleniuro de bistrimetil-silil (TMSSe), 1-octadeceno (ODE, 90 %), tetracloroetileno anhidro (TCE, 99 %), cloroformo anhidro, etanol anhidro, y acetona anhidra se compraron en Sigma–Aldrich; mientras que el disolvente metanol anhidro se compró en J.T. Baker. Todos los reactivos fueron usados tal como se recibieron, sin previa purificación.

2.2.2 Procedimiento.

2.2.2.1 Preparación del precursor de selenio (TOP-Se)

Se preparó una solución de trioctilfosfina-selenio (TOP-Se) con una concentración 1M aforando 1.974 g de Se con tioctilfosfina (TOP) en un matraz volumétrico de 25 ml, dicha mezcla se agitó y calentó a 50 °C por 2 horas, volviéndose la misma transparente; después se mantuvo en agitación por toda la noche y se almacenó. Todo este procedimiento se llevó a cabo en atmósfera de N_2 , así como también su almacenaje.

2.2.2.2 Preparación del precursor de plomo y síntesis del sistema ternario $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$

El oleato de plomo se preparó añadiendo PbO , ácido oleico (AO) y 1-octadeceno (ODE) y, agitando y calentado a 170°C por 2 horas. Ya hecho el oleato de plomo la temperatura se baja a 150°C (temperatura de reacción),

posteriormente se inyecta rápidamente la solución ya hecha de los precursores de los calcógenos (cantidades mostradas en la **Tabla 1** de TOP-Se + TMS + ODE, éste último se añade hasta aforar a 2 ml de la solución), inmediatamente después que se agregan los precursores de los calcógenos, las nanopartículas (NPs) del sistema ternario se empiezan a formar. Se tomaron alícuotas a diferentes tiempos de crecimiento (mostradas en la **Tabla 1**). Una vez que se alcanzaron los tiempos de crecimiento establecidos, la reacción se detuvo agregando cloroformo anhidro y colocándola en un baño de agua fría. Las relaciones Pb/E (donde E es el calcógeno) también se muestran en la **Tabla 1**. El ODE utilizado para la preparación del precursor de plomo, se usó como medio de disolución con un volumen inicial de reacción de 50 ml. Todo este procedimiento se llevó a cabo en atmósfera de N₂. Un esquema general de la síntesis y lavado de las nanopartículas del sistema ternario se muestra en la **Figura 8**.

Tabla 1. Condiciones de síntesis del sistema ternario.

$PbSe_xS_{1-x}$	$\frac{mmol Pb}{mmol E}$	Precursor de selenio	Cantidad de los reactivos	Tiempos de crec.	Temp (°C)
$PbSe_{0.33}S_{0.66}$	2/1.5	TOP-Se	AO = 1.57 ml PbO = 0.446 g ODE = 23.43 ml TOP-Se = 0.5 ml TMS = 0.21 ml	1:30, 8 y 12 min	150
$PbSe_{0.68}S_{0.32}$	2/0.88	TMSse	AO = 1.57 ml PbO = 0.446 g ODE = 23.43 ml TMSse = 150.2 μ l TMS = 59.5 μ l	1:45, 8 y 12 min	170
$PbSe_{0.5}S_{0.5}$	1/1	TMSse	AO = 0.813 ml PbO = 0.223 g	12 min	150

$PbSe_xS_{1-x}$	$\frac{mmol Pb}{mmol E}$	Precursor de selenio	Cantidad de los reactivos	Tiempos de crec.	Temp (°C)
			ODE = 24.18 ml TMSSe = 125.19 μ l TMS = 104.85 μ l		
$PbSe_{0.5}S_{0.5}$	1/1	TOP-Se	AO = 0.813 ml PbO = 0.223 g ODE = 24.19 ml TOP-Se = 0.5 ml TMS = 104.8 μ l	1:30 y 12min	150
$PbSe_{0.75}S_{0.25}$	1/1	TOP-Se	AO = 0.813 ml PbO = 0.223 g ODE = 24.19 ml TOP-Se = 0.75 ml TMS = 52.4 μ l	1:30 y 12min	150
$PbSe_{0.75}S_{0.25}$	2/1	TOP-Se	AO = 1.626 ml PbO = 0.446 g ODE = 23.37 ml TOP-Se = 0.75 ml TMS = 52.4 μ l	1:30 y 12min	150
$PbSe_{0.25}S_{0.75}$	2/1.5	TOP-Se	AO = 1.626 ml PbO = 0.446 g ODE = 23.37 ml TOP-Se = 0.375 ml TMS = 235.9 μ l	1:30, 4 y 12min	150

2.3 Lavado de las nanopartículas

Después que la reacción culminó, se llevó a cabo un post-tratamiento para eliminar los compuestos orgánicos excedentes, el cual consiste en un proceso de extracción con metanol anhidro y precipitación de las nanopartículas con

acetona anhidra, por medio de centrifugación; el precipitado de nanopartículas se dispersó en cloroformo anhidro. Los procesos anteriores se llevaron a cabo las veces que fueron necesarias (regularmente tres veces) hasta que las nanopartículas quedaran lo mayor posible libres de los compuestos orgánicos. Finalmente parte de las nanopartículas se re-dispersaron en TCE para ser caracterizadas por MET y UV-Vis-NIR, y la otra parte se re-dispersó en hexano para el proceso de dip-coating. Las nanopartículas se almacenaron en atmósfera de N₂.

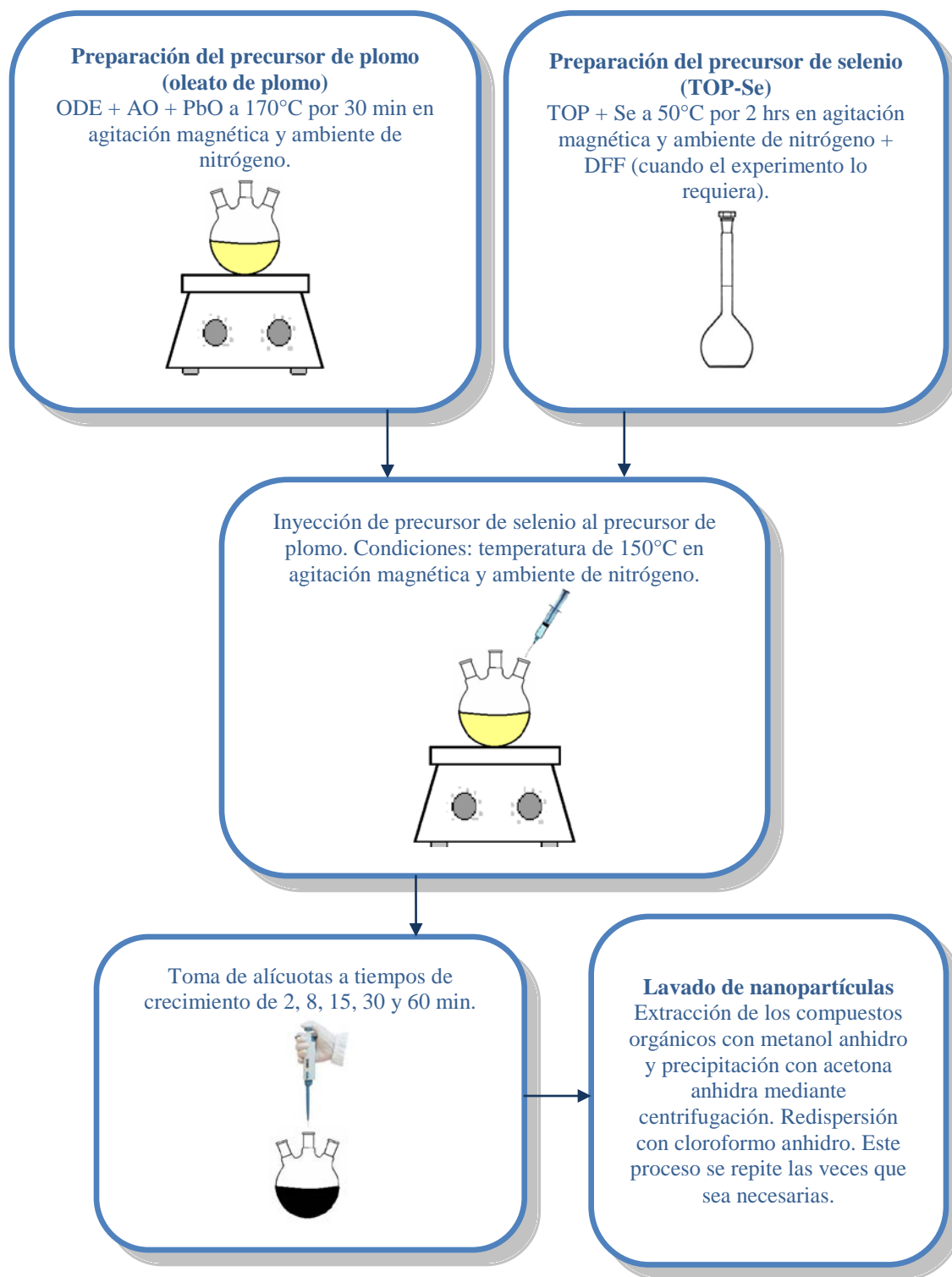


Figura 7. Esquema general de la síntesis y lavado de las nanopartículas de PbSe.

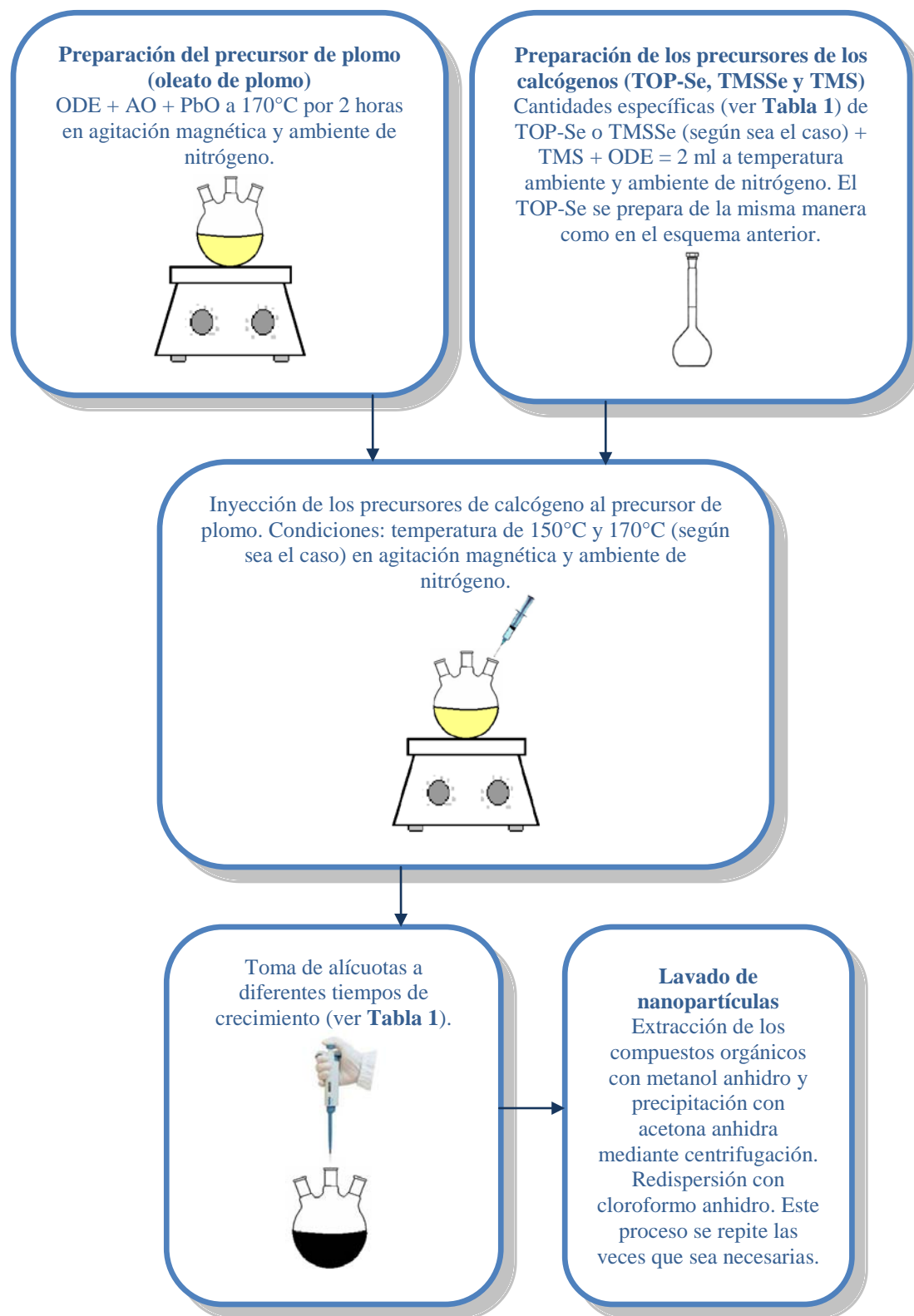


Figura 8. Esquema general de la síntesis y lavado de las nanopartículas del sistema ternario.

2.4 Caracterización de las nanopartículas

Las nanopartículas se caracterizaron por MET para conocer sus tamaños, morfologías y estructura cristalina, además de conocer su composición por EDXS (espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, por sus siglas en inglés). El uso de espectroscopia de infrarrojo nos sirvió para determinar los grupos funcionales de las moléculas que prevalecían después del proceso de lavado de las nanopartículas, lo cual nos ayudó a inferir (junto con las técnicas de EDXS e EELS de MET con Aberración Corregida, equipo prestado por la Universidad de Texas en San Antonio) qué agente estabilizador recubre los nanocristales. Por otra parte, las absorbancias de las nanopartículas se midieron por medio de espectroscopia óptica UV-Vis-NIR para determinar las longitudes de onda en las que se absorbe el primer excitón de Bohr, y posteriormente calcular sus bandas de energías prohibidas (E_g) mediante un método gráfico, utilizando la **Ecuación 4** para transiciones directas:

Ecuación 4
$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^r$$

donde α es el coeficiente de absorción; $h\nu$ es la energía del fotón incidente, E_g es la energía para la transición directa; A es un parámetro que depende de la temperatura, la energía de los fonones y la energía de los fotones; y r es el exponente para materiales con banda de energía prohibida de transición directa de tres dimensiones, el cual tiene un valor de 1/2.

Este método se realiza calculando $h\nu$ y $(\alpha h\nu)^2$; y graficándolos en el eje de las “x” e “y” respectivamente; posteriormente se ubica el pico de absorción correspondiente a esta gráfica; se traza una línea de tendencia lineal al flanco izquierdo del pico, el cual debe cruzar el eje de las “x”; finalmente el valor donde cruce dicho eje es la E_g . Los datos obtenidos del equipo de UV-Vis-NIR, son longitud de onda y absorbancia (coeficiente de absorción, α). Las características de los equipos que se utilizaron se muestran a continuación.

El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés) es un FEI Titan G² 80-300 operado a 300 kV, con un modo de operación de microscopio electrónico de barrido-transmisión (STEM por sus siglas en inglés), habilitado y equipado con un detector de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF por sus siglas en inglés) de Fishione, un detector de campo claro (BF-STEM) de Gatan, un detector de campo oscuro (DF-STEM) de Gatan y un detector marca EDAX para realizar los estudios de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDXS por sus siglas en inglés). Las imágenes de Aberración Corregida en STEM (AC-STEM), junto con la espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS por sus siglas en inglés) fueron adquiridas en un MET JEOL JEM-ARM 200F. Las muestras para el MET se prepararon por la técnica de “una gota”, la cual se obtuvo de una dispersión muy diluida de nanopartículas en TCE, y se colocó sobre una rejilla de cobre cubierta de una capa delgada de carbono amorfo.

El equipo de espectroscopia de FT-IR es un Thermo Fisher Nicolet, con un rango de detección entre 400 cm⁻¹ y 4000 cm⁻¹, el cual se usó para obtener los espectros de IR. La preparación de las muestras se realizó con una dispersión muy diluida de nanopartículas en TCE, la cual se colocó en celdas de KBr.

Para la caracterización óptica se usó un espectrómetro de absorción de UV-Vis-NIR Varian Cary 5000, con un rango de detección de 175 nm a 3300 nm. Las muestras se prepararon con una dispersión muy diluida de nanopartículas en TCE, la cual se colocó en una celda de cuarzo especial para espectroscopia UV-Vis-NIR.

Los equipos de MET, en particular el Titan, FT-IR y UV-Vis-NIR se encuentran dentro de las instalaciones del CIIDT (Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología) de la UANL, mientras que el MET de la marca Jeol se encuentra dentro de las instalaciones de la UTSA. La **Figura 12** y

la **Figura 13** muestran las fotos de los equipos utilizados para la caracterización por microscopia y por espectroscopia, respectivamente.

2.5 Películas delgadas de nanopartículas

Las películas delgadas se realizaron como un paso previo para la fabricación de las celdas solares, las técnicas con las cuales se hicieron estas películas fueron por dip-coating (inmersión) y drop-casting (gota).

2.5.1 Dip-coating

Los sustratos utilizados fueron portaobjetos de vidrio común para pruebas preliminares y vidrio conductor (vidrio con una película de óxido de estaño dopado con flúor $\text{Sn}_2\text{O:F}$; amablemente donado por el grupo de investigación del Dr. Shaji, de la UANL) a la cual se le depositó una película de CdS para la realización de los dispositivos fotovoltaicos.

Se utilizaron dos vasos de precipitado de 10 ml, uno que contenía etanoditiol en acetonitrilo anhidro en una concentración de 0.1 M y 12 μM , dependiendo del experimento y otro vaso que contenía las nanopartículas dispersas en hexano, la concentración que se utilizó fue dispersando el total de las nanopartículas sintetizadas (ya sea de PbSe o ternario según sea el caso) en 12 ml de hexano anhidro, posteriormente se tomaron 0.5 ml y 1 ml (dependiendo del experimento) de esta dispersión y se diluyó con hexano anhidro a un volumen de 8 ml en un vaso de precipitado de 10 ml.

La técnica de dip-coating se llevó a cabo utilizando diversos dip-coaters contruidos por alumnos de la UANL y también por método manual. Los sustratos se sumergieron primero en el vaso con etanoditiol por 1 min y se secó por 2 min con un flujo de gas de N_2 , posteriormente el sustrato se sumergió en el vaso con nanopartículas por 1 min y se secó por 2 min con un flujo de gas de

N₂. Este ciclo se repitió 10, 15 y 50 veces según el experimento a realizar. Finalmente se sumergió el sustrato en el vaso que contiene etanoditiol por 1 min y se secó por 2 min con flujo de N₂, para esta última inmersión no se continuó con la inmersión que contiene las nanopartículas. Al término de este procedimiento se secó en una estufa por 15 min aproximadamente a 70°C y se guardó en ambiente inerte. La **Figura 9** muestra el esquema de la técnica dip-coating.

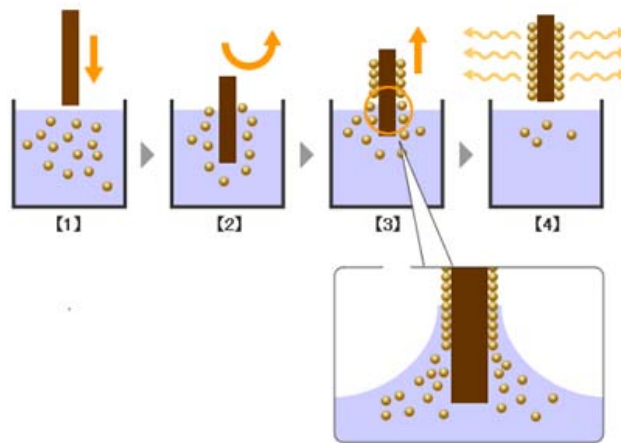


Figura 9. Esquema de la técnica dip-coating.

2.5.2 Drop-casting

Esta técnica nos sirvió de comparativa con la técnica anterior para observar las diferencias en cuanto a homogeneidad, continuidad en el flujo de corriente y espesor.

El sustrato utilizado para la aplicación de la película de nanopartículas, en este caso solo de PbSe, fue vidrio común. La concentración de las nanopartículas de PbSe es la misma que la mencionada en la técnica de dip-coating; el total de las nanopartículas sintetizadas se diluyeron en 12 ml de hexano anhidro. La técnica requiere que el sustrato se coloque sobre una base horizontal, posteriormente se le agrega aproximadamente 1 ml de nanopartículas de PbSe

(lo que alcance a cubrir el sustrato el cual tiene un tamaño aproximado de 1 cm X 1 cm), después se deja que se evapore el hexano anhidro a temperatura ambiente, aproximadamente 20 min, acto seguido se colocó una gota de etanoditiol a unos pocos centímetros del sustrato y se tapó con una caja petri, para que hubiera ambiente de vapor de etanoditiol, dos horas después se retiró la caja petri y se colocó un embudo de vidrio invertido para permitir que se evaporara el etanoditiol. Finalmente se secó en una estufa por 15 min aproximadamente a 70°C y se guardó en ambiente inerte. La **Figura 10** muestra el esquema de la técnica drop-casting.

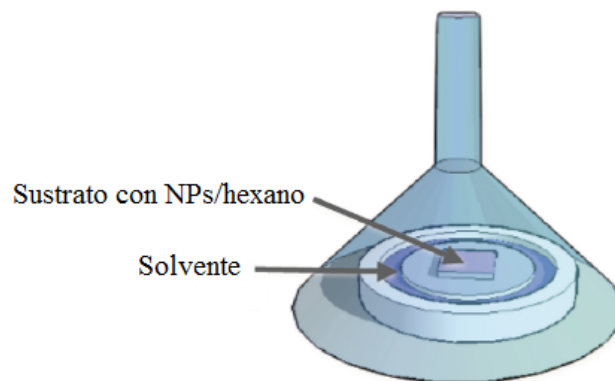


Figura 10. Esquema de la técnica drop-casting.

2.6 Caracterización de las películas delgadas de nanopartículas

Se realizaron caracterizaciones topográficas a las películas de nanopartículas de los sistemas binario y ternario con el fin de determinar la homogeneidad de su superficie y espesor de las mismas; caracterizaciones ópticas para determinar la longitud de onda a la cual absorben, y poder determinar si existía un cambio en la longitud de onda comparada contra diferentes películas de nanopartículas o entre las películas de nanopartículas y las mismas nanopartículas dispersas en solvente; y caracterizaciones eléctricas para determinar sus conductividades eléctricas y foto-respuesta.

Las caracterizaciones topográficas y de los espesores se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) FEI Nova NanoSEM 200 con detector Helix (el cual se trabaja en el modo de bajo vacío, debido a que la superficie de las nanopartículas es de material orgánico y que el sustrato es un vidrio) en modo de inmersión, los portamuestras usados fueron horizontal para el análisis topográfico y vertical para el espesor. La **Figura 12** muestra las fotos de los equipos utilizados para la caracterización por microscopía electrónica.

La caracterización óptica de las películas se realizó usando el mismo equipo que para las nanopartículas en dispersión con solvente (sección 2.4). La **Figura 13** muestra las fotos de los equipos utilizados para la caracterización por espectroscopia.

En cuanto a la caracterización eléctrica se utilizó un equipo desarrollado por el Dr. David Avellaneda Avellaneda, profesor e investigador de la UANL, el cual cuenta con picoamperímetro con fuente de voltaje marca Keithley modelo 6487. La conductividad se calculó graficando voltaje (V) contra corriente (I) de las pruebas de Curva I-V, esta gráfica da una línea recta, con los datos obtenidos se calcula su pendiente, que es igual al inverso de la resistencia ($m = 1/R$). Ya calculada la resistencia, se puede obtener la conductividad del material con la siguiente **Ecuación 5**:

Ecuación 5

$$\sigma = \frac{IL_1}{VA} = \frac{IL_1}{V(L_2d)}$$

donde I es la corriente, V el voltaje, A el área de la sección transversal por donde pasa la corriente, L_2 y d son la distancia del electrodo y el espesor de la película del área A ; y L_1 es la distancia entre los dos electrodos. Si L_2 y L_1 son iguales, entonces la ecuación se simplifica de la siguiente manera (**Ecuación 6**):

Ecuación 6

$$\sigma = \frac{I}{Vd}$$

Ver esquema de la **Figura 11** para mayor entendimiento.

También se les midió la fotorespuesta a las películas, con el mismo equipo mencionado anteriormente, con el cual se le aplicó un voltaje constante de 1 y 10 V, y se midió su corriente a través del tiempo mientras la película estuvo unos segundos en la oscuridad, posteriormente iluminada, para finalmente regresar a la oscuridad.

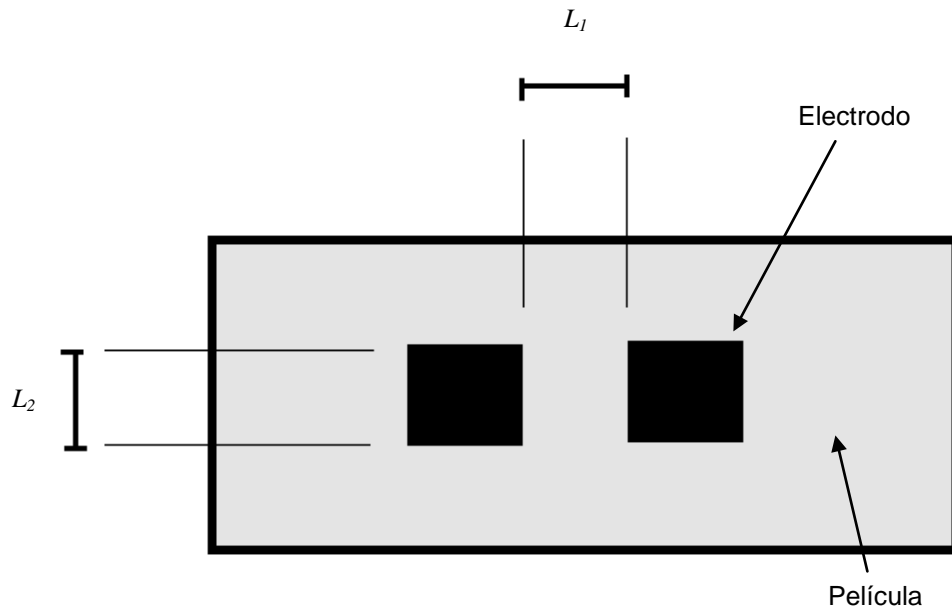


Figura 11. Esquema de la dimensión del electrodo y la separación entre cada uno de ellos para que se pueda hacer la suposición de que $L_1 = L_2$ y poder utilizar la ecuación anterior.

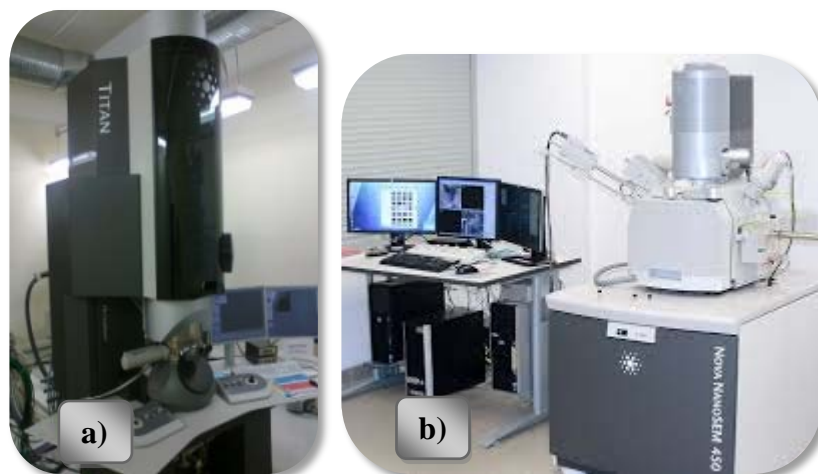


Figura 12. Fotos de los equipos de caracterización por microscopia utilizados a) MET FEI Titan G² 80-300 y b) MEB FEI Nova NanoSEM 200.



Figura 13. Fotos de los equipos de caracterización por espectroscopia utilizados a) UV-Vis-NIR Varian Cary 5000 y b) FT-IR Thermo Fisher Nicolet.

2.7 Películas delgadas de CdS

Previo a la realización del dispositivo fotovoltaico, debemos colocar un material que junto con las nanopartículas pueda formar una unión p-n, para lo cual se eligió realizar películas delgadas de CdS.

Para esto se tiene que lavar concienzudamente el vidrio conductor, previamente colocado unas horas en mezcla crómica, la cual contiene 6 g de dicromato de potasio, 20 ml de agua y 80 ml de ácido sulfúrico; el vidrio se enjuaga en agua corriente, se talla con una gasa y detergente de laboratorio por unos minutos, se enjuaga en agua destilada y se seca con una secadora, es importante que

no quede ningún residuo en el vidrio, de ser así se necesitará lavar con detergente nuevamente.

Ya lavado el vidrio se procede a la preparación de la reacción para formar el CdS. Esto se lleva a cabo agregando en orden 10 ml de CdCl_2 0.1 M, 5 ml de trietanolamina (TEA) al 50%V en agua, 10 ml de hidróxido de amonio grado reactivo, 10 ml de tiurea 1M y 65 ml de agua desionizada a 70°C, previamente colocada en un baño de temperatura controlada. Esta solución se agita mientras se van agregando los reactivos y se coloca en el baño de temperatura controlada a 70°C, el tiempo que se dejaron los vidrios dentro de la reacción fue de 20 min, pasado este tiempo se sacaron los vidrios conductores y se enjuagaron con agua destilada para remover los excedentes, finalmente se secó en una secadora y se guardó en una caja para portaobjetos.

2.8 Fabricación de los dispositivos fotovoltaicos

La fabricación de los dispositivos fotovoltaicos se realizó primeramente siguiendo la metodología de las películas de CdS, es decir, hacer crecer la película de CdS por 20 min sobre vidrio conductor, posteriormente por la técnica dip-coating se depositaron las películas de nanopartículas (tanto de PbSe como del sistema ternario, según sea el caso) con 50 ciclos de inmersión, después se retiró con ácido clorhídrico las películas de CdS y de nanopartículas de calcógenos de plomo de la superficie del vidrio conductor que no cuenta con la película conductora, finalmente se le colocaron los electrodos poniendo una capa delgada de pintura de carbón, seguida de una capa de pintura de plata, dejándolas secar entre cada una de estas. El esquema de la **Figura 14** muestra la arquitectura de los dispositivos fotovoltaicos construidos.

El esquema de la configuración del dispositivo fotovoltaico es el siguiente:

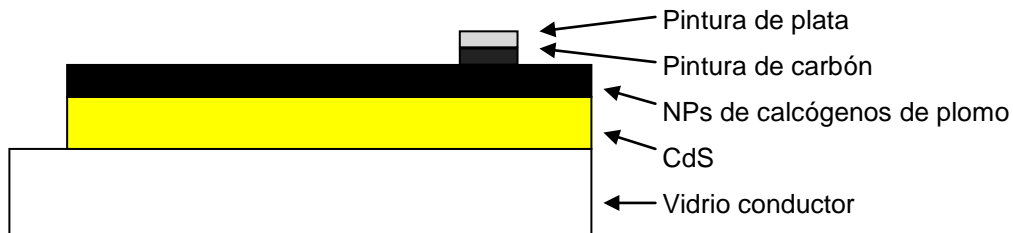


Figura 14. Esquema de la configuración del dispositivo fotovoltaico

2.9 Caracterización de los dispositivos fotovoltaicos

Las caracterizaciones llevadas a cabo a los dispositivos fotovoltaicos fueron eléctricas, ópticas y topográficas. Las caracterizaciones eléctricas y topográficas se llevaron a cabo en los mismos equipos antes mencionados, y realizadas de manera muy similar a lo que se mencionó para la caracterización de las películas delgadas (sección 2.6) particularmente para la caracterización topográfica. Para llevar a cabo la caracterización eléctrica en esta etapa de la fabricación del dispositivo fotovoltaico se agrega un simulador solar Oriol Modelo 96000 con un filtro AM 1.5, los electrodos utilizados fueron la película delgada de óxido de estaño dopado con flúor (propia del vidrio conductor) y pintura de carbono como primera capa y pintura de plata como segunda capa. Antes de conectar los electrodos se retiraron las películas de CdS y de los calcógenos de plomo con ácido clorhídrico, del lado del vidrio que no tiene la película conductora, es decir, donde se incide primero el haz de luz. Posteriormente se conectaron los electrodos al equipo y se corrió la Curva I-V en la oscuridad y en la luz. De esta curva se calcularon el V_{OC} , I_{SC} , V_M , I_M , FF y $\% \eta$. El V_{OC} se obtiene mediante la gráfica de la Curva I-V cuando la corriente es igual a cero ($I=0$), y el I_{SC} se obtiene cuando el voltaje es igual a cero ($V=0$). Posteriormente se obtienen los valores de V_M y I_M cuando la potencia es máxima (P_M), esto es, se calculan las potencias de todos los puntos del cuarto cuadrante de la gráfica con la **Ecuación 7**

Ecuación 7

$$P = IV$$

y la potencia máxima es el valor absoluto de la máxima potencia calculada para dichos puntos. El voltaje y la corriente que corresponden con esta potencia máxima son V_M y I_M respectivamente, el factor de forma (FF) se calcula con la

Ecuación 2

Ecuación 2

$$FF = \frac{I_M V_M}{I_{sc} V_{oc}}$$

Por último se calcula el porcentaje de eficiencia con la **Ecuación 3**

Ecuación 3

$$\% \eta = \frac{I_M V_M}{\text{área} \cdot P_{ilum}}$$

en donde la potencia de iluminación (P_{ilum}) es 0.1 W/cm^2 y el *área* es el área del electrodo de plata.

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados se presentan en el orden de acuerdo a la metodología, dentro de los resultados se incluyen figuras, tablas y una descripción breve de estas, además de presentarse una discusión de los mismos.

3.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas de PbSe.

3.1.1 Características morfológicas.

Con el fin de evaluar la variación de las características morfológicas de las NPs de PbSe con respecto al tiempo, se analizaron muestras a diferentes tiempos de crecimiento. La **Figura 15** muestra NPs de PbSe utilizando una relación Pb/Se = 1/2; en el inciso **a)** se observan, a un tiempo de 1 min, dos poblaciones de NPs de diferentes tamaños, las pequeñas con un tamaño entre 1 y 3 nm; mientras que las grandes con tamaños entre 5 y 7 nm. Con un tiempo de crecimiento de 2 min (**Figura 15b**), se siguen observando dos poblaciones de NPs de diferentes tamaños, decreciendo la cantidad de las pequeñas y aumentando la cantidad de las grandes. A un tiempo de 8 min, casi desaparecen las NPs pequeñas, de tal modo que se puede decir que la población total de NPs queda en el rango entre 6 y 8 nm (ver **Figura 15c**). Al observar la **Figura 15d** nos podemos dar cuenta que desaparecen por completo las NPs pequeñas quedando solo una población de NPs con tamaños promedio de 10.6 nm. El mismo caso ocurre con los tiempo de crecimiento de 30 y 60

min, en los cuales solo se observa una distribución monodispersa de NPs con tamaños promedio de 11 y 11.4 nm respectivamente, además lo que también destaca en estas imágenes es que la morfología cambia de esférica a cúbica (**Figura 15e** y **Figura 15f** respectivamente) y se empiezan a formar aglomerados.

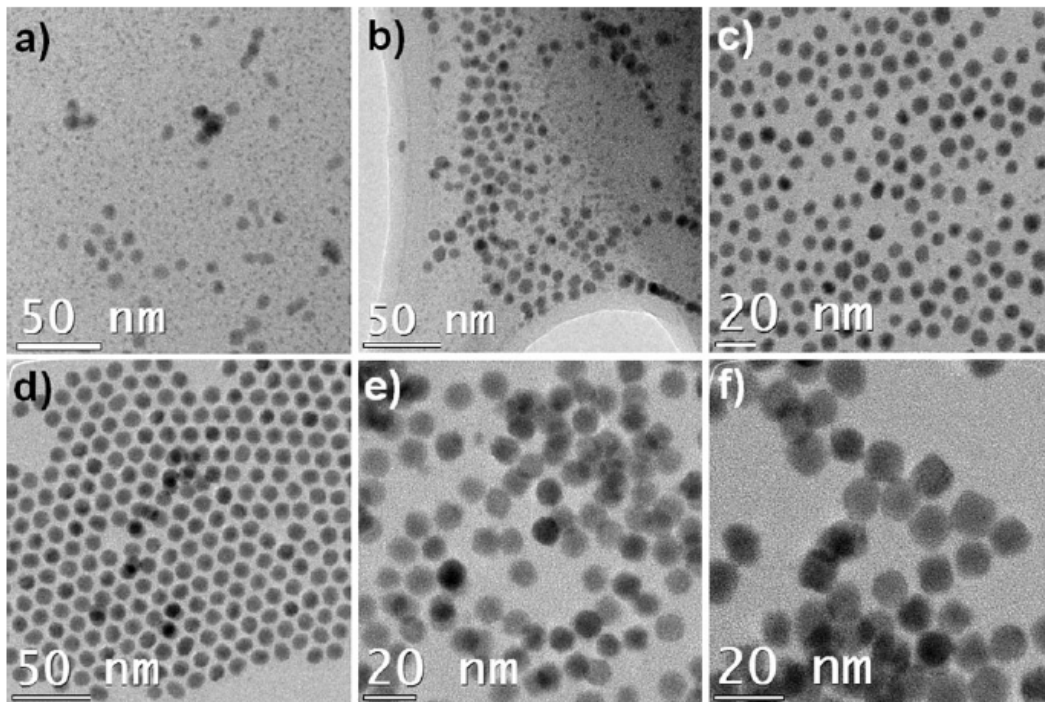


Figura 15. Imágenes de MET de la síntesis de NPs de PbSe con una relación Pb/Se = 1/2, con tiempos de crecimiento de a) 1 min, b) 2 min, c) 8 min, d) 15 min, e) 30 min y f) 60 min.

Otro parámetro que se varió fue la relación molar Pb/Se, con el fin de observar sus características físicas finales; se realizaron una serie de tres experimentos, Pb/Se = 1/1, Pb/Se = 1/3 y Pb/Se = 3/1, manteniendo fijas las demás condiciones de síntesis incluyendo el tiempo de crecimiento a 15 min. En las **Figura 16d** y **Figura 16e** se muestran imágenes de MET de NPs sintetizadas con una relación Pb/Se = 1/1, las cuales tienen un tamaño promedio de 9.57 nm y las que se sintetizaron con una relación Pb/Se = 1/3 tienen un tamaño promedio de 8.3 nm (ver **Figura 16a** y **Figura 16d**); además se puede observar la ausencia de poblaciones de NPs pequeñas. Vale la pena resaltar que cuando

el precursor de calcógeno se encuentra en exceso o incluso con un valor igual que el precursor de plomo solo se forman las NPs grandes. Caso contrario ocurre en la síntesis con exceso del precursor de plomo, $Pb/Se = 3/1$ (ver **Figura 16c** y **Figura 16f**), en el cual la distribución de NPs se puede agrupar en dos diferentes poblaciones con dos diferentes tamaños, las pequeñas entre 1 y 3 nm, mientras que las grandes tienen un tamaño promedio de 8.8 nm, a un tiempo de crecimiento relativamente grande, 15 min.

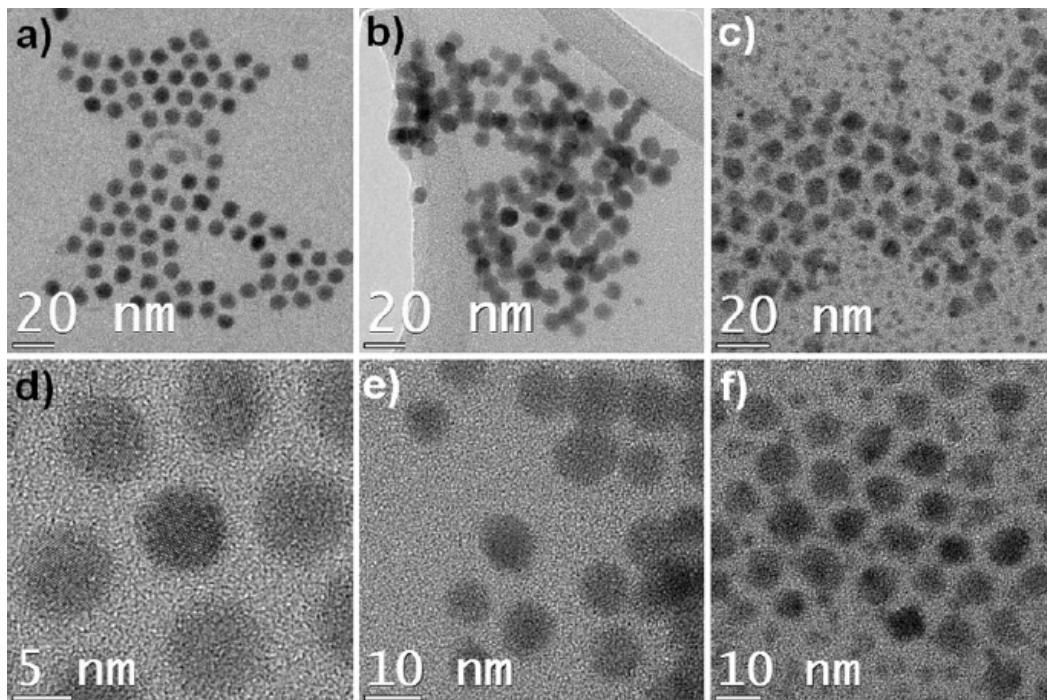


Figura 16. Imágenes de MET a un tiempo de crecimiento de 15 min y con una relación Pb/Se de a) y d) 1/3; b) y e) 1/1; y, c) y f) 3/1.

Con base a los resultados anteriores es evidente que a tiempos cortos de crecimiento y agregando el precursor de plomo en exceso se formarán dos poblaciones de diferentes tamaños; y con el fin de elucidar sus estructuras cristalinas y composiciones se realizaron análisis por las técnicas de HAADF-STEM, EDXS y patrones de difracción de área selecta (SAED por sus siglas en inglés).

3.1.2 Características cristalinas y composición.

En la **Figura 17** se muestra una imagen de HAADF-STEM y su correspondiente espectro de EDXS, además del patrón SAED obtenidos de la síntesis con una relación $Pb/Se = 1/3$ a un tiempo de crecimiento de 15 min; en el inciso **a)** de la presente figura se muestra una imagen de HAADF-STEM en el cual se le realizó un análisis de EDXS, dentro del mismo se encuentra un recuadro rojo que encierra un grupo de NPs, a dichas nanopartículas se les puede atribuir la composición de $PbSe$ (ver **Figura 17b**). Dicha suposición se confirma con el patrón SAED (**Figura 17c**) obtenido de esta zona, en el cual se identificaron reflexiones relacionadas a las familias de planos $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$, $\{222\}$, $\{400\}$ y $\{422\}$ de la estructura cristalina FCC para el $PbSe$ (cristales con una composición de 50% atómico de Pb y 50% atómico de Se) y que corresponde a la tarjeta JCPDS #06-0356 [1].

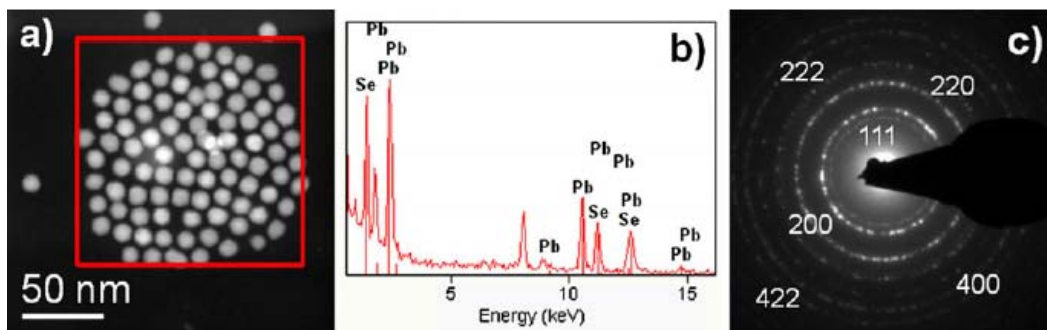


Figura 17. a) Imágenes de HAADF-STEM de un grupo de nanopartículas de $PbSe$ con una relación $Pb/Se = 1/3$ y tiempo de crecimiento de 15 min, el cuadro rojo representa el área analizada por EDXS; b) es el espectro de EDXS para las nanopartículas analizadas y c) su patrón SAED.

Se realizó también un análisis de composición y difracción a un grupo de nanopartículas pequeñas provenientes de la síntesis con una relación molar $Pb/Se = 1/1$ y un tiempo de crecimiento de 3 min. El área remarcada por el recuadro rojo de la **Figura 18a** muestra un análisis realizado por EDXS, en el cual se muestra que esta área es rica en plomo, su composición es de 94.2 %

atómico de plomo, mientras que el porcentaje de selenio es del 5.8 %; además se obtuvo un patrón de SAED en dicha zona y se encontraron reflexiones pertenecientes al Pb metálico con estructura cristalina *hexagonal*, las familias de planos identificadas son la {100}, {101} y {103} (ver **Figura 18b** y **Tabla 2**) correspondientes a la tarjeta JCPDS # 44-0872 [2].

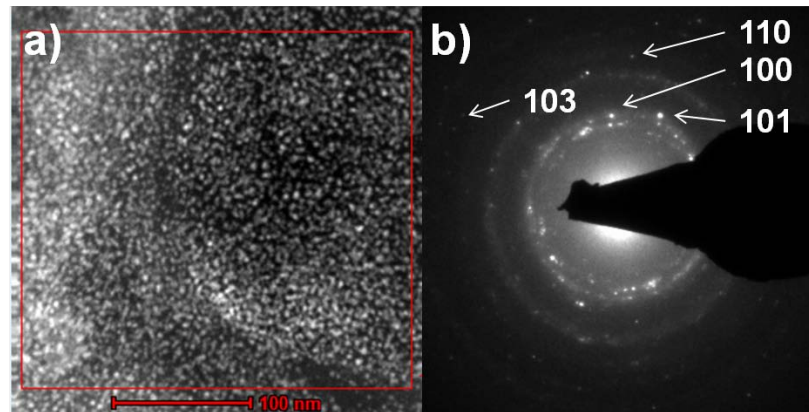


Figura 18. Imágenes de a) HAADF-STEM, en el cual se realizó un análisis de EDXS, el recuadro rojo muestra una zona rica en NPs de Pb y b) patrón SAED obtenido de un grupo con NPs de Pb de la síntesis con Pb/Se = 1/1 y 3 min de tiempo de crecimiento.

Tabla 2. Espaciamento interplanar medido sobre el patrón de difracción de electrones adquirido de la zona mostrada en la **Figura 18a**.

Espaciamento interplanar del patrón de difracción de electrones (Å)	JCPDS # 44-0872 [2]	
	Espaciamento interplanar (Å)	Plano atómico (<i>hkl</i>)
3.01	3.02	100
2.69	2.66	101
1.79	1.75	110
1.54	1.59	103

Las evidencias anteriores sugieren que las NPs pequeñas formadas en las síntesis del sistema PbSe son de Pb, dichas NPs de Pb se produjeron bajo las siguientes condiciones: 1) a tiempos cortos de reacción (3 min o menos) independientemente de los otros parámetros de reacción; 2) exceso del precursor de plomo en la reacción, incluso a tiempos largos de reacción (15 min).

Por otra parte, cuando se agrega el precursor de plomo en bajas cantidades la población de nanopartículas de Pb desaparece a un tiempo máximo de 8 min, y por lo contrario cuando se agrega el precursor de plomo en cantidades mayores, aun cuando hayan transcurrido 15 min de la reacción, un número grande de nanopartículas de Pb prevalece. Lo anterior se puede traducir en que existe gran disponibilidad del precursor de plomo en formar gran cantidad de NPs de Pb, las cuales van desapareciendo al transcurrir la reacción. Cabe mencionar que estas nanopartículas de plomo, en el sistema PbTe, a un tiempo de 10 min pero con temperaturas superiores (170°C) siguen prevaleciendo aun cuando la cantidad del precursor de plomo es baja, lo anterior apunta a que además de las condiciones anteriores las altas temperaturas también favorecen la formación de las mismas [3].

Para las condiciones de síntesis $Pb/Se = 3/1$, $1/1$ y $1/3$ con un tiempo de crecimiento de 15 min, se realizaron en los tres casos análisis de EDXS; la **Figura 19** muestra algunas de las imágenes para cada síntesis a las cuales se les realizaron dichos análisis, mientras que la **Tabla 3** muestra sus composiciones. En la **Tabla 3** se destaca que en los tres casos el porcentaje de plomo, en la zona donde se les realizó los análisis, es superior al 50 %, es decir, hay más cantidad de plomo que de selenio, aún y cuando los cristales de seleniuro de plomo tienen una composición de 50% atómico de plomo y 50% atómico de selenio; además, muy particularmente para el caso de la relación $Pb/Se = 3/1$ hay un porcentaje mucho mayor en comparación con los otros dos

casos (1/1 y 1/3), esto último podría ser debido a las nanopartículas de Pb que se encuentran dentro de la zona a la que se le realizó el análisis.

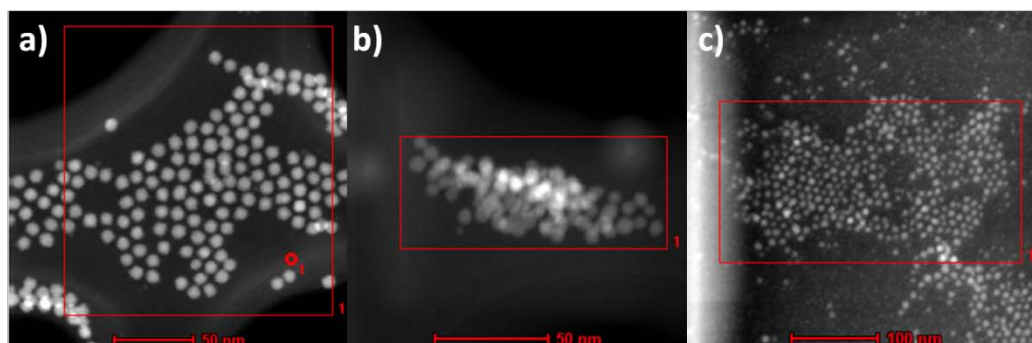


Figura 19. Imágenes de STEM, el recuadro rojo indica la zona que se le realizó EDXS para la síntesis con Pb/Se de a) 1/3, b) 1/1 y c) 3/1.

Tabla 3. Composición atómica de las síntesis de la **Figura 19**

<i>Pb/Se</i>	<i>% at.Pb</i>	<i>% at.Te</i>	<i>Tamaño (nm)</i>
3/1	70	30	8.8*
1/1	56	44	9.7
1/3	62	38	8.3

*Mediciones realizadas a las nanopartículas grandes (PbSe)

3.1.3 Agente estabilizante en las nanopartículas

Dados los resultados presentados en las secciones 3.1.1 y 3.1.2, acerca de las nanopartículas de plomo, en la presente sección se sugiere que la formación de estas se debe a la reducción del Pb^{+2} , proveniente del oleato de plomo, a átomos de Pb^0 a tiempos cortos de reacción, lo anterior evidenciado por la presencia de nanopartículas de Pb.

A razón de la formación y posterior desaparición de las nanopartículas de Pb, así como un cambio marcado en el tamaño y forma de las nanopartículas de PbSe, mientras la síntesis se lleva a cabo, implica que los átomos de Pb reducido contribuyen a la formación y crecimiento de las nanopartículas de

PbSe. En la literatura [4,5] se ha mencionado la formación de nanopartículas de Pb, reduciéndose de Pb^{+2} a Pb^0 , dicha transformación ocurre por la oxidación de las fosfinas secundarias (principalmente la DFF) presentes en la TOP (90%); en contraste con el presente trabajo, *Evans y col., 2010* [5] mencionan que las NPs de Pb^0 se forman a tiempos largos de reacción (varias horas), sólo usando DFF y oleato de plomo; adicionalmente los autores mencionan que el Pb^0 es inerte a cualquier fuente de selenio como el TOP-Se y que probablemente el Pb^0 no contribuye a la formación de puntos cuánticos de PbSe.

A partir de lo anterior, se genera una disyuntiva en cuanto a la función del plomo en la síntesis de nanopartículas de calcógenos, puesto que como ya se mencionó este aparece en las primeras etapas de la reacción y va desapareciendo conforme transcurre el tiempo. Lo que se propone en el presente trabajo es que las nanopartículas de Pb son inestables, de tal manera que los átomos de Pb^0 contribuyen a la formación de estas nanopartículas y al crecimiento de las nanopartículas de PbSe; las nanopartículas de Pb vuelven a ser oxidadas en el medio de reacción, para eventualmente volver a ser reducidas de Pb^{2+} a átomos de Pb^0 , que de nuevo participaran en la reacción de las dos maneras mencionadas: 1) formando nanopartículas de Pb y 2) contribuyendo al crecimiento de nanopartículas de PbSe; y este ciclo continuara hasta que la reacción sea detenida, momento en que las nanopartículas de Pb que se formaron permanecerán como parte de los productos finales de la reacción, o hasta que el Pb^{2+} se agote en la reacción. Los parámetros que hemos variado para observar los productos sintetizados y que determinamos afectan la eficiencia de la síntesis para producir únicamente nanopartículas de PbSe son la concentración del precursor de plomo en el medio de reacción, que como ya vimos en los resultados, las nanopartículas de Pb siguen apareciendo al agregar cantidades en exceso del precursor de plomo (incluso después de 15 min); y los tiempos de reacción, que como también ya constatamos a tiempos cortos se hacen presentes las nanopartículas de Pb (incluso cuando el precursor de plomo es agregado como reactivo limitante), tener en cuenta lo

anterior sirve de guía para sugerir los niveles en que se manejarán dichos parámetros y que nos ayuden a que el producto final sean nanopartículas de PbSe y no de Pb, pues este último es un producto no deseado al final de la síntesis pero sí importante para el crecimiento del calcógeno de plomo.

Un análisis de AC-STEM llevado cabo por nuestro grupo de investigación para el sistema PbTe muestra claramente características de la superficie de estas nanopartículas (también reportado en [3]). La **Figura 20** muestra imágenes de HAADF y campo claro mediante AC-STEM de una nanopartícula de PbTe. En la **Figura 20a** (imagen de HAADF AC-STEM) se observa una coraza “brillante” amorfa recubriendo el núcleo cristalino “más brillante”, lo cual se puede observar también en la **Figura 20b** aunque no tan evidente como en la **Figura 20a**. Esta variación en intensidad de la imagen implica la presencia de un elemento pesado en la coraza amorfa.

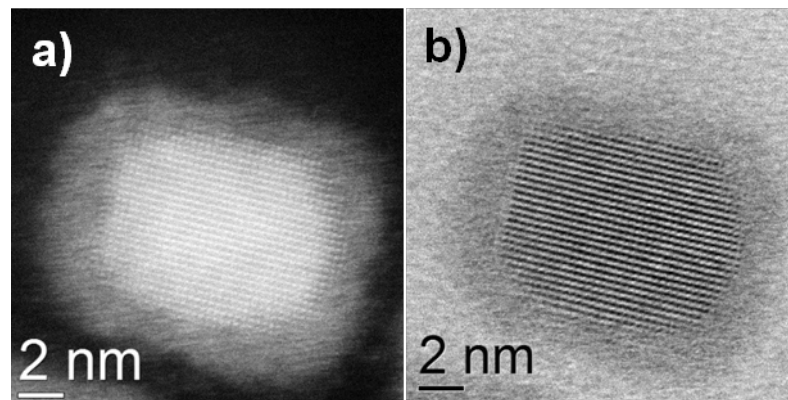


Figura 20. Imágenes de a) HAADF por AC-STEM y b) campo claro por AC-STEM de una nanopartícula de PbTe [3].

Para conocer más acerca de las componentes de estas nanopartículas de PbTe, muy particularmente de la superficie (agente estabilizante) de las mismas, un análisis de perfil lineal elemental fue llevado a cabo por nuestro grupo de investigación para una nanopartícula de PbTe (**Figura 21**). En la **Figura 21a** se muestra dicha nanopartícula, en la cual, como ya se mencionó anteriormente, se observa en su interior (núcleo) material cristalino y en su superficie (coraza) material amorfo, la flecha roja indica la dirección en que se

llevó a cabo el análisis. En la **Figura 21b** se muestra el perfil lineal elemental llevado a cabo mediante EELS y EDXS. Claramente se puede observar en esta última **Figura** que la señal del Pb empieza antes y termina después que la señal del Te, además que la señal del plomo es mayor en los bordes, y en el centro la señal es más homogénea. Lo anterior sugiere una mayor concentración de plomo que de telurio en la superficie. La señal del carbono aparece también en el análisis, y de la misma manera que la señal del plomo, en los bordes hay una señal más intensa y en el centro es menor y más homogéneo. Una señal muy baja de oxígeno puede ser también observada. La excepcional resolución espacial que se obtiene mediante AC-STEM permite realizar estudios analíticos mediante las técnicas EELS y EDXS, tanto para la composición de los nanocristales como de su agente estabilizador. Los resultados obtenidos soportan la idea que la superficie de la nanopartícula es rica en plomo y pobre en telurio, así como una cantidad muy baja de oxígeno, la clara señal del carbono puede deberse al carbono proveniente de la rejilla o al agente estabilizador. A pesar de que estos resultados corresponden al sistema Pb-Te, las similitudes observadas entre los sistemas Pb-Te y Pb-Se nos hacen suponer que el mismo comportamiento es seguido en ambos sistemas.

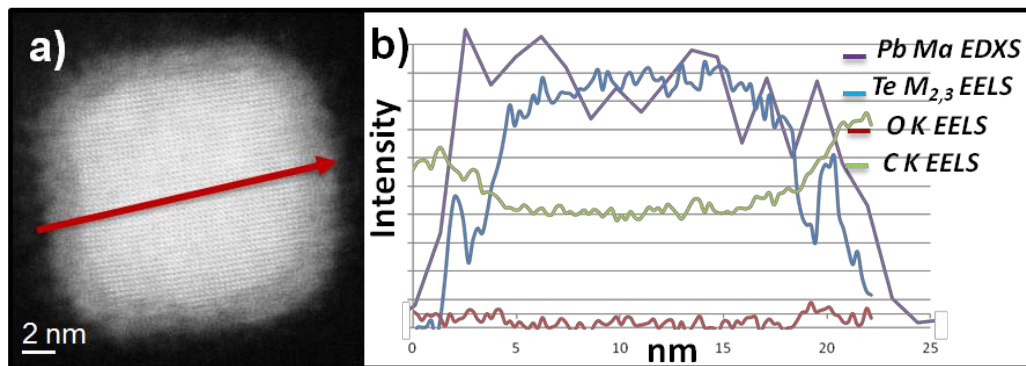


Figura 21. Imagen de AC-STEM HAADF que muestra una nanopartícula de PbTe analizada. La línea roja indica la región en donde el estudio de barrido lineal elemental fue llevado a cabo, en dirección de izquierda a derecha. b) perfil lineal de EDXS-EELS para las señales de Pb Ma por EDXS y Te $M_{4,5}$ O K y C K por EELS [3].

Con el fin de determinar la procedencia del carbono encontrado en la superficie de la nanopartícula, se realizó un análisis por espectroscopia de FTIR a las nanopartículas antes y después del proceso de lavado (extracción de los compuestos orgánicos). Primeramente se muestra una comparativa del espectro obtenido de la síntesis de PbSe con una relación Pb/Se = 3/1, con un tiempo de crecimiento de 15 min, sin el proceso de lavado de las nanopartículas y diluidas en TCE, contra el espectro del puro TCE (ver **Figura 22**). Los picos principales del espectro de la síntesis sin el proceso de lavado son 2925 cm^{-1} y 2853 cm^{-1} los cuales son vibraciones que se deben al estiramiento de los enlaces C-H de carbonos con enlace simple provenientes de compuestos que contengan este enlace, como lo pueden ser el ácido oleico, oleato de plomo o el 1-octadeceno; 1710 cm^{-1} son vibraciones debidas al estiramiento del enlace C=O de los ácidos carboxílicos proveniente del ácido oleico; 1533 cm^{-1} se puede atribuir al COO- de carboxilos ionizados como lo es el oleato (en este caso de plomo), correspondiente a la sal del ácido oleico; y por último 1465 cm^{-1} y 1411 cm^{-1} son bandas atribuidas a la deformación asimétrica de CH₂ y CH₃ posiblemente provenientes del ODE, ácido oleico y/o su correspondiente oleato. Las otras bandas importantes se encuentran en 910 cm^{-1} y 777 cm^{-1} , debidas a la deformación fuera de plano de >C=C< y estiramiento de C-Cl, respectivamente; ambos provenientes del TCE. Con el análisis anterior podemos inferir que los compuestos orgánicos más importantes que quedan después de la síntesis pero antes del proceso de lavado son ODE, ácido oleico, oleato de plomo y TCE (por ser el solvente en el cual se diluyeron las nanopartículas).

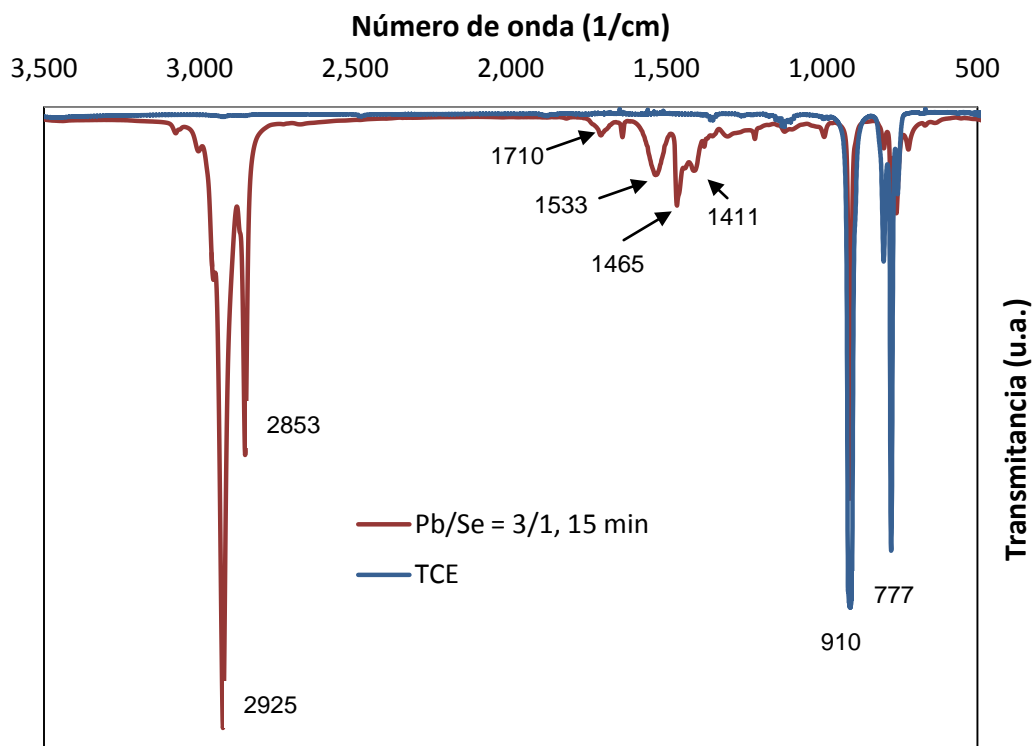


Figura 22. Espectros de FTIR de la síntesis de PbSe con una relación Pb/Se = 3/1, 15 min de tiempo de crecimiento y sin el proceso de lavado de las nanopartículas diluidos en TCE; y puro TCE.

Se muestra también una comparativa de los espectros de IR de esta misma síntesis a diferentes tiempos de crecimiento, pero después de realizado el proceso de lavado de las nanopartículas y diluido en TCE (ver **Figura 23**). En dicha figura se observa claramente que después del lavado continúan apareciendo bandas diferentes a las del TCE, las cuales se aprecian en 2925 cm^{-1} y 2853 cm^{-1} , bandas que son de intensidad fuerte en la **Figura 22**, lo que nos indica que después del lavado permanece parte del material orgánico y que este puede ser, como ya se mencionó anteriormente, ácido oleico, oleato de plomo ó 1-octadeceno. Además, en la **Figura 23** se observa un comportamiento de aumento en la intensidad de estas bandas cuanto menor es el tiempo de crecimiento, indicándonos que a menor tiempo de reacción permanece más material orgánico que a mayor tiempo debido a que a tiempos corto se forman nanopartículas pequeñas que todavía no son pasivadas por completo, más

material orgánico permanece cerca de la periferia de las nanopartículas y en la suspensión (como residuos) en mayor cantidad que a tiempos largos; lo cual se pudo constatar al realizar los análisis por TEM, en todos los casos, ya que las muestras de las nanopartículas más pequeñas se “contaminaban” (o se “carbonizaban”, proceso también conocido como “deposición por haz de electrones inducido” [6], el cual ocurre por la presencia de especies orgánicas sobre la muestra) más que las grandes por tener la muestra analizada mayor cantidad de material orgánico. Además que a tiempos largos de crecimiento (**Figura 15e** y **Figura 15f**) empiezan a formarse aglomerados, esto es debido a la reducción de energía superficial que ocurre cuando la interacción entre las partículas se incrementa después de alcanzado el tamaño “máximo” de la partícula y se haya consumido el agente estabilizante, lo anterior dependerá de la relación molar entre los precursores y el agente estabilizante.

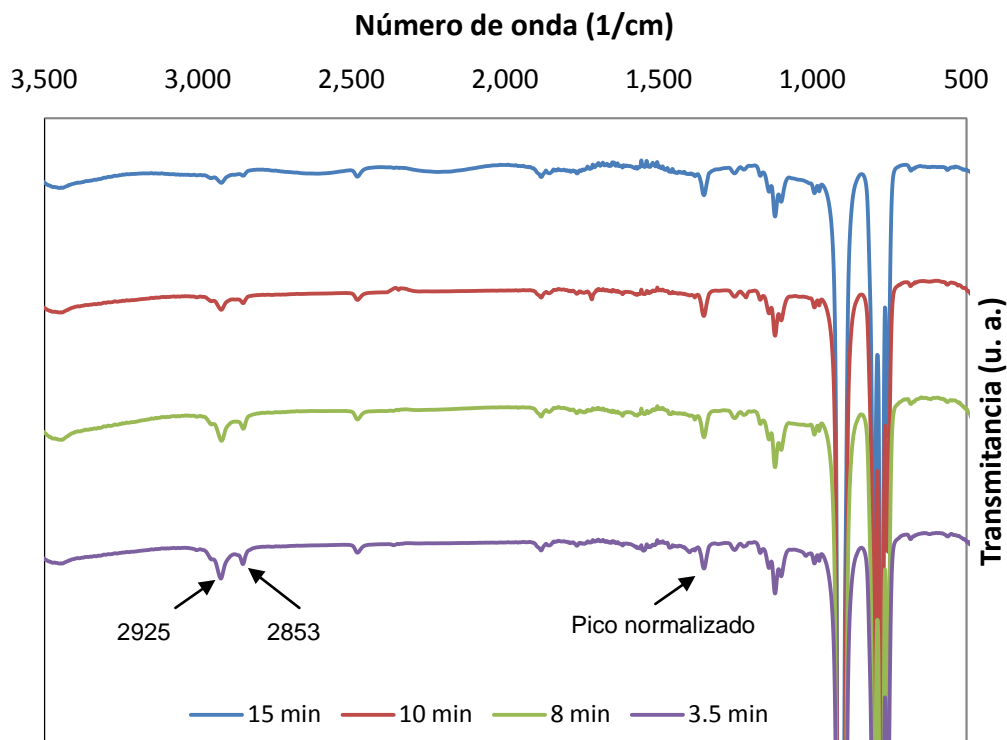


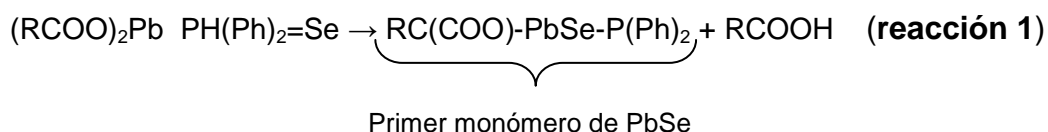
Figura 23. Espectros de FTIR de la síntesis de PbSe con una relación Pb/Se = 3/1, tiempos de crecimiento de 3.5, 8, 10 y 15 min y con el proceso de lavado de las nanopartículas diluidos en TCE. Gráficas normalizadas en base al pico de 1353 cm⁻¹ característico del espectro del TCE [7].

En base a los resultados presentados anteriormente las nanopartículas de PbSe (FCC 50% atómico de Pb y 50% atómico de Se) se forman independientemente de la relación Pb/Se que se utilice, además que esta composición aplica únicamente para la parte cristalina de la nanopartícula, la cual se ubica solamente en el núcleo de esta. El exceso de plomo encontrado en el análisis de EDXS para las nanopartículas de PbSe (mayor que 50%, ver **Tabla 3**); el exceso de plomo en las periferias de la nanopartícula en el perfil lineal elemental llevado a cabo para el sistema PbTe; y el material orgánico residual que observamos en los espectros de FTIR, sugieren que el agente estabilizador de las nanopartículas (ubicado en su coraza) es un compuesto orgánico que contiene plomo, mismo que proponemos es el oleato de plomo. Otro grupo de investigación han reportado al ion oleato como agente ligante en el sistema PbS [8], en este mismo grupo de investigación mencionan la formación de nanocristales de PbSe no estequiométricos con una superficie que se compone de átomos de plomo y como agentes ligantes al ácido oleico (en mayor medida) y al oleato de plomo (en menor medida), este último formado por la oxidación del ácido oleico por estar en contacto con aire [9].

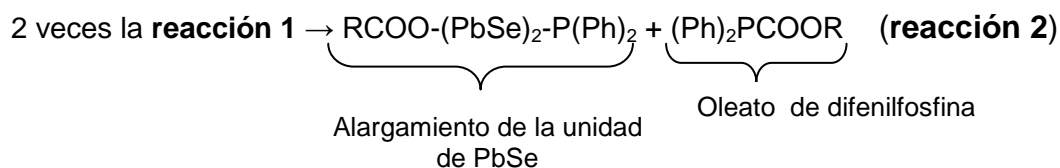
Adicionalmente, si analizamos los componentes de este tipo de nanopartículas encontramos que 1) existe material cristalino en su núcleo, el cual está compuesto por cantidades estequiométricas de Pb y Se; 2) existe material orgánico amorfo ubicado en su coraza, el cual contiene plomo y 3) la carga de la nanopartícula debe ser neutra. Lo anterior se cumple si tanto el núcleo como la coraza tienen cargas neutras, esto es, que cada monómero de PbSe cristalino sea neutro y que dos iones de [oleato]⁻¹ se coordinen con el ion Pb⁺² para formar una sal orgánica amorfa. Contrario a lo que proponen *Moreels y col.* [9] en donde mencionan que el material cristalino es no estequiométrico, con átomos de plomo en la superficie y ácido oleico como agente ligante, si las nanopartículas tuvieran este arreglo no presenciaríamos el halo brillante en la coraza de dichas nanopartículas mostradas en las **Figura 20** y **Figura 21**.

3.1.4 Mecanismo de nucleación y crecimiento

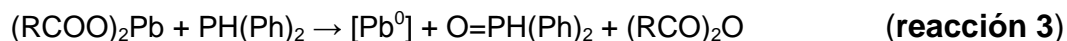
En base a los resultados obtenidos, y a la literatura consultada, se propone un mecanismo de nucleación y crecimiento de las nanopartículas de calcógenos de plomo; para la formación de la primera unidad o monómero de PbX (donde X es el calcógeno) proponemos que se lleva a cabo por el mecanismo descrito por *Evans y col.* [5], en el cual la DFFSe (difenilfosfina-selenio, presente en el TOP-Se) reacciona inmediatamente con el oleato de plomo para producir el primer monómero de PbSe, más ácido oleico, como se muestra a continuación (en donde Ph es el grupo fenil), en su trabajo, los autores mencionan que la DFF va desapareciendo al transcurrir la reacción.



Posteriormente reacciones intermoleculares entre los múltiples monómeros producen oleato de difenilfosfina mientras se alarga la unidad de PbSe, mostrado a continuación.



Sin embargo, un proceso paralelo a la formación de estas unidades de PbSe, o núcleo, es la reducción de iones Pb^{+2} a átomos de Pb^0 mediante la oxidación de las fosfinas secundarias presentes en la reacción (oxidación de DFF a DFF=O).



Estos átomos de Pb terminan formando las nanopartículas de Pb que se observan a tiempos cortos de reacción y también en las reacciones con exceso de plomo. Esta otra vía (propuesta por *Steckel y col. [4]*) para la formación de nanopartículas de PbSe ocurre cuando los átomos de plomo formados anteriormente reaccionan con la TOP-Se, separando el Se del TOP-Se, pues la TOP sólo participa como fuente de selenio homogénea, dicha reacción se muestra a continuación, en donde R_o es el grupo octil.



Adicionalmente también puede ocurrir que tanto el Pb⁰ ya formado (que como ya se ha mostrado, nanopartículas de plomo aparecen a tiempos cortos de reacción y van desapareciendo a tiempos más largos) como también átomos de Se⁰ se depositen en los núcleos de PbSe, estos átomos de Se⁰ pueden ser átomos que no interactuaron con ninguna de las fosfinas ternarias y/o secundarias, esta suposición surge debido a que se observó material no cristalino (ver **Figura 24**) con una composición atómica de 87% de selenio y 13 % de plomo, en algunas de las síntesis de nanopartículas de PbSe; otro hallazgo que apoya esta suposición es que también en el sistema PbTe estudiado por nuestro grupo de investigación [3] se observó material cristalino de telurio.

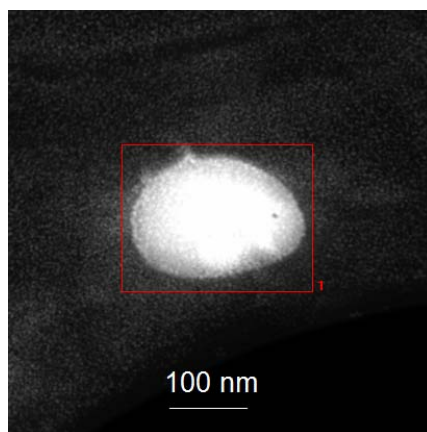


Figura 24. Imagen de STEM de la síntesis de PbSe con una relación Pb/Se = 1/1 en donde se observa material no cristalino de selenio, composición atómica de 87% selenio y 13 % plomo.

Mediante el mecanismo propuesto anteriormente se muestra un esquema general de la nucleación y crecimiento de las nanopartículas de calcógenos de plomo (ver **Figura 25**). La nucleación se lleva a cabo tanto en la **reacción 1** como en la **reacción 4**, posteriormente átomos de plomo y selenio se depositan sobre el núcleo, lo cual contribuye al crecimiento de la nanopartícula, a la vez que moléculas de oleato de plomo estabilizan la misma (**Figura 25a**). La **Figura 25b** muestra los componentes de la nanopartícula y su distribución.

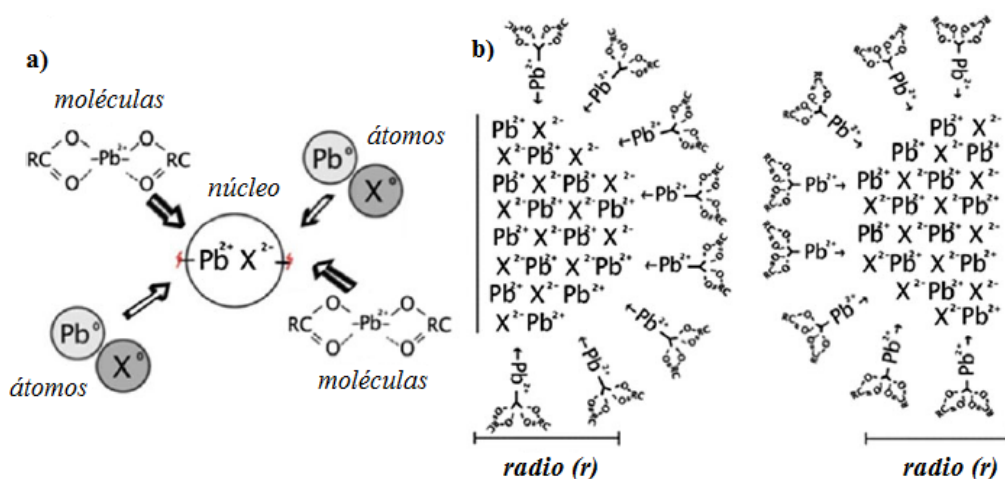


Figura 25. Mecanismo de crecimiento propuesto para las nanopartículas de calcógenos de plomo, basados en las observaciones experimentales presentadas.

Reiterando la importancia de las fosfinas secundarias en la síntesis de nanopartículas de calcógenos de plomo, en la sección 3.2 se hace un estudio del efecto de la difenilfosfina (DFF) en la formación y producción de dichas nanopartículas.

3.1.5 Propiedades ópticas

Un aspecto importante en la síntesis de nanopartículas es su caracterización óptica, en la cual se manifiesta el efecto de confinamiento cuántico en relación al tamaño de partícula, y a partir de estos resultados es posible calcular sus

respectivas E_g . Por tal motivo se muestra en la **Figura 26** los espectros de absorción de las nanopartículas de PbSe, donde se logra apreciar el pico de absorción relacionado a la generación del primer excitón de Bohr. Estos espectros corresponden a las nanopartículas obtenidas de las síntesis con una relación Pb/Se = 3/1 y 1/1 con un tiempo de crecimiento de 3.5 y 3 min respectivamente; y Pb/Se = 1/3 con un tiempo de crecimiento de 3.5 y 15 min.

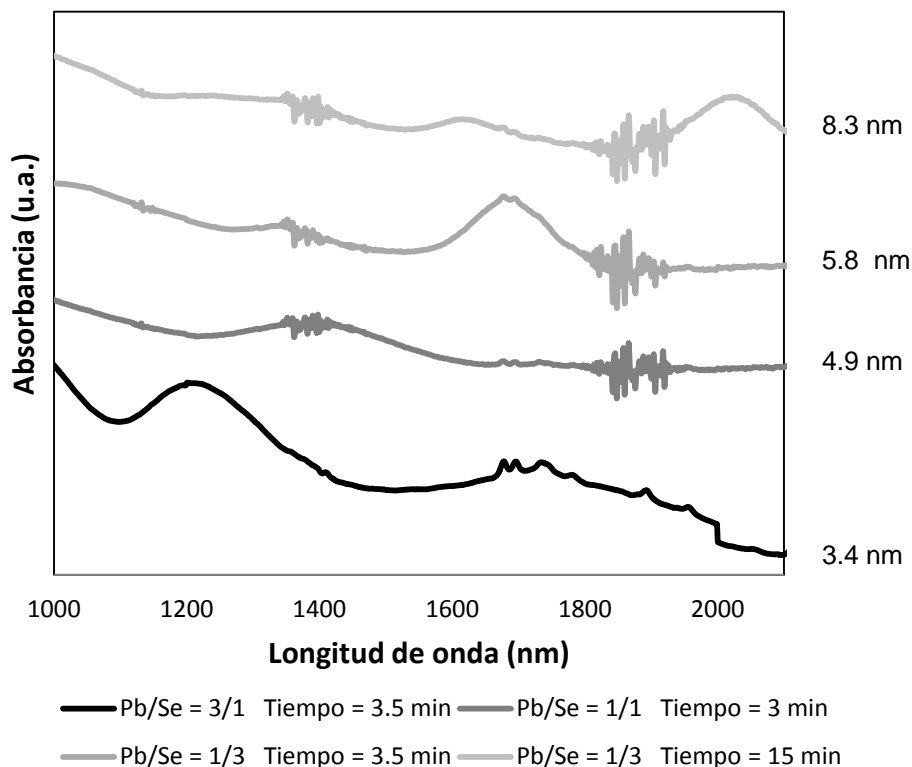


Figura 26. Espectros de absorción UV-Vis-NIR para diferentes síntesis con diferentes tamaños de nanopartícula.

Se hace notar una clara tendencia de decremento en la longitud de onda del máximo del pico de absorción con el decremento en el tamaño de nanopartícula, es decir un cambio hacia el azul (**Figura 26**), este comportamiento se ha reportado ampliamente en la literatura [10,11,12]. Conjuntamente se muestra la **Tabla 4** para las E_g calculados a partir de dichos picos de absorción y el tamaño de nanopartícula.

Tabla 4. Longitud de onda y E_g para diferentes tamaños de nanopartícula.

<i>Síntesis</i>	<i>Longitud de onda (nm)</i>	E_g	<i>Tamaño de Np (nm)</i>
Pb/Se = 1/3, 15 min	2024	0.59	8.3
Pb/Se = 1/3, 3.5 min	1684	0.7	5.8
Pb/Se = 1/1, 3 min	1380	0.81	4.9
Pb/Se = 3/1, 3.5 min	1210	0.85	3.4

Con lo anterior se hace evidente la importancia del tamaño de nanopartícula para las aplicaciones de este tipo de material semiconductor, que particularmente en el presente trabajo las nanopartículas de PbSe se utilizarán como material absorbedor en dispositivos fotovoltaicos, ya que un buen control en su tamaño es determinante para obtener un buen resultado en la eficiencia de dichos dispositivos. Por lo anterior, un mejor entendimiento de los diferentes factores, controlando la síntesis de estas nanopartículas, se vuelve de vital importancia, por lo que en la siguiente sección se explorará a mayor detalle el efecto de las fosfinas secundarias en la síntesis de estas nanopartículas.

3.1.6 Sumario

Con los análisis realizados a las diferentes síntesis de nanopartículas de PbSe se determinó que los nanocristales de PbSe tienen una estructura tipo *sal de roca* (FCC) y los nanocristales de Pb presentan una estructura *hexagonal*, estos últimos quedando como impurezas en el producto final de la síntesis (pero importantes en el mecanismo de reacción), presenciándose a tiempos cortos de crecimiento (independientemente de las relaciones molares de los precursores de plomo y selenio) y utilizando una relación molar Pb/Se mayor que 1 con tiempos de crecimiento largos y moderadamente largos (mayor que 15 min). En todos los análisis semi-cuantitativos realizados a las nanopartículas se observó plomo excedente a la relación estequiométrica (50% at. Pb y 50% at. Se), así

como un material amorfo con alto contenido de plomo y carbono en las periferias de las mismas, además, mediante FTIR se determinó que las muestras de nanopartículas sintetizadas contenían material orgánico; por lo que, con los resultados anteriores y literatura consultada se presume que el agente estabilizador de las nanopartículas es el oleato de plomo. Adicionalmente se presentó un mecanismo de nucleación y crecimiento, el cual propone dos vías de formación del monómero de PbSe, siendo uno de los reactivos principales las fosfinas secundarias que participan reduciendo el Pb^{+2} (del oleato de plomo) a Pb^0 (que posteriormente conforman las nanopartículas de plomo ya mencionadas) y este último vuelve a reaccionar con los seleniuros de fosfinas secundarias para obtener el monómero de PbSe; la otra vía se lleva a cabo por la reacción de los seleniuros de fosfinas secundarias con el oleato de plomo formándose monómeros de PbSe; posteriormente las unidades de PbSe van creciendo, finalmente átomos de plomo y selenio se van incorporando a la nanopartícula, y el plomo en exceso en la superficie es oxidado por el medio de reacción para terminar formando el oleato de plomo, que se observa en la periferia de las nanopartículas. Se determinaron los picos de absorción del primer excitón de Bohr y sus E_g , concordando muy bien con otros reportes de la literatura. Haciendo una conclusión breve en cuanto a las condiciones de síntesis que mejoran las características generales físicas y ópticas y pureza de nanopartículas de PbSe en la síntesis son: relación molar Pb/Se < 1, con tiempos de crecimiento moderados (no tan cortos como para que prevalezcan como residuo nanopartículas de plomo pero a la vez no tan largos como para que el primer excitón de Bohr sea generado más hacia el rojo).

3.2 Síntesis y caracterización de nanopartículas de PbSe utilizando DFF

En la sección 3.1 se estudió la síntesis de nanopartículas de PbSe utilizando como precursor de selenio el TOP-Se con una pureza de 90%, y se encontró que las fosfinas secundarias que se encontraban como impurezas en este reactivo eran muy importantes en el mecanismo de nucleación y crecimiento de las nanopartículas de PbSe, y no tanto las fosfinas ternarias como se pensaba; por lo que se decidió realizar un estudio variando la cantidad de una fosfina secundaria (DFF), de manera controlada, para conocer los efectos que tiene sobre dicha síntesis, utilizando TOP-Se con una pureza de 97%. A continuación se muestran los resultados que se obtuvieron de esta serie de experimentos (0, 0.05 y 0.1 ml de DFF adicionada) y su discusión.

3.2.1 Características morfológicas y evolución de forma respecto a la cantidad adicionada de DFF

Al realizar un análisis por TEM a la muestra que no se le agregó DFF se presenta tanto la formación de nanopartículas de PbSe (nanopartículas grandes) como NPs de Pb metálico [3] (nanopartículas pequeñas), muy similar a lo visto en la sección 3.1.1. Dichas NPs se pueden observar claramente en la **Figura 27**. La morfología de las nanopartículas de PbSe carece de una forma definida; el tamaño promedio de las mismas es de 10.28 nm, mientras que el tamaño aproximado de las NPs de Pb metálico es de 3 nm (obtenidos de la **Figura 27a**), la distribución de tamaño de las nanopartículas de PbSe es un tanto heterogénea, como se observa en la **Figura 27b**.

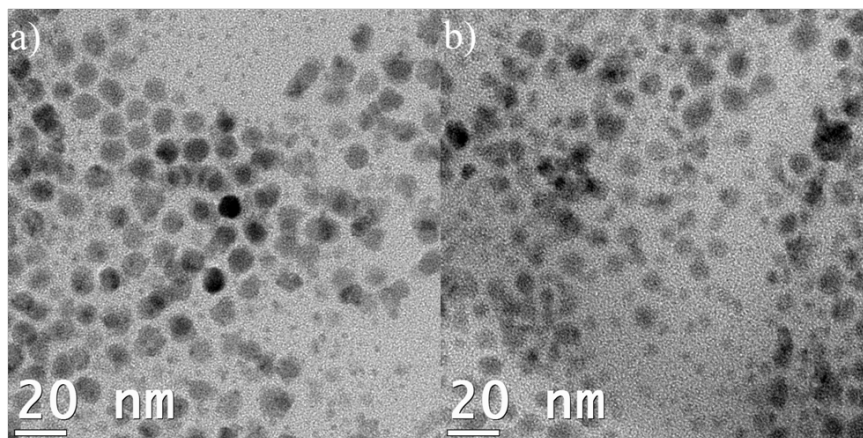


Figura 27. a) y b) imágenes de TEM para el experimento de 0 ml de DFF adicionado.

La adición de 0.05 ml de DFF promueve, en gran medida, la formación de NPs de PbSe, menor cantidad de nanopartículas de Pb metálico pueden observarse al compararlas con el experimento de 0 ml de DFF adicionado (ver **Figura 28**), el tamaño promedio de las nanopartículas de PbSe es de 8.43 nm (obtenido de la **Figura 28a**) y en la mayoría de las zonas que se analizaron en TEM se observó una distribución de tamaño homogéneo de las partículas, así como sus formas cuasi-esférica y poliédrica (**Figura 28a**), aunque por otro lado, en algunas zonas se observaron nanopartículas de PbSe que coalescieron (**Figura 28b**).

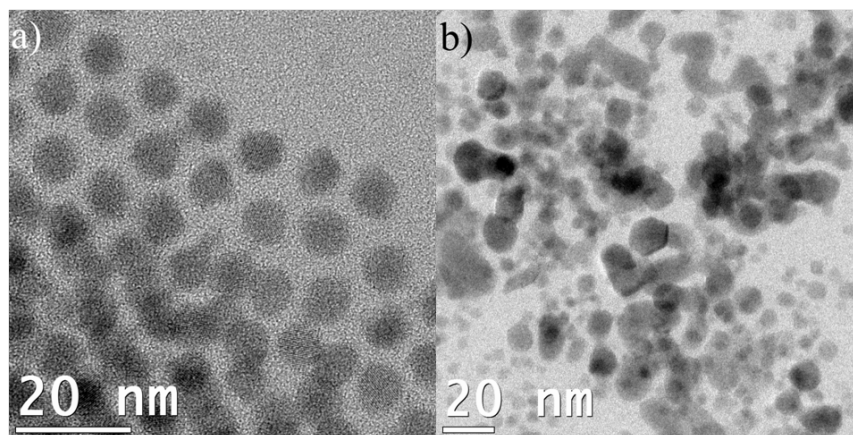


Figura 28. a) y b) imágenes de TEM para el experimento de 0.05 ml de DFF adicionado.

Una clara mejoría en cuanto a morfología y distribución de tamaño se obtiene al agregar 0.1 ml de DFF, su morfología es cuasi-esférica y poliédrica con un tamaño promedio de 8.72 nm, no hubo presencia de NPs de Pb metálico (**Figura 29**). Por lo que para esta serie de experimentos el que resultó tener mayor control de tamaño y morfología fue al que se le agregaron 0.1 ml de DFF.

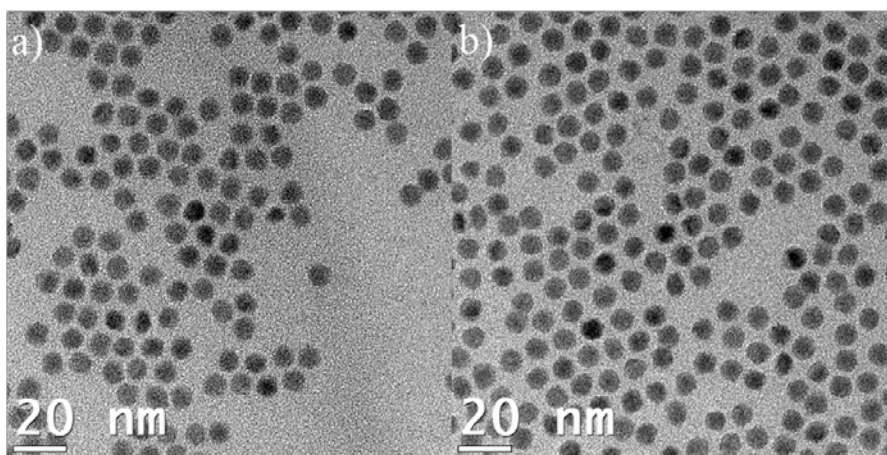


Figura 29. Imágenes de TEM para el experimento de 0.1 ml de DFF adicionado.

3.2.2 Características cristalinas

Se obtuvo por SAED (Selected Area Electron Diffraction) la estructura cristalina de las nanopartículas de PbSe y por HR-TEM (High Resolution - TEM) se midieron algunas distancias interplanares, lo anterior para los tres experimentos realizados, aunque en la presente sección sólo se muestran los resultados para el experimento con 0.1 ml de DFF (**Figura 30**). En la **Figura 30a** se muestra el patrón de difracción de electrones, ya indexado (JCPDS #060356 [1]), obtenido para las nanopartículas de PbSe (**Figura 30b**). La estructura cristalina determinada es la correspondiente a la *sal de roca* (FCC), misma que se determinó en la sección 3.1.2, lo cual muestra que no hay cambio en la estructura cristalina al agregar una cantidad importante de DFF. En la misma

Figura (inciso c) se muestra la medición de una nanopartícula y su distancia interplanar es de 3.6\AA , perteneciente a la familia de planos $\{111\}$. La misma estructura cristalina se observó en los tres experimentos realizados.

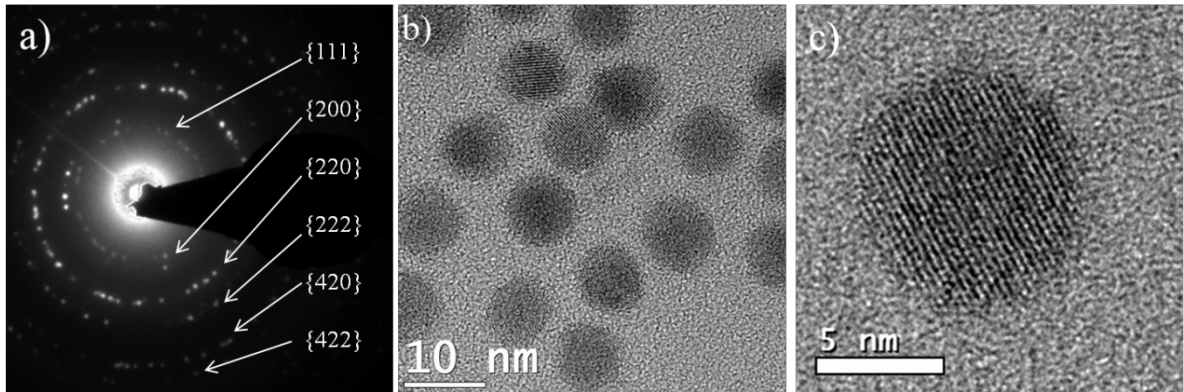


Figura 30. a) Patrón de difracción de electrones, b) y c) imágenes de alta resolución de TEM para el experimento con 0.1 ml de DFF.

3.2.3 Caracterización óptica por UV-Vis-NIR

Determinación de la banda de energía prohibida, E_g .

Como se ha reportado ampliamente [11,12], al cambiar el tamaño de las nanopartículas se exhibe un cambio en sus propiedades ópticas, lo anterior debido al efecto de confinamiento cuántico. Como ya se mencionó anteriormente, los picos de absorción más evidentes en los espectros de UV-Vis NIR de nanopartículas de PbSe se deben a la generación del primer excitón de Bohr (primer pico de absorción) de estas nanoestructuras. En la **Figura 31** se muestran los espectros de UV-Vis-NIR de los experimentos con 0, 0.05 y 0.1 ml de DFF adicionado, las longitudes de onda de cada uno de los experimentos concuerdan con lo reportado para el sistema de NPs de PbSe [10], en los cuales al disminuir el tamaño de NP, disminuye su longitud de onda; adicionalmente se muestra en la **Tabla 5** sus bandas de energía prohibida.

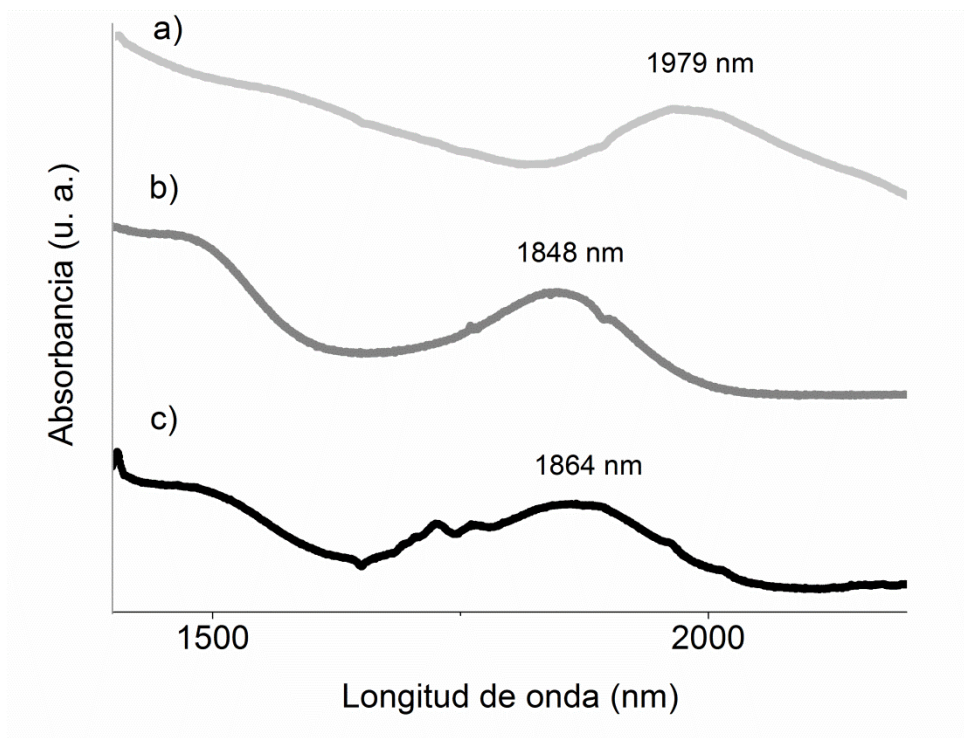


Figura 31. Espectros de UV-VIS-NIR de PbSe con 0, 0.05 y 0.1 ml de DFF

Tabla 5. Longitudes de onda y bandas de energía prohibida (E_g)

Volumen DFF (ml)	Tamaño de NPs (nm)	Longitud de onda (nm)	Band gap (eV)
0	10.28	1979	0.52
0.05	8.43*	1848	0.63
0.1	8.72	1864	0.62

* nanopartículas que no coalescieron

3.2.4 Dependencia de la producción de nanopartículas de PbSe con respecto a la cantidad de DFF adicionada

Como ya se ha mencionado [4,5,13,14], un aspecto a resaltar para justificar la adición de DFF a la síntesis es que este aumenta la producción de nanopartículas de PbSe, es decir incrementa el rendimiento de la síntesis. En la

Figura 32 se muestra una fotografía de las nanopartículas ya sintetizadas, dentro de viales de vidrio, con 0.05 ml, 0 ml y 0.1 ml, respectivamente. Este análisis se realizó tanto cualitativamente, por medio de la simple observación y pesando las nanopartículas. Poca producción de nanopartículas se puede observar (**Figura 32**) en la síntesis a la cual no se le agregó DFF (0 ml), al compararla con las síntesis a las que sí se les agregó DFF (0.05 y 0.1 ml). Y de las síntesis a las que si se les agregó DFF, hubo un incremento en el rendimiento entre los experimentos de 0.05 y 0.1 ml del 11% (diferencia de peso del experimento de 0.1 y 0.05, dividido entre el peso del experimento de 0.05 multiplicado por cien).

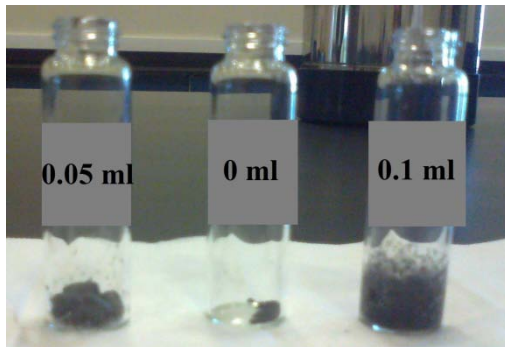


Figura 32. Cantidad total producida en las síntesis de NPs de PbSe con 0.05, 0 y 0.1 ml respectivamente.

A la TOP (97%) utilizada en el presente trabajo no se le realizó un tratamiento de purificación para su uso como lo hicieron *Evans y col., 2010 [5]*; en este último trabajo los autores reportan, previo a la purificación del TOP (97%), la existencia de diversas fosfinas secundarias (e. i. dioctilfosfina y dibutilfosfina, entre otras no mencionadas), hecho que nos hace pensar que la heterogeneidad de la distribución de tamaño en el experimento de 0 ml de DFF (**Figura 27b**) se debe a la presencia de las diversas, aunque escasas, fosfinas secundarias; ya que las reacciones en serie y paralelas que se llevan a cabo para dar paso a la formación de los monómeros y eventualmente a la nucleación, conlleva a múltiples velocidades de reacción (de las diversas fosfinas secundarias) y por ende múltiples velocidades de nucleación, por lo

que los tamaños de las nanopartículas de PbSe serán diferentes en la última etapa de la síntesis (ver **Figura 33a**). De tal manera que si se adiciona una cantidad significativa de una sola fosfina secundaria (e. i. la DFF) se obtendrán tamaños de nanopartículas muy similares, es decir una distribución más homogénea (ver **Figura 33b**).

Un material importante, pero no buscado, es la formación de nanopartículas de Pb^0 metálico como producto en la síntesis (a la condición de 15 min de tiempo de crecimiento), ya que son consideradas como impurezas en estas síntesis; dichas nanopartículas aparecen en los experimentos de 0 y 0.5 ml de DFF adicionado, pero no se observan en el experimento con 0.1 ml de DFF (**Figura 33**). Al observar las **Figura 27**, **Figura 28** y **Figura 29**, nos damos cuenta que la formación de nanopartículas de Pb^0 metálico va disminuyendo conforme aumenta la cantidad de DFF adicionada y desaparece al agregarle 0.1 ml. Lo anterior sugiere que existe una relación inversa entre la cantidad de DFF adicionada y las nanopartículas de Pb^0 metálico formadas al final de la síntesis (plomo no perteneciente a las nanopartículas de PbSe), hecho que conduce a la obtención de un mejor control en la síntesis. Del trabajo realizado por *Evans y col. [5]* se menciona que las fosfinas secundarias son las especies responsables de la formación de las nanopartículas de PbSe; y aunado al trabajo realizado por nuestro grupo de investigación [3], en el cual se menciona que el Pb^0 metálico es una de las especies intermedias que se forman al ser reducidas por las fosfinas secundarias (de Pb^{+2} a Pb^0), para dar paso al crecimiento de las nanopartículas de PbSe, y en menor medida a su nucleación. Se puede asumir entonces que tanto el Pb^0 metálico como la DFF son participantes activos en la formación de las nanopartículas de PbSe, y existe una relación estrecha entre ambos. Caso contrario ocurre en el experimento de 0.1 ml, en el cual no hay presencia de nanopartículas de Pb^0 metálico; esto puede explicarse en el entendimiento de que al agregarle 0.1 ml de DFF este rebasa la “relación crítica de Pb/DFF” (es decir, plomo inicial para formar oleato de plomo, Pb^0 si es el caso y PbSe, el cual se agregó como PbO) quedando

como reactivo limitante, y la DFF como reactivo en exceso (si sólo comparamos estas especies).

La **Tabla 6** muestra la relación crítica de Pb/DFF y la especie que en cada caso es el reactivo limitante. Una explicación de lo que ocurre en la síntesis es que al final de esta (15 min de tiempo de crecimiento) el Pb inicial se agota en la “relación crítica Pb/DFF”, produciendo como únicas especies que contienen plomo, a los nanocristales de PbSe y al oleato de plomo (agente protector de los nanocristales de PbSe) como especies finales que conforman las nanopartículas de PbSe (pues todo el Pb^0 se agotó para dar paso a la formación de las nanopartículas de PbSe) ver **Figura 33**, la DFF que quedó como exceso se fue consumiendo siguiendo el mecanismo propuesto por *Evans y col. [5]*. Es difícil determinar la estequiometría entre el Pb total y la DFF, debido a que es complicado determinar cuánta cantidad de oleato de plomo recubre los nanocristales de PbSe.

Tabla 6. Relación molar Pb/DFF

<i>Volumen DFF (ml)</i>	<i>Relación molar Pb/DFF</i>	<i>Reactivo limitante</i>
0.05	7	DFF
0.1	3.5	Pb

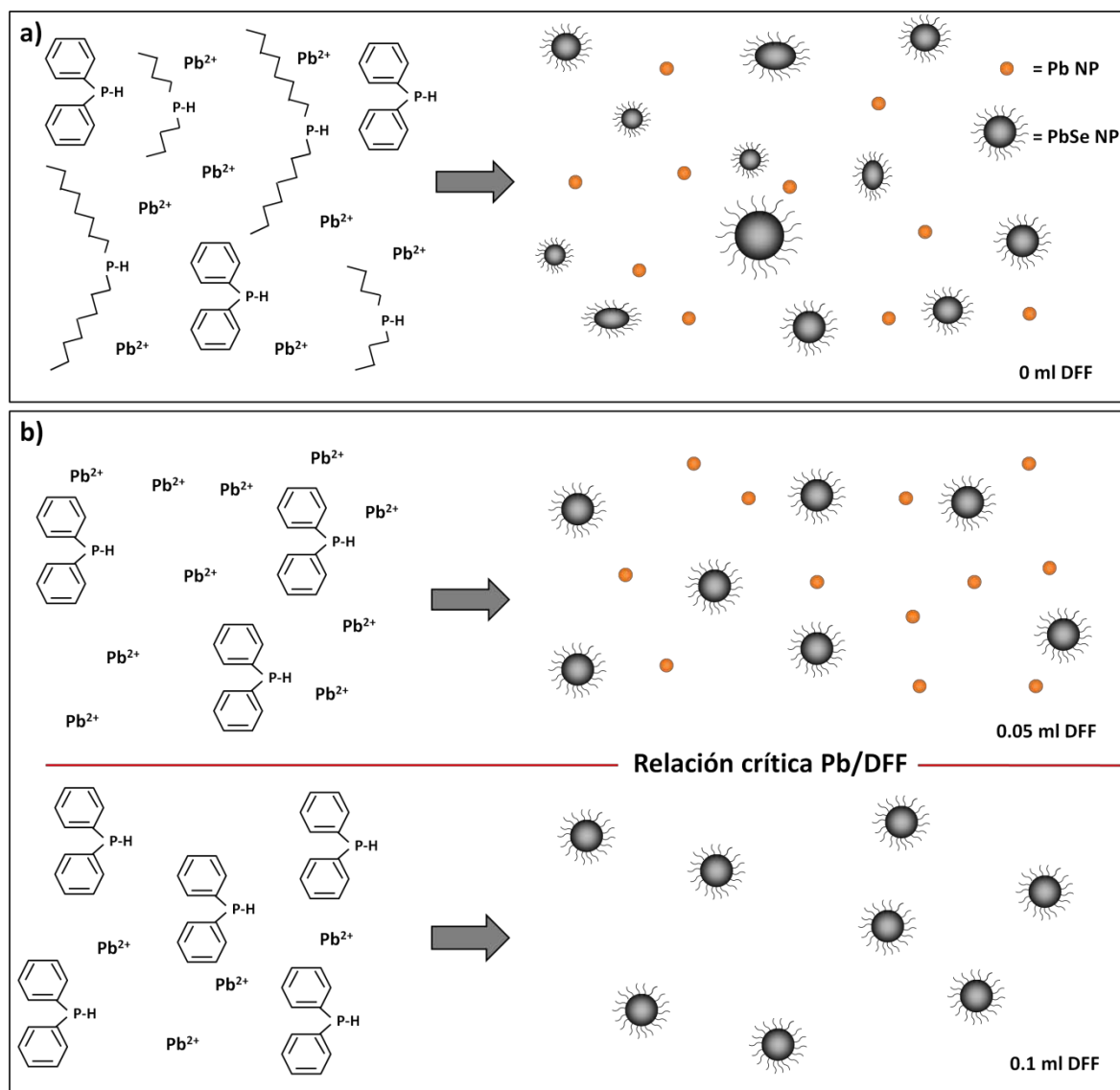


Figura 33. Esquema de efecto de la relación crítica Pb/DFF en la formación de nanopartículas de PbSe y Pb.

En resumen, el esquema de la **Figura 33** muestra la importancia de utilizar una sola fosfina secundaria, ya que al utilizar diferentes de estas, se producen nanopartículas de PbSe polidispersas (**Figura 33a**), contrariamente a lo que ocurre cuando se le agrega una sola fosfina secundaria (**Figura 33b**). Otro aspecto importante a resaltar en este esquema es la cantidad de DFF adicionada, ya que si se le agrega a la síntesis una cantidad de DFF menor que la asociada a la relación crítica Pb/DFF, nanopartículas de plomo quedan como

producto final no deseado, ver **Figura 33a** (0 ml DFF) y **Figura 33b** (0.05 ml DFF); por otra parte, al agregar una cantidad de DFF superior a la asociada a la relación crítica ver **Figura 33b** (0.1 ml DFF), se obtiene una síntesis con producto más puro de nanopartículas de PbSe; la relación crítica Pb/DFF para estas condiciones de síntesis también se muestra en el esquema.

Análisis derivados de los resultados de TEM (**Figura 27**, **Figura 28** y **Figura 29**) y de espectroscopia UV-Vis-NIR (ver **Figura 31**) nos muestran que en el experimento al cual no se agregó DFF, el tamaño de las nanopartículas aumentó un poco menos de 2 nm con respecto a las que sí se les adicionó DFF, lo cual nos indica que con la adición de esta fosfina secundaria se puede tener un mayor control en la síntesis, ya que lo que se desea es obtener nanopartículas pequeñas de PbSe, las cuales presentan un corrimiento hacia el azul en el espectro de absorción (pues el sol presenta mayor irradiancia al acercarse más hacia el espectro visible), comparadas con las nanopartículas más grandes de PbSe. El tamaño de nanopartícula para los experimentos que se le agregaron 0.05 y 0.1 ml de DFF no varía mucho en tamaño y por ende tampoco en su longitud de onda de absorción; otra característica importante de las partículas que nos revela indirectamente esta técnica espectroscópica es la distribución de tamaño de partícula, nótese que en el experimento de 0 ml de DFF adicionado se presenta una anchura de pico más marcada que para los experimentos que sí se les agregó DFF, hecho que ayuda a sustentar lo observado por TEM (**Figura 27b**), en donde se observa polidispersidad en el tamaño de las nanopartículas de PbSe.

Otro aspecto importante en las síntesis es la producción o rendimiento de las nanopartículas de PbSe, que como ya se ha reportado en trabajos previos [4,5,13,14], el uso de la DFF (o fosfinas secundarias) aumenta su rendimiento, hecho que se comprobó en los tres experimentos realizados en el presente trabajo. La cantidad de DFF (fosfinas secundarias) está directamente relacionada a la producción de nanopartículas de PbSe (ver **Figura 32**); conforme se agrega más DFF a la síntesis se producen más nanopartículas de

PbSe, que como ya se ha discutido en este trabajo, uno de los responsables de la formación de las nanopartículas de PbSe es la DFF, pues participa activamente en las reacciones de la síntesis, y además es el agente reductor del Pb^{+2} a Pb^0 , este último participando activamente en el crecimiento de las nanopartículas de PbSe. Tal es la importancia de esta especie (DFF) que al agotarse dejan de producirse estas nanopartículas.

3.2.5 Sumario

Se sintetizaron nanopartículas de PbSe con y sin la adición de DFF, el experimento que exhibió una mejora en cuanto al tamaño y morfología fue al que se le agregaron 0.1 ml de DFF, además de que no se forman nanopartículas de Pb metálico al final de la síntesis (15 min de tiempo de crecimiento), que en este caso es un producto intermediario de la síntesis no buscado. La adición de DFF produce nanopartículas de PbSe más pequeñas que cuando no se adiciona DFF en el mismo tiempo de crecimiento, esto conlleva a que su longitud de onda de absorción disminuya y por consecuencia su banda de energía prohibida aumente. Los valores de E_g de las nanopartículas de PbSe concuerdan con los valores reportados en otros trabajos para nanopartículas de características similares. Además de que se mejora la calidad de las nanopartículas de PbSe formadas, al observarse distribuciones de tamaño más homogéneas, también aumenta la cantidad de nanopartículas producidas.

3.3 Síntesis y caracterización de nanopartículas ternarias de $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$

Ya se ha analizado el sistema binario PbSe en las secciones anteriores, caracterizando el material y proponiendo un mecanismo de nucleación y crecimiento. En esta sección se analizará el sistema ternario teniendo como componentes del material cristalino al Pb, Se y S, ya que como se mencionó en el capítulo de Introducción, los sistemas de aleaciones ternarias presentan mayores ventajas en lo referente a sus propiedades eléctricas en celdas solares que los sistemas binarios (valores mayores de J_{SC} y V_{OC}), en este caso, mejores que el PbSe. Además, por medio de un cambio en la fracción de cada calcógeno, se puede ajustar la banda de energía prohibida.

3.3.1 Uso de TMSse como precursor de selenio

3.3.1.1 Caracterización morfológica, cristalina y propiedades ópticas

Se realizó un análisis morfológico y cristalino del sistema $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$, usando como precursor de selenio al TMSse. La **Figura 34** nos muestra imágenes de TEM de la síntesis con relaciones molares $\text{Pb}/E = 2/0.88$ (donde E es la suma molar de los calcógenos Se y S, es decir $\text{Se}+\text{S}$), $\text{Se}/(\text{Se}+\text{S})=0.68$ y $\text{S}/(\text{Se}+\text{S})=0.32$ a 170°C , en dicha figura para todas las imágenes (incisos **a**, **b** y **c**) con 1:45, 8 y 12 minutos de tiempo de crecimiento, respectivamente, se pueden observar nanopartículas cuasi-esféricas pequeñas entre 3 y 4 nm, las cuales de primera mano, se puede suponer que son nanopartículas de Pb (estudiado en las secciones 3.1 y 3.2), ya que el precursor de plomo se agregó en cantidades en exceso, y esto favorece la formación de estas nanopartículas, tanto a tiempos cortos como a tiempos largos de crecimiento. Además de las nanopartículas que se presumen son de plomo; también se observan, en los incisos **a**), **b**) y **c**), nanopartículas que coalescieron y/o que formaron

aglomerados, aunque en menor cantidad de estos a 12 min de tiempo de crecimiento (inciso c).

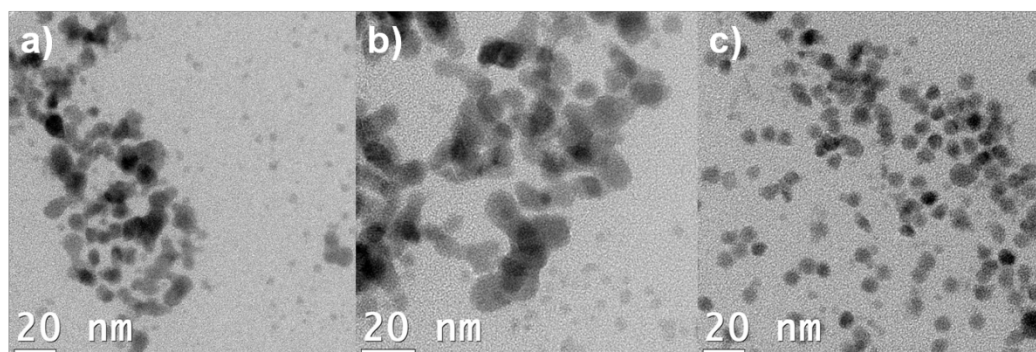


Figura 34. Imágenes de TEM con relaciones molares $Pb/E = 2/0.88$, $Se/(Se+S)=0.68$ y $S/(Se+S)=0.32$ a $170^{\circ}C$, a) 1:45 min, b) 8 min y c) 12 min.

Los patrones de difracción de estas síntesis arrojan resultados muy interesantes, y a la vez poco concluyentes, ya que al comparar las distancias interplanares en los patrones de difracción obtenidos de cada una de las síntesis anteriores contra las tarjetas y bibliografía de los materiales $PbSe$, PbS , $PbSe_xS_{1-x}$ (monocalcógenos de plomo), $PbSe_2$, PbS_2 , $PbSeS$ (dicalcógenos de plomo) y Pb , podemos darnos cuenta que muchas de estas distancias son muy similares y es difícil discernir a cuál de estas pertenece, aún tomando 2 % como error permitido. La **Figura 35** es un patrón de difracción de electrones de la síntesis mencionada anteriormente y para el tiempo de crecimiento de 1:45 min, y la **Tabla 7** muestra la comparativa ya mencionada (los espacios vacíos en la tabla son de valores que superaron el 2% de error permitido).

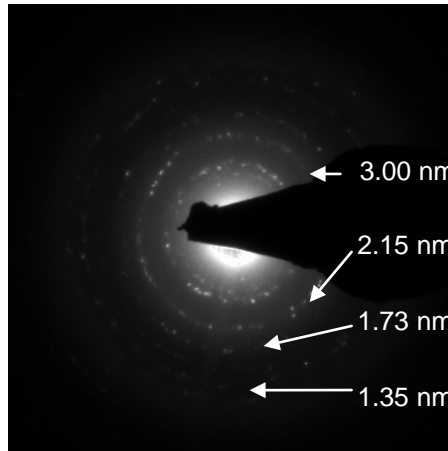


Figura 35. Patrón de difracción de electrones de la síntesis con relaciones molares $Pb/E = 2/0.88$, $Se/(Se+S)=0.68$ y $S/(Se+S)=0.32$ a $170^{\circ}C$ con un tiempo de 1:45 min.

Tabla 7. Comparativa de las distancias interplanares medidas de la síntesis de la **Figura 20** contra las teóricas de diferentes materiales.

<i>d (nm)</i> <i>exp</i>	<i>d (nm)</i> <i>PbS [15]</i>	<i>d (nm)</i> <i>PbSe [1]</i>	<i>d (nm)</i> <i>PbSeS [16]</i>	<i>d (nm)</i> <i>PbS₂ [16]</i>	<i>d (nm)</i> <i>PbSe₂ [16]</i>	<i>d (nm)</i> <i>Pb [2]</i>
3.00	2.966	3.06		3.07	2.94	3.02
2.15	2.097	2.16		2.17		2.11
1.73	1.712	1.767	1.75	1.72	1.74	1.75
1.35	1.360	1.369	1.353	1.345	1.357	

En base a los resultados presentados en la **Figura 35** y **Tabla 7**, el o las especies obtenidas como producto en la síntesis pueden ser PbS, PbSe, PbS₂ y/o Pb.

Para conocer más acerca del efecto que tiene el uso de TMSSe como precursor de selenio, se llevó a cabo otra síntesis, las condiciones que se utilizaron fueron relaciones molares $Pb/E = 1/1$, $Se/(Se+S)=0.5$ y $S/(Se+S)=0.5$, a $150^{\circ}C$ con un tiempo de 12 min, los resultados fueron muy similares en cuanto a la morfología (ver **Figura 36**), se presentan nanopartículas que coalescieron y formaron aglomerados, las nanopartículas tiene tamaños entre 5 y 30 nm, en este caso no aparecen las nanopartículas pequeñas de plomo, debido a que no se agregó

exceso de plomo al inicio de la síntesis en relación a los calcógenos ($Pb/E = 1/1$) y el tiempo de crecimiento no fue corto, no favoreciéndose la formación de nanopartículas de Pb como producto final de la síntesis.

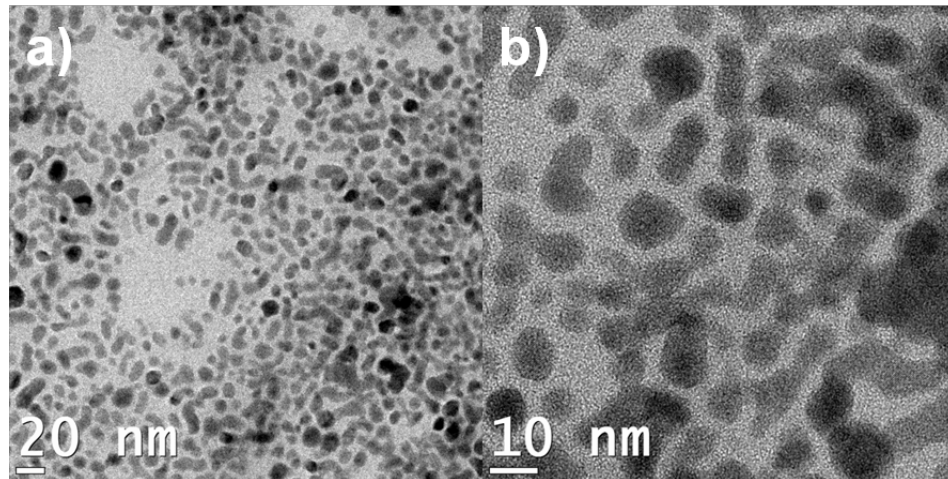


Figura 36. Imágenes de TEM con relaciones molares $Pb/E = 1/1$, $Se/(Se+S)=0.5$ y $S/(Se+S)=0.5$ a $150^{\circ}C$ y tiempo de crecimiento de 12 min.

Un resultado interesante en esta síntesis se obtuvo al realizarle difracción de electrones a esta muestra, las distancias interplanares medidas se asemejan mucho a los monocalcógenos de plomo (PbS y $PbSe$), los cuales en todas las distancias se encuentran dentro del rango de error permitido de 2%. Como uno de los objetivos en la realización de la síntesis ternaria fue la obtención de una aleación de monocalcógeno de plomo ternario de Pb, S y Se, se usó la ley de Vegard para determinar si las cantidades agregadas de los calcógenos (cantidades estequiométricas) coincide con las distancias interplanares de un monocalcógeno de plomo con estas relaciones molares. La **Tabla 8** muestra los cálculos obtenidos de la Ley de Vegard para el patrón de difracción obtenido de esta síntesis (ver **Figura 37**). Las distancias interplanares calculadas por la Ley de Vegard coinciden en la mayoría de las distancias hasta en la centésima de unidad, mucho mejor que para los sistemas binarios PbS y $PbSe$, lo cual es un fuerte indicio que se obtuvo la aleación ternaria $PbSe_{0.5}S_{0.5}$.

Tabla 8. Distancias interplanares medidas contra las calculadas por la Ley de Vegard

<i>d (nm)</i> <i>exp</i>	<i>d (nm)</i> <i>PbS [15]</i>	<i>d (nm)</i> <i>PbSe_{0.5}S_{0.5}</i> <i>Ley de Vegard</i>	<i>d (nm)</i> <i>PbSe [1]</i>	<i>hkl</i>
3.47	3.424	3.477	3.53	111
3.01	2.966	3.013	3.06	200
2.11	2.097	2.128	2.16	220
1.73	1.712	1.739	1.767	222
1.49	1.482	1.505	1.529	400
1.22	1.210	1.229	1.249	422

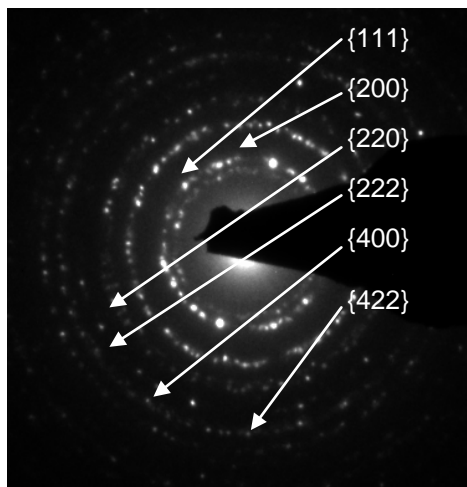


Figura 37. Patrón SAED de la síntesis con relaciones molares Pb/E = 1/1, Se/(Se+S)=0.5 y S/(Se+S)=0.5 a 150°C y tiempo de crecimiento de 12 min.

Otro resultado que ayuda a sustentar lo anterior es el análisis EDXS tomado a esta misma muestra, los porcentajes atómicos obtenidos concuerdan muy bien con la aleación que se quiso obtener, es decir, $\text{PbSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$, la **Figura 38** muestra la imagen a la cual se le realizó el análisis semicuantitativo elemental y en la **Tabla 9** se muestra su respectivo porcentaje atómico.

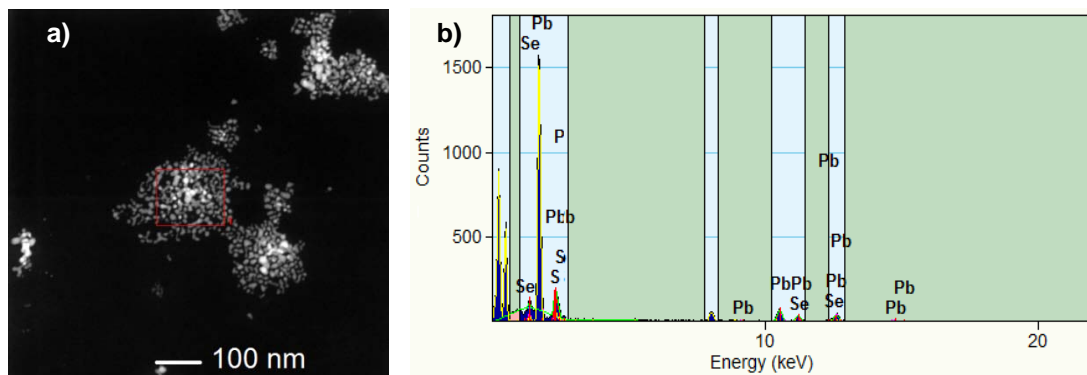


Figura 38. a) Imagen de HAADF-STEM donde se muestra la zona analizada por EDXS, el recuadro rojo muestra la zona donde se le realizó el análisis elemental y b) Espectro de la imagen del inciso a). Síntesis con relaciones molares $Pb/E = 1/1$, $Se/(Se+S)=0.5$ y $S/(Se+S)=0.5$ a $150^{\circ}C$ y tiempo de crecimiento de 12 min.

Tabla 9. Porcentaje atómico obtenido por EDXS de la **Figura 38**

<i>Elemento</i>	<i>% atómico</i>
Pb	49.47
Se	25.45
S	25.08

La ventaja de utilizar como precursores de selenio y azufre al TMS₂Se y TMS, respectivamente; es que son sustancias químicamente muy similares y por ende sus reactividades son también muy parecidas en comparación cuando se utilizan sustancias químicamente diferentes (como lo pudiera ser el usar TOP-Se y TMS, siendo este último más reactivo que el TOP-Se [17]). Por consecuencia, al añadir estas sustancias a la reacción simultáneamente se llevan a cabo reacciones competitivas, y como son sustancias muy similares los productos formados serán cuantitativamente parecidos a la cantidad añadida de cada precursor de calcógeno. Lo predicho teóricamente encaja muy bien con los resultados obtenidos para esta síntesis, desafortunadamente la morfología no fue la esperada.

Por otro lado, al realizarle la caracterización óptica a las nanopartículas analizadas no se observó ninguna señal de absorción, es decir, no se

observaron picos en el UV-Vis-NIR. Lo anterior concuerda con otros sistemas estudiados por nuestro grupo de investigación; en el que nos hemos percatado que cuando las nanopartículas coalescen no pueden ser observados picos de absorción, lo anterior no indica que estas nanopartículas no absorban en el espectro UV-Vis-NIR (ya que hasta en bulk absorben). Esta condición ya ha sido reportada anteriormente por *Sarma y col. [18]* para nanopartículas de PbS, atribuyendo la falta de pico de absorción a la amplia distribución de tamaño de las nanopartículas (distribución de tamaño no homogéneo), que en el caso de coalescencia la distribución de tamaño que se presenta es amplia y por consecuencia no se observan picos de absorción.

3.3.2 Uso de TOP-Se como precursor de selenio

3.3.2.1 Caracterización morfológica y cristalina

Se realizó una síntesis a diferentes tiempos de crecimiento con relaciones molares $Pb/E = 2/1.5$, $Se/(Se+S) = 0.33$ y $S/(Se+S) = 0.67$ a $150^{\circ}C$. La **Figura 39** muestra las imágenes de TEM a 1:30 min (incisos **a** y **d**), 8 min (incisos **b** y **e**) y 12 min (incisos **c** y **f**). A 1:30 min se observan dos diferentes tamaños de nanopartículas, las grandes, con un tamaño promedio de 8.45 nm, son muy parecidas a las nanopartículas de PbSe (si solo tomamos en cuenta la morfología) y las pequeñas, con un tamaño promedio de 4.24 nm son muy parecidas a las nanopartículas de PbS (basados en los tamaños y morfología de nanopartículas de PbS sintetizadas por nuestro grupo de investigación), cabe mencionar que a este tiempo sólo se realizaron análisis de morfología y tamaño. A los 8 min dos diferentes tamaños de nanopartículas siguen apareciendo, pero las nanopartículas grandes tienen un tamaño mayor a este tiempo de crecimiento que a 1:30 min presentándose aglomerados y coalescencia (**Figura 39e**), el tamaño promedio de las nanopartículas pequeñas es de 5.1 nm; además se obtuvieron patrones de difracción a este tiempo de

crecimiento (8 min) y los resultados indican que las nanopartículas son de PbS [1] (ver **Figura 39b**) cuya estructura cristalina es la tipo *sal de roca* y PbSe₂ [16] (ver **Figura 39e**) cuya estructura cristalina es *tetragonal*. Adicionalmente, a 12 min de tiempo de reacción (**Figura 39c** y **Figura 39f**) las nanopartículas que se observaron en las imágenes de TEM son de un sólo tamaño (5.42 nm), no encontrándose nanopartículas grandes, y al obtener un patrón SAED se observaron tanto patrones de anillos que indican la presencia de nanocristales aleatoriamente orientados, como patrones de puntos que indican la presencia de monocristales orientados cerca de un eje de zona (ver **Figura 40**). Las distancias medidas para los anillos corresponden a nanopartículas del monocalcógeno de plomo PbS [15] (**Figura 40a**) y las distancias medidas para los puntos corresponden al dicalcógeno ternario de plomo PbSeS [16] (**Figura 40b**), con estructuras cristalinas tipo *sal de roca* y *tetragonal centrado en el cuerpo*, respectivamente. Cabe notar que en las imágenes de TEM no se observó algún material diferente a las nanopartículas.

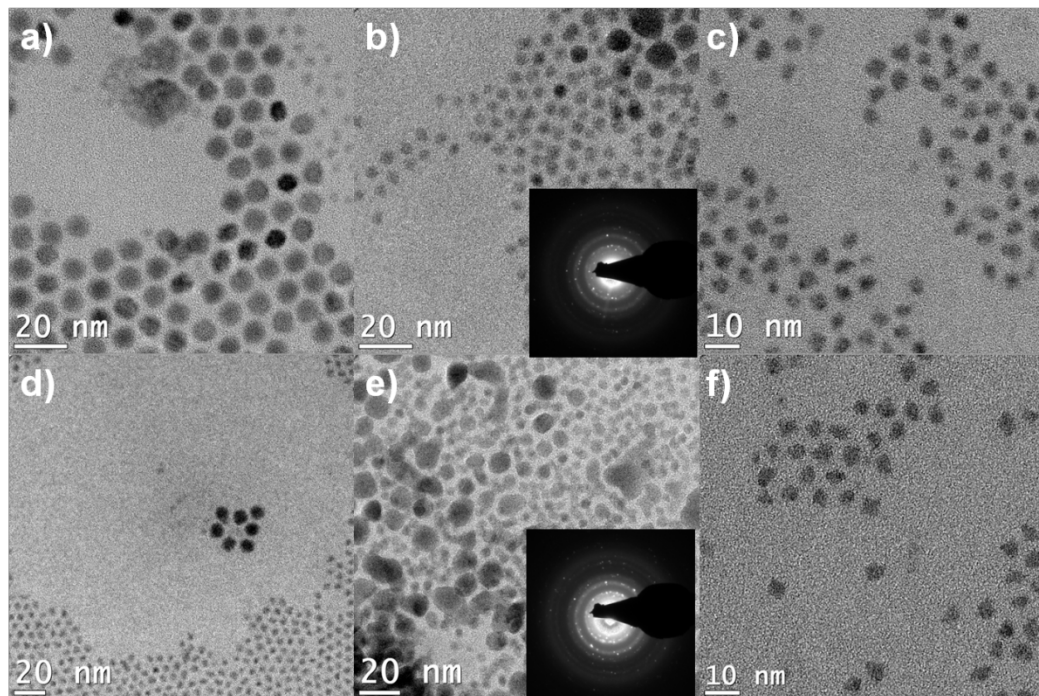


Figura 39. Imágenes de TEM con relaciones molares $Pb/E = 2/1.5$, $Se/(Se+S)=0.33$ y $S/(Se+S)=0.67$ a $150^{\circ}C$, tiempos de crecimiento a) y d) de 1:30 min; b) y e) de 8 min con patrones de difracción; y c) y f) de 12 min.

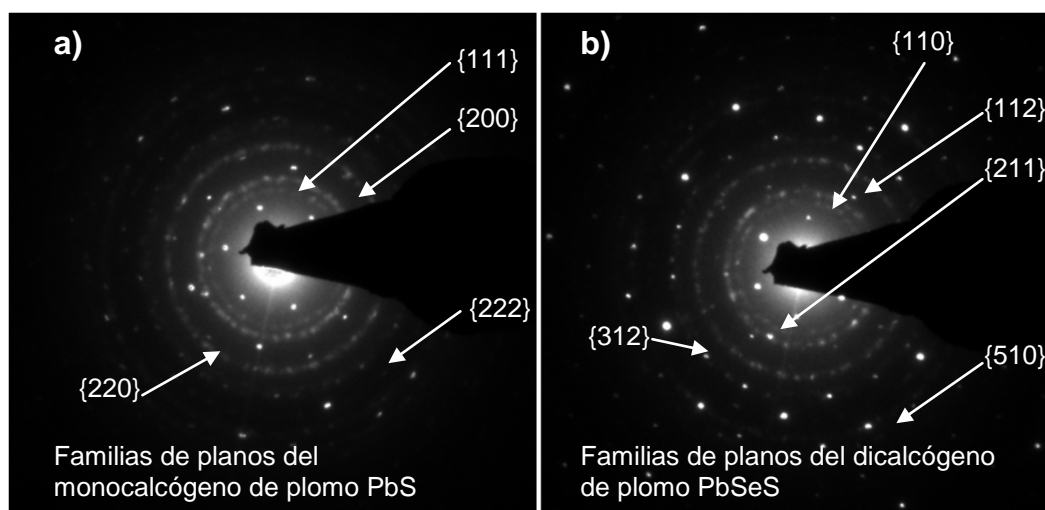


Figura 40. Patrón SAED de la síntesis con relaciones molares $Pb/E = 2/1.5$, $Se/(Se+S)=0.33$ y $S/(Se+S)=0.67$ a $150^{\circ}C$, tiempos de crecimiento de 12 min.

En base a los resultados de esta síntesis existe la presencia de nanopartículas de PbS a tiempos cortos y largos de crecimiento; además es evidente la formación, a tiempos cortos, 1:30 min (**Figura 39a** y **Figura 39d**), de nanopartículas más grandes, que en una primera vista parecen ser de PbSe (sólo por la morfología y tamaño, no existiendo patrones de difracción que lo confirmen); posteriormente se puede observar su desestabilización a 8 min (coalescencia) (**Figura 39b** y **Figura 39e**); y finalmente su desaparición a 12 min de tiempo. Paralelamente a la desaparición de las nanopartículas que creemos son de PbSe los análisis mediante patrones de difracción indican la presencia de dicalcógenos de plomo que contienen selenio ($PbSe_2$ a 8 min y $PbSeS$ a 12 min), conforme el tiempo transcurre se hace más evidente la presencia de material monocristalino.

3.3.2.2 Caracterización óptica

Se realizó una caracterización óptica por UV-Vis-NIR de la síntesis mencionada a tiempos de crecimiento de 1:30 min, 8 min y 12 min, la **Figura 41** muestra los picos de absorción de las especies producidas en la presente síntesis del

sistema ternario $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$. A 1:30 min se observa un solo pico de absorción a 1092 nm, conforme transcurre el tiempo (8 min), un ligero hombro en el pico se puede apreciar y finalmente a 12 min claramente se observa una distribución de absorción bimodal de las especies. Si por medio de MET se observaron dos poblaciones de tamaños de nanopartículas a 1:30 min y 8 min, y si por la morfología y tamaño de las nanopartículas en un principio creímos que las pequeñas eran de PbS y las grandes de PbSe, entonces el análisis de absorción óptica concordaría en longitud de onda y tamaño de nanopartícula para ambas especies, pero si revisamos la sección 3.2.3, las nanopartículas de PbSe con un tamaño de 8.43 nm absorben a una longitud de onda de 1848 nm, por lo que la primera asunción que se hizo, de que las nanopartículas grandes son de PbSe es incorrecta, además que tampoco se encontró, por patrones de difracción, la presencia de esta especie. Por lo anterior, podemos descartar al PbSe como un producto de la síntesis a los tres tiempos de reacción realizados.

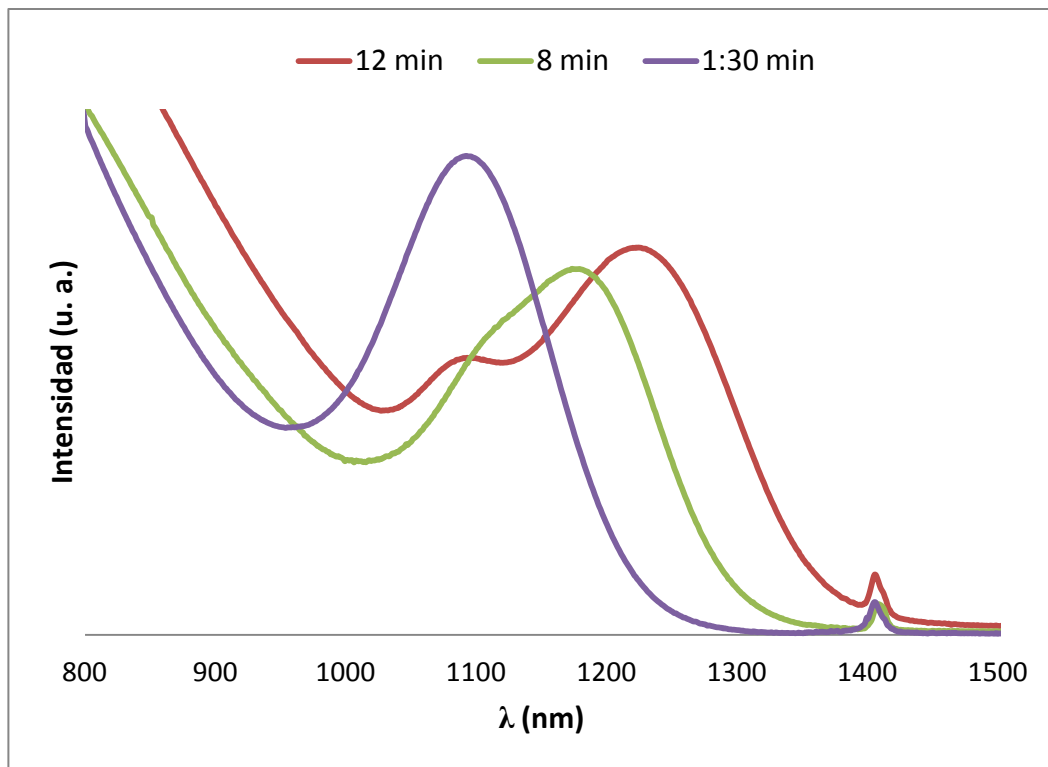


Figura 41. Espectros de UV-Vis-NIR de la síntesis con relaciones molares $\text{Pb/E} = 2/1.5$, $\text{Se}/(\text{Se+S})=0.33$ y $\text{S}/(\text{Se+S})=0.67$ a 150°C , tiempos de crecimiento de 1:30 min, 8 min y 12 min

Retomando los hallazgos encontrados, los resultados por MET a 1:30 min muestran dos diferentes poblaciones de nanopartículas y sólo un pico de absorción, esto sería congruente con la presencia de dos especies diferentes de diferentes tamaños que absorban en una región similar en el espectro electromagnético, es decir que los dos picos se superpongan, por tal motivo sólo un pico puede ser observado. En la síntesis a 8 min y 12 min los picos empiezan a separarse, hecho que concuerda muy bien con el hallazgo de dos especies diferentes como productos de la síntesis (PbS y, los dicalcógenos de plomo PbSe_2 a 8 min y PbSeS a 12 min) obtenidos mediante patrones de difracción, cabe mencionar que en las imágenes de TEM tomadas no se observó otro material diferente a las nanopartículas, lo que difiere con las análisis de UV-Vis-NIR y los patrones de difracción, pero esto se aclara en la sección 3.3.3.1, donde se evidencia la presencia de nanoestructuras 2D en forma de laja con un espesor muy delgado (casi transparente), pudiendo pasar desapercibido al momento de analizar la muestra por TEM. Los picos de absorción a 8 min se encuentran en 1122 nm y 1179 nm, mientras que a 12 min se ubican en 1089 nm y 1222 nm. Lo anteriormente mencionado sugiere que una de las especies que aparece en todos los tiempo de reacción es el PbS y las otras especies son los dicalcógenos de plomo PbSe_2 a 8 min y PbSeS a 12 min, pudiendo ser los picos de absorción de estos últimos, los pequeños hombros que se van haciendo más evidentes a mayor tiempo de reacción y que absorben alrededor de 1100 nm. Estos dicalcógenos evolucionan de tener una morfología cuasi-esférica (**Figura 39a** y **Figura 39d**) a crecer sin forma definida (**Figura 39b** y **Figura 39e**) y finalmente conformar una nanoestructura 2D (suponiendo una estructura como la mostrada en la **Figura 43**). Las bandas de energía prohibidas calculadas vs tamaño de nanopartícula se presentan en la **Tabla 10**, asumiendo que los picos de absorción mencionados en la tabla provengan de las nanopartículas de PbS (acorde a los picos de absorción del PbS para diferentes tamaños de nanopartícula [19]) encontradas en todos los tiempos, de tal manera que se observa el efecto de confinamiento cuántico.

Tabla 10. Efecto del tamaño de nanopartícula vs longitud de onda y E_g de la presente síntesis

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Tamaño de NPs (nm)</i>	λ (nm)	E_g (eV)
1:30	4.24	1092	1.04
8	5.1	1179	0.98
12	5.42	1222	0.93

En resumen, la evolución de las nanoestructuras del sistema ternario desde un inicio presenta la formación tanto de nanopartículas de PbS como de uno de los dicalcógenos de plomo, PbSe₂, exhibiendo dos poblaciones de diferentes tamaños, aunque solo un pico de absorción se exhibe para esta tiempo; conforme transcurre el tiempo de reacción las nanopartículas de PbS van creciendo de forma normal para este tipo de síntesis, mientras que el crecimiento del dicalcógeno de plomo es considerablemente mayor, perdiendo estabilidad y aglomerándose en algunas zonas, en el espectro UV-Vis-NIR dos picos de absorción se pueden apreciar; finalmente a un mayor tiempo, la mayor población de nanopartículas es de PbS, aunque nanoestructuras de dicalcógenos de plomo están presentes ya que los resultados por difracción de electrones lo confirman, presentando una nanoestructura 2D (sugerido en la sección anterior). Las tres especies encontradas se determinaron mediante patrones de difracción.

Los resultados anteriormente mostrados, a primera vista parecen ser contradictorios, ya que en las imágenes de MET (**Figura 39**) se muestra la evolución de las nanopartículas desde tiempo corto con dos poblaciones de nanopartículas de diferentes tamaños hasta tiempo largo con una sola población de nanopartículas; y los resultados por espectroscopia de absorción óptica muestran que a tiempo corto solo un pico de absorción se generó a partir de la misma síntesis con dos poblaciones de nanopartículas, y en el mayor de los tiempos se presentan dos picos de absorción en donde hay solo una población de nanopartículas. Por lo anterior se hace énfasis en el desarrollo de esta síntesis y la conciliación entre los resultados. A 1:30 min dos poblaciones

de nanopartículas se pueden apreciar por MET (**Figura 39a** y **Figura 39d**), siendo una de las especies el PbS y la otra un dicalcogeno de plomo, en esta síntesis, los picos de dichas especies se traslapan por lo que solo un pico de absorción se puede observar en el espectro. Posteriormente, a 8 min dos poblaciones siguen observándose (**Figura 39b** y **Figura 39e**), nuevamente las nanopartículas pequeñas son de PbS, su crecimiento se lleva a cabo de forma normal como en este tipo de síntesis, mientras el crecimiento es consideradamente mayor para las nanopartículas grandes, es decir, los dicalcogenos de plomo; en algunas zonas se desestabilizan formando aglomerados; además, a este tiempo, el análisis óptico sí coincide con el análisis por microscopia, en el espectro óptico se pueden observar dos picos, aunque todavía algo traslapados y se muestran como un pico con hombro. Finalmente a 12 min las nanopartículas de PbS crecen un poco, mientras que el dicalcogeno de plomo (presumiblemente nanoestructuras 2D, en base a las imágenes de la **Figura 43**) crece desmesuradamente para formar nanoestructuras 2D, suposición en base a imágenes de otra síntesis (**Figura 43**) en las que se muestran lajas de espesores muy delgados, por lo que en el análisis óptico se muestran dos picos de absorción más definidos. Las sustancias se determinaron por difracción de electrones (**Figura 40a**).

3.3.3.1 TOP-Se y TMS en la formación de dicalcogenos de plomo

Una serie de síntesis, con diferentes condiciones, se desarrollaron para conocer más acerca de las especies producidas en esta síntesis, ya que el hallazgo de especies como son los dicalcogenos de plomo no está documentada en este tipo de síntesis, además de corroborar o descartar la formación de nanopartículas de PbSe que anteriormente se mencionaba que pudieran ser las nanopartículas grandes (**Figura 39a**, **Figura 39b**, **Figura 39d** y **Figura 39e**) y que los patrones de difracción no han mostrado. La **Figura 42** muestra las imágenes de TEM y sus patrones de difracción a tiempos cortos de reacción (ver **Tabla 11** para condiciones de síntesis), todas las distancias interplanares

que se midieron (cinco en cada una), corresponden a la de nanopartículas de PbS, excepto en el patrón de difracción de la **Figura 42b**, el cual revela una distancia que sólo pertenece a los dicalcógenos de plomo, su familia de planos es la {202}, todas las distancias interplanares provienen de patrones de difracción de anillos. Lo cual indica que los dicalcógenos se encuentran presentes a tiempos cortos, aunque escasos y como nanopartículas.

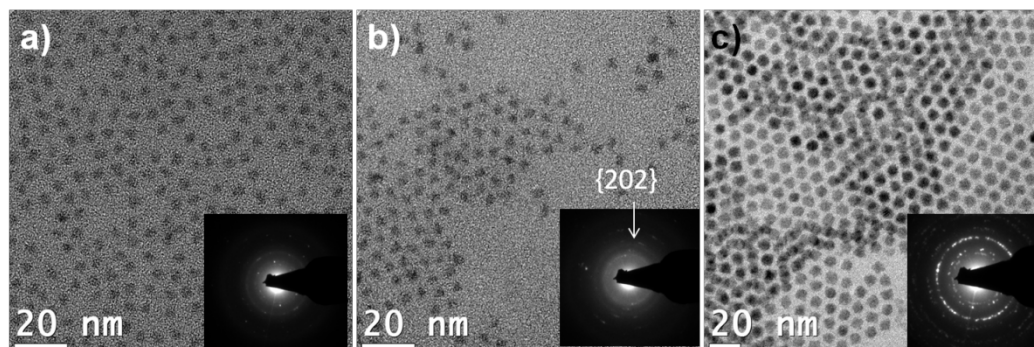


Figura 42. Imágenes de TEM con los respectivos patrones de difracción de la síntesis con condiciones mostradas en la Tabla 11 a tiempos cortos de reacción a) 1:45 min, b) 1:30 min y c) 1:30 min

Tabla 11. Condiciones de síntesis de la serie de experimentos de la **Figura 42**

Figura 29	Se/(Se+S)	S/(Se+S)	$\frac{mmol Pb}{mmol E}$	Temp (°C)
a)	0.5	0.5	1/1	150
b)	0.75	0.25	1/1	150
c)	0.75	0.25	2/1	150

Adicionalmente, en la síntesis con relaciones molares Pb/E=2/1.5, Se/(Se+S)=0.25 y S/(Se+S)=0.75, temperatura de 150°C y tiempo de 1:30 minutos, se pudo observar una nanoestructura (ver **Figura 43c** y **Figura 43d**) que evidencia la presencia de los patrones de puntos, el cual no es ciertamente un monocristal pero sí una nanoestructura 2D ovalada, con un diámetro mayor de 57 nm (**Figura 43c**). Además, puede medirse en la imagen de TEM de alta

resolución y con acercamiento (**Figura 43d**), una distancia interplanar de 2.91 Å correspondiente a la familia de planos {112} de los dicalcógenos de plomo PbSeS y PbSe₂.

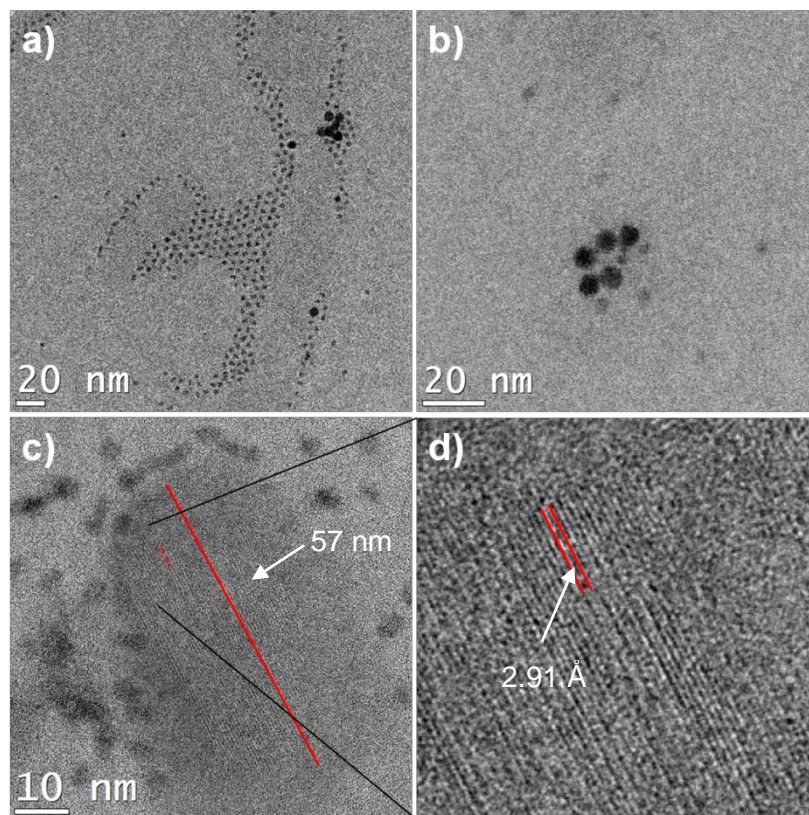


Figura 43. Imágenes de TEM de la síntesis con relaciones molares Pb/E = 2/1.5, Se/(Se+S)=0.25 y S/(Se+S)=0.75 a 150°C, tiempo de crecimiento de 1:30 min.

Esta misma síntesis a 4 min de tiempo de reacción muestra, en la imagen de TEM (**Figura 44a**), nanopartículas pequeñas con un tamaño promedio de 4.51 nm, nanopartículas medianas con un tamaño promedio de 7.9 nm y una nanopartícula más grande con un tamaño de 23 nm. En la **Figura 44b** se muestra un patrón de difracción obtenido de esta síntesis y que corresponde al dicalcógeno de plomo PbSe₂, cabe mencionar que las distancias interplanares 3.81 Å {111}, 3.29 Å {200} y 2.67 Å {211} sólo pertenecen a los dicalcógenos de plomo.

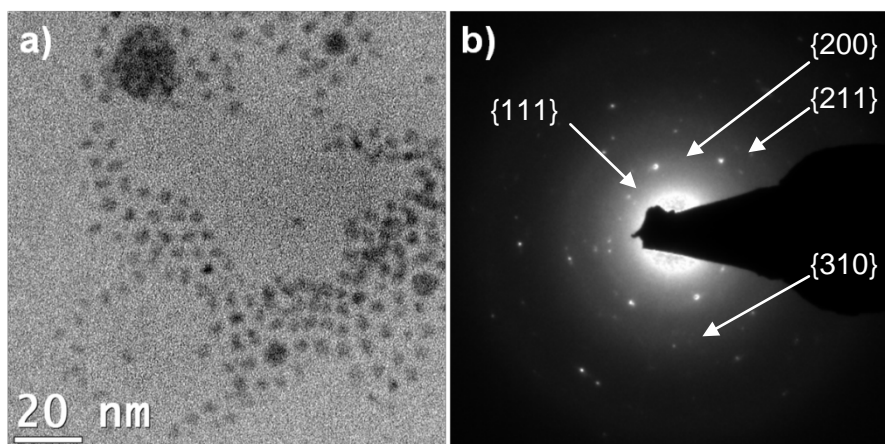


Figura 44. Imagen de TEM de la síntesis con relaciones molares $Pb/E = 2/1.5$, $Se/(Se+S)=0.25$ y $S/(Se+S)=0.75$ a $150^{\circ}C$, tiempos de crecimiento de 4 min.

Finalmente se presentan las imágenes de la síntesis a 12 minutos de tiempo de reacción (**Figura 45a** y **Figura 45b**), en donde no hay cambios marcados en cuanto a morfología; se pueden observar nanopartículas pequeñas y medianas con tamaños promedio de 4.39 nm y 7.98 nm, los cuales son similares a la síntesis de 4 min. El patrón SAED de la **Figura 45c** corresponde a nanopartículas de PbS, otros patrones de difracción tomados de esta síntesis corresponden también a nanopartículas de PbS.

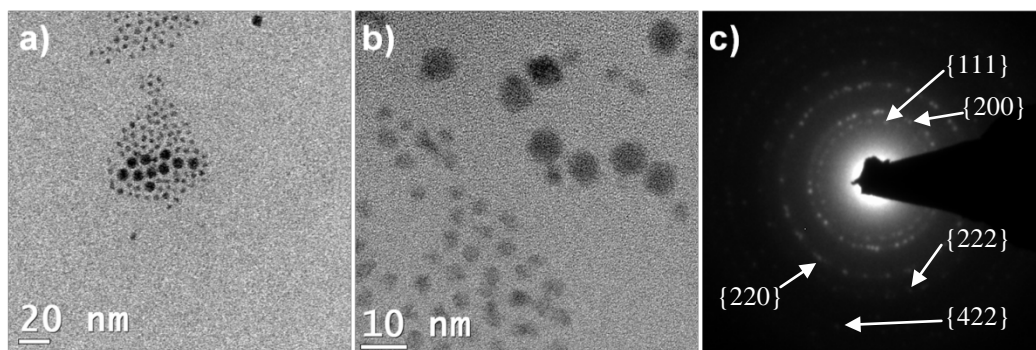


Figura 45. Imagen de TEM de la síntesis con relaciones molares $Pb/E = 2/1.5$, $Se/(Se+S)=0.25$ y $S/(Se+S)=0.75$ a $150^{\circ}C$, tiempos de crecimiento de 12 min.

El uso de los diferentes precursores del calcógeno impacta directamente con las especies que se formarán como producto y esto tiene mucha relación con lo ya mencionado anteriormente acerca de la reactividad al utilizar precursores de

selenio y azufre químicamente similares o diferentes. En el caso del uso de TMS y TMSSe como precursores de azufre y selenio, las predicciones de obtener una aleación con cantidades conocidas de Pb, Se y S coincidieron muy bien con los resultados obtenidos, bajo condiciones estequiométricas del precursor de plomo adicionado.

Caso muy diferente a lo ocurrido cuando se utilizó TMS y TOP-Se como precursores de azufre y selenio, en los cuales se tuvo un bajo control de especies deseadas bajo diferentes condiciones de reacción, como relaciones molares Pb/E, fracciones molares de Se y S, y tiempos de reacción; contrariamente a lo reportado por *Ma y col. [17]* en donde los autores utilizando estos mismos precursores, adicionalmente con la DFF obtienen una aleación del ternario con condiciones de síntesis parecidas, en tal caso el uso de la DFF promueve la formación del monómero de Pb-Se más eficiente y eficazmente, ya que las sustancias reactivas e intermediarios presentes en la síntesis interactúan mejor unas con otras al haber mayor cantidad de fosfinas secundarias presentes en el medio de reacción, por lo que de esta manera la diferencia de competitividad entre las velocidades de reacción de los precursores sería menor, formándose monómeros de S-Pb-Se con composiciones más predictivas; en el presente trabajo no se adicionó DFF a la síntesis; aunque lo importante en estas síntesis fue el hallazgo de dicalcógenos de plomo, todavía no reportados bajo condiciones de síntesis similares en otros trabajos de investigación. En cada una de las síntesis con condiciones diferentes de reacción se encontró como parámetro común la existencia del monocalcógeno de plomo PbS a todos los tiempos de reacción y dicalcógenos de plomo que contienen selenio, como lo son el PbSeS y el PbSe₂, las especies no encontradas mediante los patrones de difracción son el monocalcógeno de plomo PbSe y el dicalcógeno de plomo PbS₂, resultados que apoyan el análisis por UV-Vis-NIR que bajo estas condiciones no se obtuvo la especie de PbSe como producto de síntesis. Entonces, cuando utilizamos TOP-Se como precursor de selenio y TMS como precursor de azufre, encontramos que el TMS

sigue tanto el mecanismo de reacción que produce al único monocalcógeno de plomo encontrado (con estructura tipo *sal de roca*, grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y parámetro de red $a=5.931$), es decir el PbS; y también el mecanismo de reacción que produce el dicalcógeno de plomo ternario PbSeS, mientras que en el caso del TOP-Se el mecanismo que sigue es el que produce los dicalcógenos de plomo PbSeS y el PbSe₂ (con estructura *tetragonal centrada en el cuerpo*, grupo espacial $I\bar{4}2d$, parámetros de red $a=6.27$ y $c=7.57$ para el PbSeS y estructura *tetragonal*, grupo espacial P, parámetros de red $a=6.345$ y $c=7.685$ para el PbSe₂). Dada la alta reactividad del TMS en comparación con el TOP-Se, el TMS produce casi inmediatamente las nanopartículas de PbS, posteriormente transcurrido un breve tiempo y posiblemente en reacciones paralelas, el TOP-Se empieza a reaccionar para formar PbSe₂; paralelamente el TOP-Se conjuntamente con el TMS aun no reaccionado hasta ese momento, ambos precursores de los calcógenos, participan en la formación del ternario PbSeS.

3.3.4 Sumario

La formación de especies ternarias de Pb, Se y S fueron obtenidas exitosamente al utilizar como precursor de selenio tanto el TMSSe como el TOP-Se. El uso de TMSSe y TMS como precursores de selenio y azufre, respectivamente, bajo condiciones estequiométricas de Pb/E, Se/(Se+S) y S/(Se+S) forma una aleación de monocalcógeno de plomo PbSe_{0.5}S_{0.5}, cuya estructura es tipo *sal de roca*, misma estructura de los monocalcógenos de plomo; su morfología no fue la esperada, ya que presentaba coalescencia y por consecuencia no se pudo observar alguna señal óptica. En el caso del uso de TOP-Se y TMS como precursores de selenio y azufre, respectivamente; en condiciones diferentes de síntesis como lo son relaciones molares Pb/E, Se/(Se+S), S/(Se+S) y tiempo de reacción, se observaron tres especies como productos, las cuales fueron el monocalcógeno de plomo PbS (presente siempre en todas las síntesis y en todos los tiempos); y los dicalcógenos de

plomo binario PbSe_2 y ternario PbSeS , cuyas estructuras son *tetragonal* y *tetragonal centrada en el cuerpo*, respectivamente. La participación del TMS es la de formar nanopartículas de PbS y nanoestructuras del ternario PbSeS , mientras que el TOP-Se participa en la formación de nanoestructuras binarias de PbSe_2 y ternarias de PbSeS , con las estructuras cristalinas *tetragonal* y *tetragonal centrada en el cuerpo*, respectivamente. Un control de la síntesis para formar cierta especie en particular no se pudo lograr, ya que se forman las especies mencionadas desde tiempos cortos de reacción, además que los dicalcógenos de plomo, al inicio del presente estudio, no estaban contemplados como una de las posibles especies a obtener, ya que no hay, hasta el momento, referencias en la literatura que mencionen la formación de dicalcógenos de plomo en síntesis coloidales por inyección rápida. El hallazgo de estas especies fue sorprendente y posteriormente de mucho interés para nuestro grupo de investigación. La caracterización óptica llevada a cabo para la síntesis con TOP-Se, como fuente de selenio, evidencia la presencia de dos diferentes especies, por presentar dos picos característicos de absorción, la cual puede ser atribuida (aunado con la caracterización por TEM) al monocalcógeno PbS y cualquiera de los dicalcógenos PbSe_2 y PbSeS para esta síntesis en particular; las longitudes de onda se encontraron en un rango entre 1090 y 1220 nm aproximadamente.

3.4 Películas delgadas de nanopartículas

Se caracterizaron películas realizadas por la técnica de drop-casting y dip-coating para determinar la técnica por la cual se forman películas más homogéneas; sin modificaciones relevantes a sus propiedades ópticas; y que presenten mejores propiedades eléctricas.

3.4.1 Películas de nanopartículas por drop-casting

3.4.1.1 Topografía

Se llevaron a cabo experimentos mediante la técnica de drop-casting, en la cual se agregó 1 gota de etanoditiol/acetoniitrilo 0.1 M a la película de nanopartículas en hexano, la película formada presentaba agrietamientos a simple vista y mediante SEM se pudo apreciar más a detalle lo anterior. La **Figura 46** muestra imágenes de SEM de la película de nanopartículas del sistema ternario Pb, Se y S (para las condiciones de síntesis ver la sección de metodología) a 12 min de tiempo de reacción. La **Figura 46a** muestra la discontinuidad de la película debido al agrietamiento de la misma, la cual es una gran desventaja en la etapa de medición de las propiedades eléctricas; en algunas zonas se puede apreciar material con morfología homogénea **Figura 46b**, mientras que en otras zonas analizadas se pueden apreciar macroporos entre 0.3 μm y 1.6 μm (ver **Figura 46c** y **Figura 46d**); así como material en forma de flor, monocristales entre 100 nm y 300 nm posiblemente de dicalcógenos de plomo y aglomerados de estos mismos (**Figura 46c** y **Figura 46d**). El agrietamiento y la porosidad de la película posiblemente se debieron a la rápida evaporación del hexano y al rápido intercambio de los agentes estabilizantes de las nanopartículas (oleato de plomo por etanoditiol), lo anterior al agregarle a la película de nanopartículas en hexano, una cantidad relativamente grande de etanoditiol.

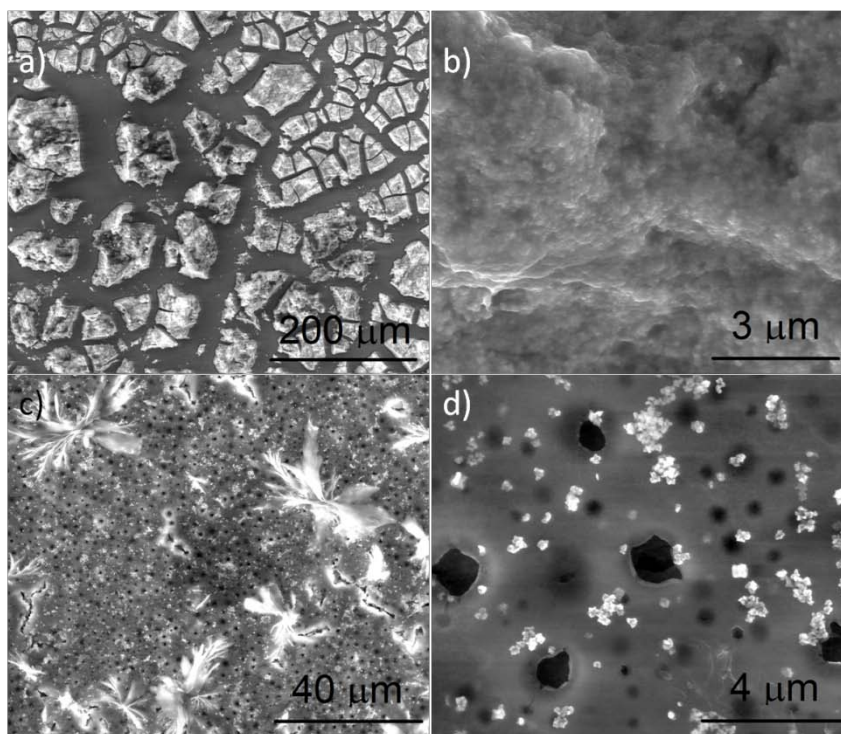


Figura 46. Imágenes de SEM de películas de nanopartículas del sistema ternario Pb, Se y S a 12 min de tiempo de crecimiento, agregando una gota de etanoditiol/acetonitrilo 0.1 M a la película de nanopartículas en hexano.

Debido a las desventajas anteriormente mencionadas, se hizo un ligero cambio en la metodología de esta técnica, agregando una gota de etanoditiol al vaso de precipitado que contenía el vidrio con película de nanopartículas en hexano, para mantener un ambiente saturado de etanoditiol (vapor de etanoditiol). La **Figura 47** muestra la topografía de la película del sistema ternario Pb, Se y S a 12 min de tiempo de reacción, en la cual se puede apreciar la formación de grietas (**Figura 47a**), aunque con menos grietas que las mostradas en la **Figura 47**; además en la película sobresale algún material en forma de “agujas” y prismas rectangulares (ver **Figura 47b**, **Figura 47c** y **Figura 47d**). Mediante la técnica de drop-casting no fue posible obtener una película de nanopartículas homogénea con buenas propiedades superficiales.

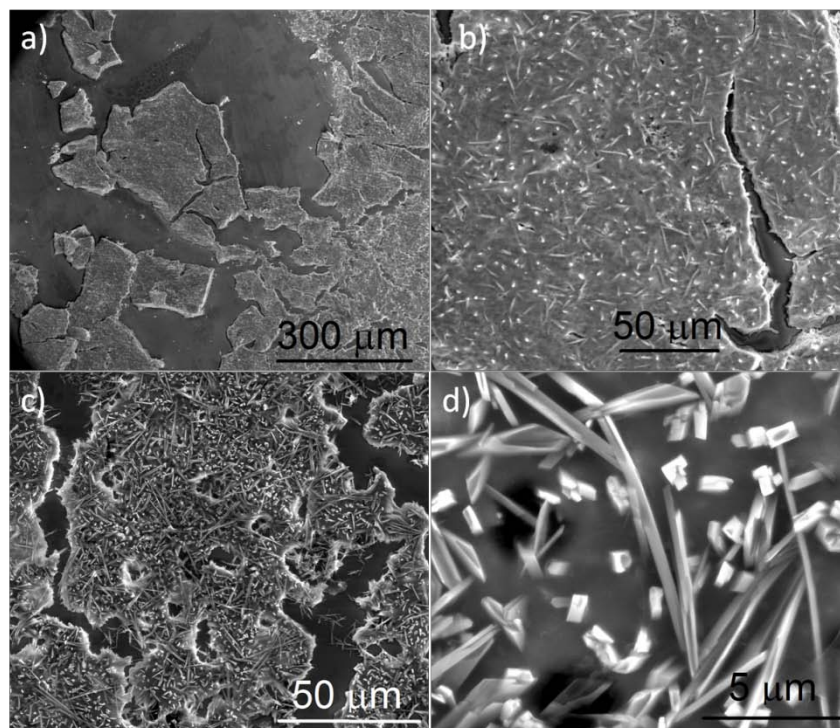


Figura 47. Imágenes de SEM de películas de nanopartículas del sistema ternario Pb, Se y S a 12 min de tiempo de crecimiento, con ambiente de etanoditiol.

3.4.1.2 Propiedades eléctricas de películas de nanopartículas por drop casting.

Una adecuada homogeneidad de las películas es requerida para que el material y los electrodos estén en contacto, y de esta manera poder realizar una medición de las propiedades eléctricas del material (nanopartículas del sistema ternario Pb, Se y S). La fotorespuesta de las películas de nanopartículas para el caso con etanoditiol/acetonitrilo directo en la película de nanopartículas con hexano y el caso en ambiente de etanoditiol se muestran en la **Figura 48a** y **Figura 48b**, respectivamente. La fotorespuesta es la respuesta (medida en corriente) de un material al aplicarle luz en un rango de tiempo determinado, estando en un inicio en oscuridad e indica si el material es fotosensible (sensible a la luz). Tanto en la **Figura 48a** como en la **Figura 48b** se puede apreciar que sí existe una respuesta eléctrica del material en presencia de luz,

más pobre en la **Figura 48b** que en la **Figura 48a**, debido quizá a la poca homogeneidad de la película, causada por el agrietamiento de la misma.

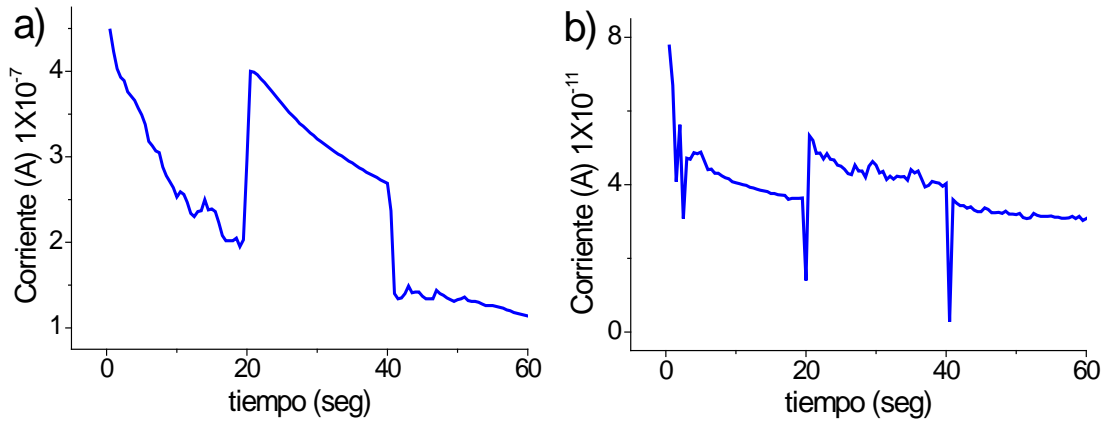


Figura 48. Gráficas de fotorespuesta de las películas de nanopartículas a) caso ambiente de etanoditiol b) caso con etanoditiol/acetoniitrilo directo en la película de nanopartículas con hexano.

Otra gráfica que nos brinda información de las propiedades eléctricas de la película de nanopartículas, es la Curva I-V, ya que con esta se puede calcular la conductividad del material. La Curva I-V genera una gráfica lo más parecido a una línea recta con pendiente positiva que cruza en el origen, cuya pendiente es el inverso de la resistencia. La **Figura 49a** no muestra una línea recta, aunque sí una curva con pendiente positiva, cálculos de conductividad con esta curva no se pueden determinar de manera confiable, ya que por su forma la pendiente va cambiando a través de la curva. Por otro lado, la gráfica de la **Figura 49b** no presenta un comportamiento lineal ni parece tampoco una curva con pendiente positiva. Nuevamente, la calidad de la película es de gran importancia para obtener buenos resultados en las propiedades eléctricas de la película y por consiguiente buenos resultados en la eficiencia del dispositivo fotovoltaico, lo cual no se pudo obtener por esta técnica de fabricación de películas delgadas.

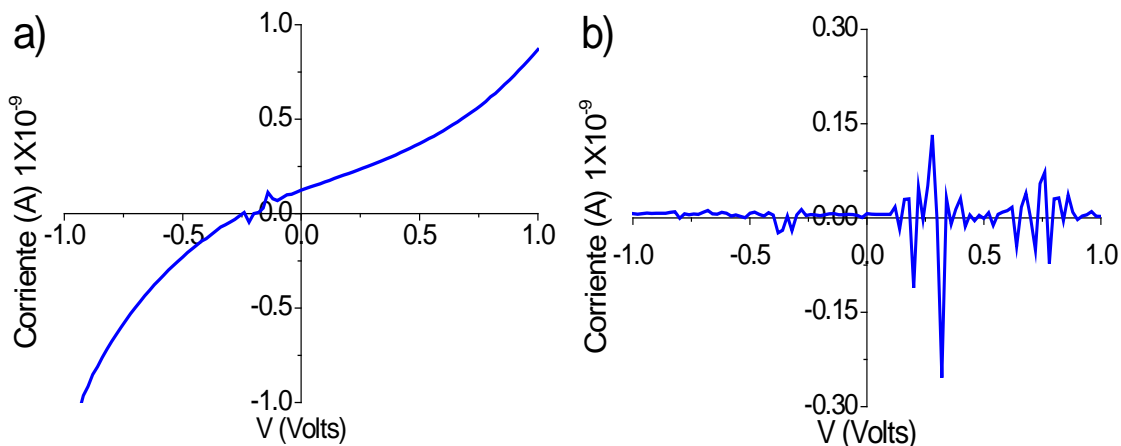


Figura 49. Curvas I-V de las películas de nanopartículas a) caso con etanoditiol/acetoniitrilo directo en la película de nanopartículas b) caso ambiente de etanoditiol.

3.4.1.3 Propiedades ópticas de películas de nanopartículas por drop casting.

Se realizó un análisis por espectroscopia UV-Vis-NIR a las películas de nanopartículas del sistema ternario Pb, Se y S para determinar la longitud de onda a la cual absorben, es decir, el pico generado por el primer excitón de Bohr. Para el caso con etanoditiol/acetoniitrilo directo en la película de nanopartículas, el pico de absorción para el primer excitón de Bohr se encuentra en 1134 nm, y para el caso con ambiente de etanoditiol se encuentra en 1182 nm (**Figura 50a** y **Figura 50b**, respectivamente). Los picos de absorción de las nanopartículas en solución son de 1089 nm y 1222 nm, respectivamente (**Figura 50a** y **Figura 50b**); lo cual nos indica que mediante la técnica por drop-casting las películas de nanopartículas siguen conservando muy bien sus propiedades ópticas con una diferencia menor de 100 nm entre las nanopartículas en solución y las nanopartículas formando las películas delgadas.

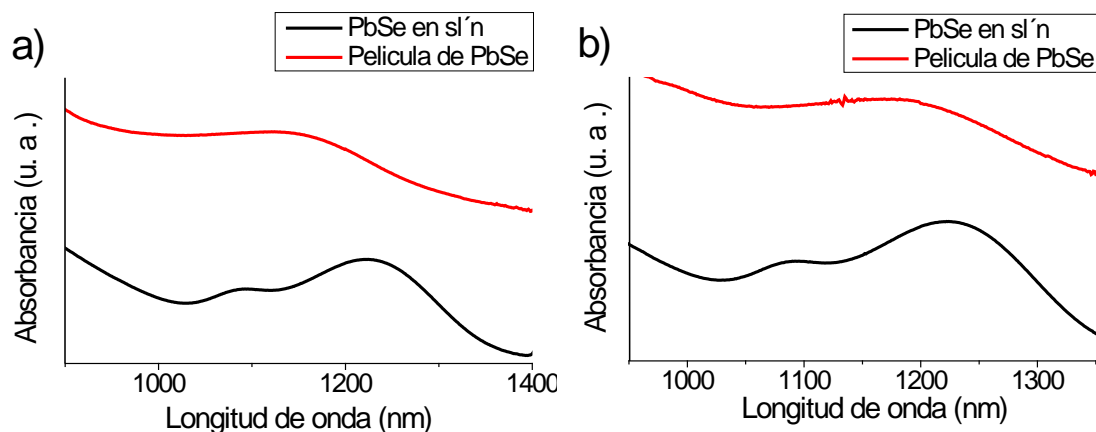


Figura 50. Espectros de UV-Vis-NIR de películas de nanopartículas ternarias Pb, Se y S a 12 min de tiempo de reacción a) caso con etanoditiol/acetonitrilo directo en la película de nanopartículas b) caso ambiente de etanoditiol.

Evidentes desventajas se observaron en la técnica de drop-casting en cuanto a homogeneidad de la superficie y continuidad de las películas, por consiguiente, también las propiedades eléctricas de estas películas de nanopartículas no fueron las deseables para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos; lo que pudiera ser rescatable para esta técnica es que sus propiedades ópticas no cambiaron mucho en comparación con las propiedades de las nanopartículas en solución, aunque para los fines de la aplicación (dispositivo fotovoltaico) es de suma importancia obtener buenas propiedades eléctricas de la película.

3.4.2 Películas de nanopartículas por dip-coating

3.4.1.2 Topografía

Debido a que la técnica de drop-casting no condujo a resultados favorables, se decidió realizar las películas de nanopartículas por la técnica de dip-coating, esta vez utilizando nanopartículas de PbSe con una relación molar Pb/Se = 1/3 a 15 min de tiempo de crecimiento.

Nanopartículas grandes entre 30 y 90 nm se pueden observar en la **Figura 51** y nanopartículas pequeñas alrededor de 7 nm de tamaño pueden ser apreciadas

en la **Figura 51b**, la homogeneidad de la película es notoria en comparación con la técnica de drop-casting, cabe señalar que en algunas zonas existe agrietamiento, aunque este es mínimo.

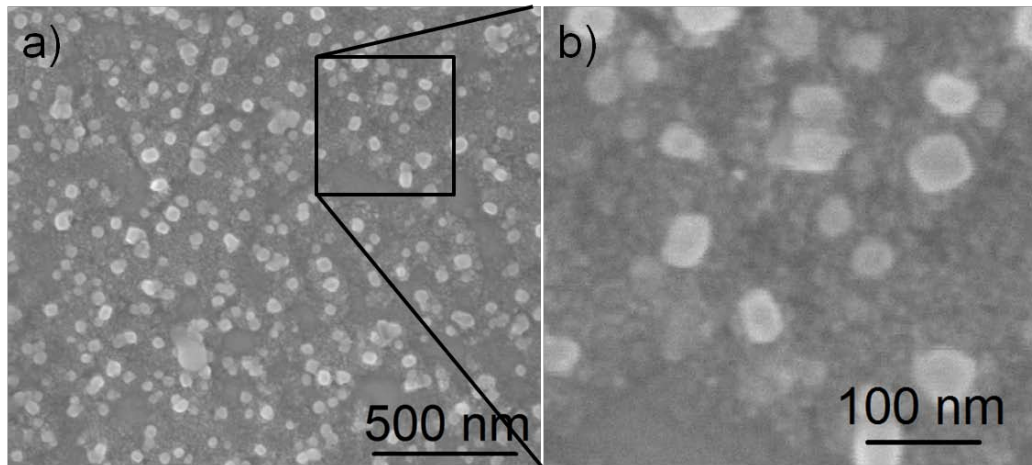


Figura 51. a) Imagen de SEM de una película de nanopartículas de PbSe a 15 min de tiempo de reacción con 10 ciclos de inmersión y b) acercamiento del recuadro mostrado en la imagen del inciso a).

En la **Figura 52** se muestran imágenes de SEM de una película de las mismas nanopartículas de PbSe con 15 ciclos de inmersión, en la que se puede apreciar que la película es bastante homogénea, sólo en pocas zonas se observaron agrietamientos (ver **Figura 52a**). Este fenómeno de agrietamiento para multicapas, surge por la recurrente reducción del volumen y la adhesión al sustrato subyacente, lo que crea tensiones laterales dentro del proceso de evaporación, por lo que las tensiones son relajadas a través de la formación de grietas [20]. El espesor aproximado de la película es de 140 nm (ver **Figura 52b**), el cual concuerda muy bien al compararse con el espesor teórico de 125 nm obtenido multiplicando los ciclos de inmersión realizados por el tamaño de nanopartícula (8.3 nm).

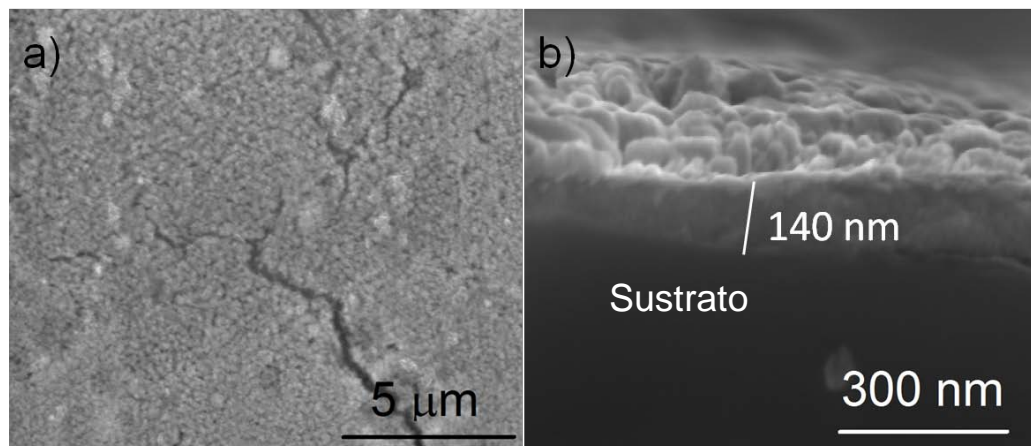


Figura 52. a) Imagen de SEM de la superficie de una película de nanopartículas de PbSe a 15 min de tiempo de reacción con 15 ciclos de inmersión y b) imagen de SEM de la sección transversal de la misma película.

3.4.2.2 Propiedades eléctricas de películas de nanopartículas por dip-coating.

Ya que las películas de nanopartículas de PbSe realizadas mediante la técnica dip-coating son mucho más homogéneas que las realizadas por drop-casting (utilizando los mismos solventes y agente ligante sustitutivo del oleato de plomo), se espera tener mejores resultados en cuanto a sus propiedades eléctricas, como se muestra en la **Figura 53**. La curva I-V es una línea recta con pendiente positiva que pasa por el origen, con la cual al calcular su pendiente $m=1/R=5.638 \Omega^{-1}$ y medir el espesor de la película (140 nm) se calcula su conductividad eléctrica (de la **Figura 53a**) dando como resultado $\sigma=2 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, el cual es comparable con otros trabajos de investigación como el de *Luther y col.* [21], que reportan la conductividad de películas de nanopartículas de PbSe $\sigma=5 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ por dip-coating y spin-coating, después de someterlo a tratamiento con etanoditiol; otro trabajo de investigación llevado a cabo por *Talapin y Murray* [22] reporta una conductividad menor de películas de nanopartículas de PbSe $\sigma=3 \times 10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, sin embargo en este trabajo las nanopartículas de PbSe no fueron sometidas al tratamiento de remoción y reemplazo de su agente estabilizador por el etanoditiol. En la **Figura 53b** se puede apreciar claramente la fotosensibilidad

de la película, al aplicarle un voltaje de 10V estando en oscuridad durante 20 seg la corriente se mantiene más o menos constante en un valor, en el tiempo de 20 seg la película es iluminada y un ascenso en la corriente es evidente, manteniéndose este valor constante durante los siguientes 20 seg, después de esto la película deja de estar iluminada y la corriente cae, permaneciendo con un valor bajo en el siguiente periodo de tiempo.

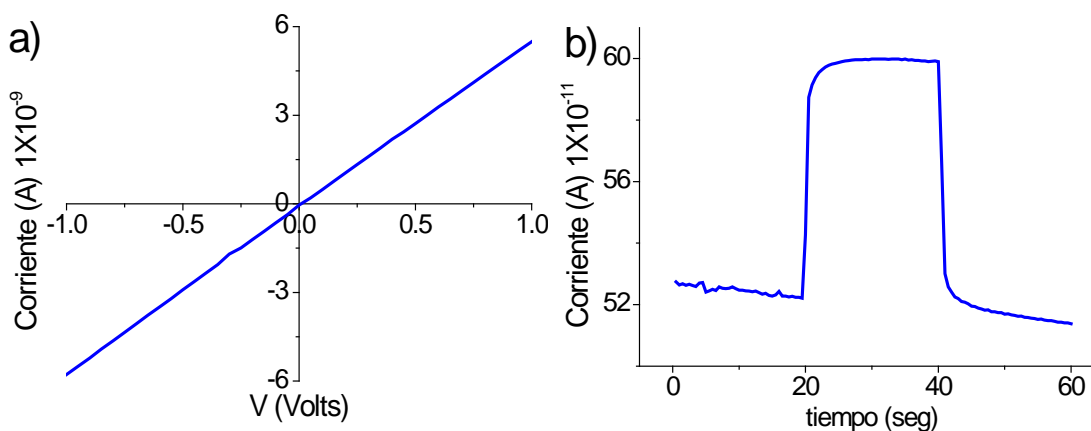


Figura 53. a) Curva I-V de una película de nanopartículas de PbSe a 15 min de tiempo de crecimiento con 15 ciclos de inmersión b) gráfica de fotorespuesta con 10V de voltaje aplicado de la misma película de nanopartículas.

3.4.2.3 Propiedades ópticas de películas de nanopartículas por dip-coating.

Para conocer las propiedades ópticas de las películas de nanopartículas de PbSe a 15 min de tiempo de crecimiento, con 15 ciclos de inmersión, se realizó un análisis por UV-Vis-NIR. El pico del primer excitón de Bohr para estas películas se observó en 1801 nm (**Figura 54**), el cual tuvo un corrimiento hacia el rojo, en comparación con las nanopartículas en solución de la misma síntesis, las cuales mostraron este primer pico de excitón de Bohr en 1616 nm (**Figura 54**). Los resultados de las propiedades ópticas de las películas de nanopartículas no se desvían mucho de los resultados para las nanopartículas en solución utilizando la técnica de dip-coating, con una diferencia aproximada de 200 nm.

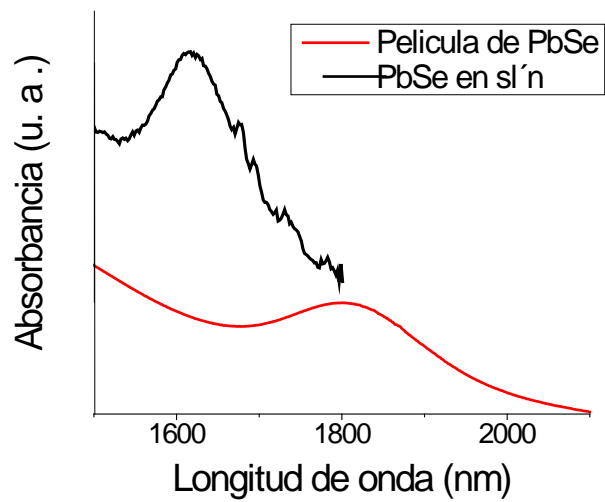


Figura 54. Espectro de UV-Vis-NIR de una película de nanopartículas de PbSe a 15 min de tiempo de crecimiento con 15 ciclos de inmersión.

La técnica dip-coating sobresale con respecto a la drop-casting en cuanto a homogeneidad de la película, y a propiedades eléctricas, se refiere (utilizando los mismos solventes y agente ligante sustitutivo del oleato de plomo); ya que con la técnica drop-casting se forman agrietamientos muy marcados, lo que genera que la película sea discontinua y por consecuencia sus propiedades eléctricas estén disminuidas. Una gran diferencia que existe en ambos procesos en la formación de las películas, es que por drop-casting el espesor de película se define en un solo paso, y el intercambio de agente protector y la evaporación de solventes ocurre también en un solo paso, generando el agrietamiento de la película, esto debido a la gran cantidad de material que se deposita en el sustrato, y que posteriormente, en la etapa de secado, se forma una película gruesa [23]; la cual, al disminuir drásticamente su volumen por la pérdida de los solventes el material que queda en la película (las nanopartículas), se separa en pequeñas islas formándose así el agrietamiento. Mientras que por la técnica dip-coating el espesor de la película se determina por los ciclos de la misma, y el tamaño de nanopartícula. Por lo que la película se va formando capa por capa, lo que permite que el intercambio de agente protector y

evaporación de solventes se lleven a cabo más eficientemente, es decir los procesos de intercambio de agente protector y evaporación de solventes son la suma de estos procesos, ciclo tras ciclo; muy diferente a lo que ocurre en estos mismos procesos por drop-casting que al realizarlo en un solo paso genera un resultado drástico.

3.4.3 Sumario

Se realizaron películas de nanopartículas de calcógenos de plomo por las técnicas drop-casting y dip-coating y se compararon para determinar la mejor técnica para la posterior aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Por la técnica drop-casting se formaron grietas, lo que generó una película discontinua de nanopartículas del sistema ternario Pb, Se y S, no permitiendo poder medir adecuadamente sus propiedades eléctricas, y por consecuencia no resultó ser útil para la aplicación posterior en películas de nanopartículas; aunque las propiedades ópticas de las películas no cambiaron considerablemente en comparación con las nanopartículas en solución. Resultados muy diferentes se obtuvieron por la técnica dip-coating, que al llevar a cabo la caracterización topográfica se formó una película bastante homogénea, por lo que se pudieron medir sus propiedades eléctricas y así poder determinar su conductividad para nanopartículas de PbSe con tamaños de partícula de 8.3 nm; no hubo un cambio muy significativo de las propiedades ópticas entre las películas de nanopartículas de PbSe y las nanopartículas en solución, por lo que la técnica dip-coating mostró mejores resultados que la drop-casting para la fabricación de las películas de nanopartículas para posteriores aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos.

3.5 Dispositivos fotovoltaicos

Se sintetizaron nanopartículas de sistemas binario y ternario de calcógenos de plomo, se caracterizaron por TEM para determinar su tamaño, morfología y estructura cristalina, también se midieron sus propiedades ópticas que dependen del tamaño de nanopartícula; posteriormente se fabricaron películas delgadas a partir de estas nanopartículas por dos técnicas drop-casting y dip-coating y se caracterizaron por SEM para determinar la uniformidad de la película y espesor de la misma, así como también se midieron sus propiedades ópticas y eléctricas. La técnica para la realización de películas delgadas que arrojó mejores resultados fue la de dip-coating.

En la presente sección se llevó a cabo la aplicación de las nanopartículas de calcógenos de plomo en dispositivos fotovoltaicos usando la técnica dip-coating para la realización de las películas delgadas y se midieron sus propiedades ópticas y eléctricas, así como también se obtuvieron sus eficiencias para los sistemas binario (PbSe) y ternario (PbSeS).

3.5.1 Dispositivo fotovoltaico con nanopartículas de PbSe

3.5.1.1 Propiedades eléctricas

La configuración de los materiales en el dispositivo fotovoltaico es de suma importancia para el desempeño del mismo y este está conformado por vidrio conductor (película conductora de óxido de estaño dopado con flúor sobre vidrio), una capa de película delgada de CdS realizada por baño químico durante 20 min, película delgada de nanopartículas de PbSe con 15 min de tiempo de crecimiento con 50 ciclos de inmersión, una capa de pintura de carbón y una capa de pintura de plata como electrodo (ver **Figura 14** de la sección 2.8).

En la **Figura 55** se muestra una curva típica de diodo en oscuridad, esto es debido a que al aplicarle voltaje al dispositivo fotovoltaico en oscuridad tiene características eléctricas similares a un diodo, por tal motivo, al tener esta curva aseguramos que existe contacto $p-n$ entre la capa de CdS y la película de nanopartículas de PbSe. Al aplicarle luz (con filtro solar AM1.5) un cambio en la curva (desplazamiento de la curva hacia el cuadrante IV) se presenta cuando el dispositivo fotovoltaico genera energía (ver **Figura 55**). Para que una celda solar se comporte como generador, el voltaje de unión debe ser positivo y la corriente negativa (en tal caso, la corriente fluye desde el lado negativo del voltaje (V) hacia el lado positivo, como en una batería). Por lo que de esta manera la energía se entrega desde la unión hacia el circuito externo. Adicionalmente, cuando un fotón es absorbido por el material cerca de la interface uno o más excitones son fotogenerados y simultáneamente separados en direcciones opuestas formándose electrones en un lado de la interface y huecos en el otro, con el campo eléctrico formado a partir de la heterounión se creará una corriente que finalmente con los electrodos se cerrará el circuito y observará el efecto fotovoltaico. El hecho que los portadores de carga sean fotogenerados en una región estrecha cerca de la interface, conduce a un alto gradiente de concentración del portador fotoinducido y aunado a la separación espacial de los dos tipos de portadores a través de la interface constituye una fuerza fotovoltaica poderosa [24]. De la curva I-V en iluminación (**Figura 55**) se pueden obtener los valores de $V_{OC}=0.53$ V, $I_{SC}=7.33$ μ A, $V_M=0.29$ V y $I_M=4.12$ μ A, posteriormente se calcula el $FF=0.306$ y; con el área y la $P_{ilum}=1000$ W/m² se calcula el %Eficiencia=0.03, la densidad de corriente se obtiene dividiendo la I_{SC} entre el área $J_{SC}=0.16$ mA/cm². Para estandarizar se muestra la curva J-V (densidad de corriente-voltaje) (ver **Figura 56**).

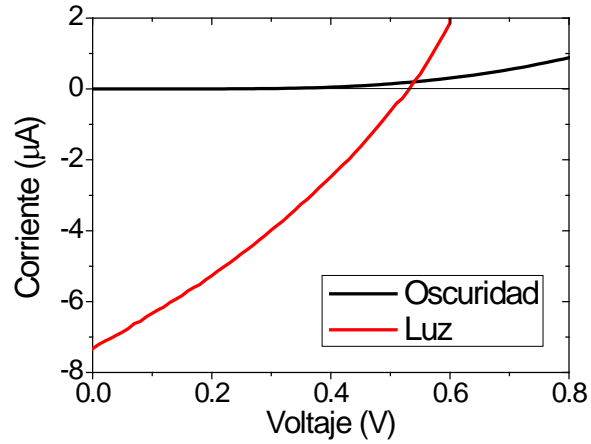


Figura 55. Curva I-V del dispositivo fotovoltaico del sistema PbSe con 15 min de tiempo de crecimiento.

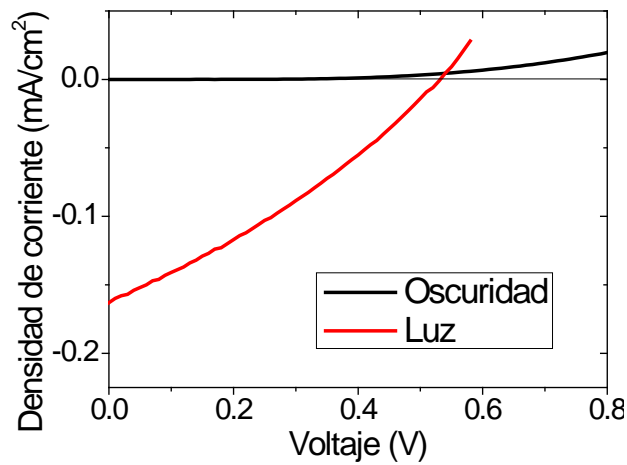


Figura 56. Curva J-V en la luz del dispositivo fotovoltaico del sistema PbSe con 15 min de tiempo de crecimiento.

3.5.2 Dispositivo fotovoltaico con nanopartículas del sistema ternario Pb, Se y S

3.5.2.1 Propiedades eléctricas

En la **Figura 57** podemos ver las curvas I-V en la oscuridad y en la luz para el sistema ternario PbSeS a 1:30 min de tiempo de reacción. La curva I-V en la

oscuridad es una curva similar a la de un diodo (**Figura 57**), lo cual nos indica la presencia de la unión $p-n$ entre la película de CdS y la película de nanopartículas del sistema ternario PbSeS. Al iluminar el dispositivo fotovoltaico la curva se desplaza verticalmente hacia abajo como se muestra en la **Figura 57**, debido a la generación de energía del mismo ya que una celda solar al comportarse como generador, el voltaje de unión debe ser positivo y la corriente negativa (en tal caso, la corriente fluye desde el lado negativo del voltaje (V) hacia el lado positivo). Por lo que de esta manera la energía se entrega desde la unión hacia el circuito externo. De la curva I-V en iluminación (**Figura 57**) se obtienen los valores de $V_{OC}=0.61$ V, $I_{SC}=0.15$ mA, $V_M=0.28$ V y $I_M=74.6$ μ A, posteriormente se calcula el $FF=0.226$ y; con el área y la $P_{ilum}=1000$ W/m² se calcula el %*Eficiencia*=0.9, la densidad de corriente se obtiene dividiendo la I_{SC} entre el área $J_{SC}=6.44$ mA/cm². Para estandarizar se muestra la curva J-V (ver **Figura 58**).

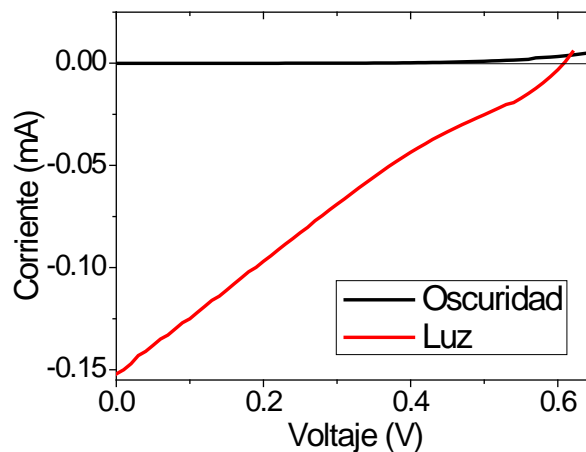


Figura 57. Curvas I-V del dispositivo fotovoltaico del sistema ternario Pb, Se y S con 1:30 min de tiempo de reacción a) en la oscuridad y b) en la luz.

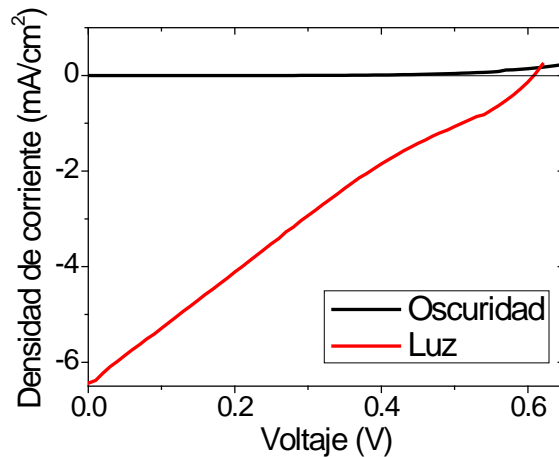


Figura 58. Curva J-V en la luz del dispositivo fotovoltaico del sistema ternario Pb, Se y S con 1:30 min de tiempo de reacción.

Una gran diferencia se notó entre el dispositivo fotovoltaico realizado con las películas de nanopartículas del sistema PbSe con 15 min de tiempo de crecimiento y el realizado con el sistema ternario PbSeS con 1:30 min de tiempo de reacción en sus propiedades eléctricas, lo cual marcó una gran diferencia en el porcentaje de eficiencia de las mismas. El $V_{OC}=0.53$ V del dispositivo fotovoltaico de nanopartículas de PbSe con 15 min de tiempo de crecimiento tiene un valor bastante bueno en comparación con dispositivos fabricados con películas de nanopartículas de PbSe reportados en la literatura ($V_{OC}=0.239$ V [25], $V_{OC}=0.35$ V [26], $V_{OC}=0.4$ V [27]); el factor de llenado, $FF=0.306$, tiene un valor comparable para dispositivos similares ($FF=0.4$ [25], $FF=0.32$ [28]); una densidad de corriente muy baja $J_{SC}=0.16$ mA/cm², en comparación con otros dispositivos que usan nanopartículas de PbSe ($J_{SC}\sim 24$ mA/cm² [25,28]); y el porcentaje de eficiencia obtenido es bajo, $\%Eficiencia=0.03$, si lo comparamos contra estos dispositivos realizados con nanopartículas de PbSe ($\%Eficiencia=2.1\%$ [25], $\%Eficiencia=0.14\%$ [26], $\%Eficiencia=3\%$ [27]).

Una mejora muy marcada se obtiene al utilizar como material absorbedor de luz al sistema ternario PbSeS con 1:30 min de tiempo de reacción, con un valor de $V_{OC}=0.61$ V, que en comparación con otros trabajos de investigación que

utilizan nanopartículas del sistema ternario, el del presente trabajo es el que presenta el mayor valor reportado ($V_{OC}=0.45$ V [17], $V_{OC}=0.37-0.46$ V para [29], $V_{OC}=0.55-0.57$ V [30]); la densidad de corriente obtenida $J_{SC}=6.44$ mA/cm² se encuentra dentro del rango de trabajos previamente reportados ($J_{SC}=4.3-6.4$ mA/cm² [29], $J_{SC}=2.89$ mA/cm² [30]), y en el caso del trabajo realizado por Ma y col.[17], este último es dos veces mayor que el obtenido en el presente trabajo, $J_{SC}=14.8$ mA/cm² [17]. Por último, la eficiencia alcanzada con este dispositivo fotovoltaico es de 0.9% ($\%Eficiencia=3.3\%$ [17], $\%Eficiencia=1.5\%$ [29], $\%Eficiencia=0.39\%$ [30]), el cual representa un valor comparable a los reportados para dispositivos fotovoltaicos fabricados con sistemas similares, y una eficiencia mucho mayor que la obtenida por el dispositivo fabricado con el sistema binario PbSe; sin embargo, el factor de llenado presenta un valor bajo, $FF=0.226$ (otros trabajos reportan $FF=0.5$ [17], $FF=0.63$ [29], $FF=0.32$ [30]), el cual se podría mejorar en el proceso de la fabricación de la película delgada de nanopartículas, es decir, cambiando las concentraciones de las nanopartículas en hexano o del etanoditiol/acetoniitrilo anhidro, debido a que el agente estabilizante de las nanopartículas y de unión entre las capas (etanoditiol) afecta las propiedades eléctricas, esta sustancia tendría que verse disminuida para mejorar la eficiencia del dispositivo fotovoltaico.

Un aspecto muy importante en cuanto a la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos entre los sistemas binario PbSe y ternario PbSeS presentados en este trabajo es el tiempo de reacción, de 15 min y 1:30 min, respectivamente; lo cual como ya hemos visto en secciones anteriores, a tiempos cortos se forman nanopartículas pequeñas y la absorción de las mismas tiende más hacia el visible en el espectro electromagnético (blue shift), beneficiándose en el aumento de la irradiancia en el espectro de radiación solar. Adicionalmente, al tamaño de nanopartícula del sistema ternario PbSeS, las características del propio material son las que conjuntamente condujeron a un valor bastante bueno en el V_{OC} y el porcentaje de eficiencia, en comparación con el dispositivo fotovoltaico realizado con el sistema PbSe, como se mencionó en el capítulo de

Introducción y Antecedentes, debido a que el mecanismo de fotoconversión es diferente en los diversos tipos de celdas solares, diferentes efectos pueden contribuir al valor del V_{OC} , para el caso de uniones $p-n$ la diferencia de energía potencial eléctrica “propio del sistema” (*band bending o built-in potential*) determina el valor máximo que puede alcanzar el V_{OC} ; en el caso de celdas solares excitónicas, el V_{OC} puede superar este límite (*built-in potential*), ya que el gradiente de energía potencial química es un parámetro muy poderosos y es la fuerza dominante en este tipo de celdas [24]. Dado lo anterior, es posible que parte de la diferencia entre el V_{OC} del sistema de binario y ternario se deba al conjunto de materiales semiconductores que participaron en el sistema ternario, tanto nanopartículas de PbS como nanoestructuras y monocristales de dicalcógenos de plomo ya que la contribución de los diferentes V_{OC} puede mejorar el V_{OC} total de la celda.

La densidad de corriente J_{SC} del sistema ternario también superó el del sistema binario, el hecho de que el dispositivo fotovoltaico basado en el sistema ternario esté constituido por diversos materiales absorbedores de luz, en conjunto, pueden contribuir a una mayor movilidad de los electrones presumiblemente por el reducido o nulo agente estabilizador de las nanoestructuras y monocristales de los dicalcógenos de plomo del sistema ternario, en comparación con el monocalcógeno de plomo, PbSe del sistema binario; ya que los materiales orgánicos, como lo es en este caso al agente estabilizador, reducen la movilidad de los portadores. Adicionalmente en la expresión cinética de densidad de corriente [24], este es directamente proporcional a la movilidad del electrón.

El factor de llenado depende de la habilidad que tienen las cargas para alcanzar los electrodos cuando las fuerzas impulsoras para la separación de los portadores es reducido por la polarización externa. Generalmente las resistencias derivativas son parámetros importantes en el decremento del factor de llenado, tales resistencias pueden incluir 1) la fuga de corriente por la

superficie de los bordes de la celda 2) fronteras de grano, 3) caminos de difusión a lo largo de dislocaciones etc., las cuales son resistencias en paralelo; o resistencias en serie que incluyen 1) la resistencia de los electrodos con el semiconductor 2) la resistencia de las capas de la película del semiconductor, etc. Es posible que las fronteras entre las diferentes nanoestructuras y monocristales aumenten la resistencia de la celda, aunado a la resistencia causada por las capas un tanto no homogéneas derivado de las nanopartículas, nanoestructuras y monocristales anclados a cada capa de película, todo lo anterior conduce a un factor de llenado bajo en el sistema ternario.

3.5.3 Sumario

Se fabricaron dispositivos fotovoltaicos usando como material absorbedor de luz los sistemas binario PbSe y ternario PbSeS, a 15 min y 1:30 min de tiempo de reacción, respectivamente. Valores muy buenos de V_{OC} se obtuvieron en los dos sistemas, binario y ternario, al compararlos con otros sistemas que utilizan el mismo material absorbedor de luz, siendo el más alto el del sistema ternario con un $V_{OC}=0.61$ V. El porcentaje de eficiencia del sistema PbSe fue muy bajo, pero el ternario obtuvo un valor comparable a los valores reportados para dispositivos similares ($\%Eficiencia=0.9\%$). El factor de llenado para el sistema ternario no fue muy bueno, por lo que el porcentaje de eficiencia se vio afectado negativamente, al mejorar el factor de llenado mejoraría considerablemente la eficiencia del dispositivo fotovoltaico y esto se lograría al tener un mayor control en la síntesis del sistema ternario para producir el material absorbedor con mayor pureza, esto a la vez ayudaría a una mayor homogeneidad en la película, lo que impactaría directamente en la mejora de las propiedades eléctricas. Por lo anteriormente mencionado, el dispositivo que dio mejores resultados fue el que utilizó al sistema ternario a bajo tiempo de reacción como material absorbedor de luz.

3.6 Referencias

1. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Number Card 06-0356.
2. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Number Card 44-0872.
3. Garcia-Gutierrez D. F., Síntesis y caracterización de nanopartículas semiconductoras de PbTe, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, **2012**.
4. Steckel J. S., Yen B. K. H., Oertel D. C., and Bawendi M. G., On the Mechanism of Lead Chalcogenide Nanocrystal Formation, *J. AM. CHEM. SOC.* **2006**, 128, 13032-13033.
5. Evans Ch. M., Evans M. E., Krauss T. D., Mysteries of TOPSe Revealed: Insights into Quantum Dot Nucleation, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 10973., **2010**
6. Randolph S. J., Fowlkes J. D, and Rack P. D., *CRC Cr Rev Sol State* 31, 55–89, **2006**
7. Mann D. E., Acquista N., and Plyler E. K., Vibrational spectra of tetrafluoroethylene and tetrachloroethylene, *Journal of Research of the National Bureau of Standars*, Vol. 52, No. 2, 67-72, **1954**
8. Moreels I., Justo Y., Geyter B. D., Haustraete K., Martins J. C., and Hens Z., Size-Tunable, Bright, and Stable PbS Quantum Dots: A Surface Chemistry Study, *ACS Nano*, Vol. 5, No. 3, 2004–2012, **2011**
9. Moreels I., Fritzingier B., Martins J. C., and Hens Z., Surface chemistry of colloidal PbSe nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 15081–15086, DOI 10.1021/ja803994m, **2008**
10. Yu W. W., Falkner J. C., Shih B. S., and Colvin V. L., Preparation and Characterization of Monodisperse PbSe Semiconductor Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent, *American Chemical Society, Chem. Mater.*, 16, 3318-3322., **2004**
11. Du H., Chen Ch., Krishnan R., Krauss T. D., Harbold J. M., Wise F. W., Thomas M. G., and Silcox J., Optical Properties of Colloidal PbSe Nanocrystals, *Nano Letters*, 2(11), 1321-1342, **2002**

12. Murphy J. E., Beard M. C., Norman A. G., Ahrenkiel S. P., Johnson J. C., Yu P., Micić O. I., Ellingson R. J., Nozik A. J., PbTe Colloidal Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Multiple Exciton Generation, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 3241-3247, **2006**
13. Joo J., Pietryga J. M., McGuire J. A., Jeon S-H., Williams D. J., Wang H-L., and Klimov V. I., A Reduction Pathway in the Synthesis of PbSe Nanocrystal Quantum Dots, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 10620–10628, **2009**
14. Lifshitz E., Bashouti M., Kloper V., Kigel A., Eisen M. S., Berger S., Synthesis and characterization of PbSe quantum wires, multipods, quantum rods, and cubes. *Nano Lett* 3(6): 857–862, **2003**
15. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Number Card 050592.
16. Silverman M., High-pressure (70-kbar) Synthesis of New Crystalline Lead Dichalcogenides *Inorganic chemistry*, Vol. 5, No. 11, 2067-2069, **1966**.
17. Ma W., Luther J. M., Zheng H., Wu Y., and Alivisatos A. P., Photovoltaic Devices Employing Ternary PbS_xSe_{1-x} Nanocrystals, *Nano Lett.*, Vol. 9, No. 4, DOI: 10.1021/nl900388a, **2009**
18. Sarma S., Datta P., Barua K. K. and Karmakar S., Synthesis, Characterization and Application Of PbS Quantum Dots, *AIP Conference Proceedings*, 1147, 436; DOI: 10.1063/1.3183470, **2009**
19. Hernandez-Casillas L. P., Estudio de la obtención de nanopartículas de PbS bajo distintas condiciones de síntesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, **2013**
20. Hanrath T., Choi J.J., Smilgies D. M., Structure/Processing Relationships of Highly Ordered Lead Salt Nanocrystal Superlattices, Vol. 3, No. 10, pp 2975–2988, **2009**
21. Luther J. M., Law M., Song Q., Perkins C. L., Beard M. C., and Nozik A. J., Structural, optical, and electrical properties of self-assembled films of PbSe nanocrystals treated with 1,2-ethanedithiol, *ACS Nano*, 2, 2, 271–280, **2008**
22. Talapin D. V. and Murray Ch. B., PbSe Nanocrystal Solids for n- and p-Channel Thin Film Field-Effect Transistors, *Science* 310, 86, DOI: 10.1126/science.1116703, **2005**

23. Talapin D. V., Lee J. S., Kovalenko M. V., and Shevchenko E. V., Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications *Chem. Rev.* 2010, *110*, 389–458, 10.1021/cr900137k, **2010**
24. Gregg B. A., Excitonic solar cells, *J. Phys. Chem. B*, *107*, 4688-4698, **2003**
25. Luther J. M., Law M., Beard M. C., Song Q., Reese M. O., Ellingson R. J., and Nozik A. J., Schottky Solar Cells Based on Colloidal Nanocrystal Films, *Nano Letters*, Vol. 8, No. 10, 3488-3492, **2008**
26. Cui D., Xu J., Zhu T., Paradee G, and Ashok S., Harvest of near infrared light in PbSe nanocrystal-polymer hybrid photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 88, 183111, **2006**
27. Ehrler B., Musselman K. P., Böhm M. L., Morgenstern F. S. F., Vaynzof Y., Walker B. J., MacManus-Driscoll J. L., and Greenham N. C., Preventing Interfacial Recombination in Colloidal Quantum Dot Solar Cells by Doping the Metal Oxide, *ACS Nano*, marzo **2013**
28. Choi J.J., Lim Y-F, Santiago-Berrios M. B., Oh M., Hyun B-R, Sun L., Bartnik A. C., Goedhart A., Malliaras G.G., Abrun˜a H.D., Wise F.W., and Hanrath T., PbSe Nanocrystal Excitonic Solar Cells, *Nano Letters*, Vol. 9, No. 11, 3749-3755, **2009**
29. Benehkohal N. P., González-Pedro V., Boix P. P., Chavhan S., Tena-Zaera R., Demopoulos G. P.,† and Mora-Seró I., Colloidal PbS and PbSeS Quantum Dot Sensitized Solar Cells Prepared by Electrophoretic Deposition, DOI:10.1021/jp3056009, *J. Phys. Chem. C*, *116*, 16391–16397, **2012**
30. Nam M., Kim S., Kim T., Kim S-W, and Lee K-K, Broadband energy-harvesting hybrid solar cells employing nanocomposites of polythiophene:ternary PbSSe nanocrystals, *Applied Physics Letters* 99, 233115, **2011**

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES

En la presente sección de conclusiones se hizo un compendio de los sumarios de cada sección del capítulo de resultados y discusión, se organizó siguiendo el mismo orden.

4.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas de PbSe.

Con los análisis realizados a las diferentes síntesis de nanopartículas de PbSe se determinó que los nanocristales de PbSe tienen una estructura tipo *sal de roca* (FCC) y los nanocristales de Pb presentan una estructura *hexagonal*, estos últimos quedando como impurezas en el producto final de la síntesis (pero importantes en el mecanismo de reacción), observándose a tiempos cortos de crecimiento (independientemente de las relaciones molares de los precursores de plomo y selenio) y utilizando una relación molar Pb/Se mayor que 1 con tiempos de crecimiento largos y moderadamente largos (mayor que 15 min). En todos los análisis semicuantitativos realizados a las nanopartículas se observó plomo excedente a la relación estequiométrica (50% at. Pb y 50% at. Se), así como un material amorfo con alto contenido de plomo y carbono en las periferias de las mismas, además, mediante FTIR se determinó que las muestras de nanopartículas sintetizadas contenían material orgánico; por lo que, con los resultados anteriores y literatura consultada se presume que el agente estabilizador de las nanopartículas es el oleato de plomo. Adicionalmente se presentó un mecanismo de nucleación y crecimiento, el cual propone dos vías de formación del monómero de PbSe, siendo uno de los reactivos principales las fosfinas secundarias que participan reduciendo el Pb^{+2} (del oleato de plomo) a Pb^0 (que posteriormente conforman las nanopartículas de plomo ya mencionadas) y este último vuelve a reaccionar con los seleniuros

de fosfinas secundarias para obtener el monómero de PbSe; la otra vía se lleva a cabo por la reacción de los seleniuros de fosfinas secundarias con el oleato de plomo formándose monómeros de PbSe; posteriormente las unidades de PbSe van creciendo, finalmente átomos de plomo y selenio se van incorporando a la nanopartícula, y el plomo en exceso en la superficie es oxidado por el medio de reacción para terminar formando el oleato de plomo, que se observa en la periferia de las nanopartículas. Se determinaron los picos de absorción del primer excitón de Bohr y sus E_g , concordando muy bien con otros reportes de la literatura. Haciendo una conclusión breve en cuanto a las condiciones de síntesis que mejoran las características generales físicas y ópticas; y pureza de nanopartículas de PbSe en la síntesis son: relación molar Pb/Se < 1, con tiempos de crecimiento moderados (no tan cortos como para que prevalezcan como residuo nanopartículas de plomo pero a la vez no tan largos como para que el primer excitón de Bohr sea generado más hacia el rojo).

4.2 Síntesis y caracterización de nanopartículas de PbSe utilizando DFF

Se sintetizaron nanopartículas de PbSe con y sin la adición de DFF, el experimento que exhibió una mejora en cuanto al tamaño y morfología fue al que se le agregaron 0.1 ml de DFF, además de que no se forman nanopartículas de Pb metálico al final de la síntesis (15 min de tiempo de crecimiento), que en este caso es un producto intermediario de la síntesis no buscado. La adición de DFF produce nanopartículas de PbSe más pequeñas que cuando no se adiciona DFF en el mismo tiempo de crecimiento, esto conlleva a que su longitud de onda de absorción disminuya y por consecuencia su banda de energía prohibida aumente. Los valores de E_g de las nanopartículas de PbSe concuerdan con los valores reportados en otros trabajos para nanopartículas de características similares. Además de que se mejora la calidad de las nanopartículas de PbSe formadas, al observarse distribuciones de tamaño más homogéneas; también aumenta la cantidad de nanopartículas producidas.

4.3 Síntesis y caracterización de nanopartículas de ternarias de $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$

La formación de especies ternarias de Pb, Se y S fueron obtenidas exitosamente al utilizar como precursor de selenio tanto el TMSSe como el TOP-Se. El uso de TMSSe y TMS como precursores de selenio y azufre, respectivamente, bajo condiciones estequiométricas de Pb/E, Se/(Se+S) y S/(Se+S), se forma una aleación de monocalcógeno de plomo $\text{PbSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ cuya estructura es tipo *sal de roca*, misma para los monocalcógenos de plomo; su morfología no fue la esperada, ya que presentaba coalescencia y por consecuencia no se pudo observar alguna señal de absorción óptica. En el caso del uso de TOP-Se y TMS como precursores de selenio y azufre, respectivamente; en condiciones diferentes de síntesis como lo son relaciones molares Pb/E, Se/(Se+S), S/(Se+S) y tiempo de reacción, se observaron tres especies como productos, las cuales fueron el monocalcógeno de plomo PbS (presente siempre en todas las síntesis y en todos los tiempos); y los dicalcógenos de plomo binario PbSe_2 y ternario PbSeS, los cuales presentan las estructuras cristalinas *tetragonal* y *tetragonal centrada en el cuerpo*, respectivamente. La participación del TMS es la de formar nanopartículas de PbS y nanoestructuras del ternario PbSeS, mientras que el TOP-Se participa en la formación de nanoestructuras binarias de PbSe_2 y ternarias de PbSeS, con las estructuras cristalinas *tetragonal* y *tetragonal centrada en el cuerpo*, respectivamente. Un control de la síntesis para formar cierta especie en particular no se pudo lograr, ya que se forman las especies mencionadas desde tiempos cortos de reacción, además que los dicalcógenos de plomo, al inicio del presente estudio, no estaban contemplados como una de las posibles especies a obtener, ya que no hay, hasta el momento, referencias en la literatura que mencionen la formación de dicalcógenos de plomo en síntesis coloidales por inyección rápida. El hallazgo de estas especies fue sorpresivo y posteriormente de mucho interés para nuestro grupo de investigación. La caracterización óptica llevada a cabo para la síntesis con TOP-Se como fuente de selenio evidencia la

presencia de dos diferentes especies por presentar una distribución de tamaño bimodal, la cual puede ser atribuida (aunado con la caracterización por TEM) al monocalcógeno PbS y cualquiera de los dicalcógenos PbSe₂ y PbSeS para esta síntesis en particular; las longitudes de onda se encontraron en un rango entre 1090 y 1220 nm aproximadamente.

4.4 Películas delgadas de nanopartículas

Se realizaron películas de nanopartículas de calcógenos de plomo por las técnicas drop-casting y dip-coating y se compararon para determinar la mejor técnica para la posterior aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Por la técnica drop-casting se formaron grietas, lo que generó una película discontinua, no permitiendo poder medir adecuadamente sus propiedades eléctricas, y por consecuencia no resultó ser útil para la aplicación posterior en películas de nanopartículas; aunque las propiedades ópticas de las películas no cambiaron considerablemente en comparación con las nanopartículas en solución. Resultados muy diferentes se obtuvieron por la técnica dip-coating, que al llevar a cabo la caracterización topográfica se formó una película bastante homogénea, por lo que se pudieron medir sus propiedades eléctricas y así poder determinar su conductividad; no hubo un cambio muy significativo de las propiedades ópticas entre las películas de nanopartículas de PbSe y las nanopartículas en solución, por lo que la técnica dip-coating mostró mejores resultados que la drop-casting para la fabricación de las películas de nanopartículas para posteriores aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos.

4.5 Dispositivos fotovoltaicos

Se fabricaron dispositivos fotovoltaicos usando como material absorbedor de luz, los sistemas binario PbSe y ternario PbSeS, a 15 min y 1:30 min de tiempo de reacción, respectivamente. Valores muy buenos de V_{OC} se obtuvieron en los dos sistemas, binario y ternario, al compararlos con otros sistemas que utilizan

el mismo material absorbedor de luz, siendo el más alto el del sistema ternario con un $V_{OC}=0.61$ V. El porcentaje de eficiencia del sistema PbSe fue muy bajo, pero el ternario obtuvo un valor comparable al de dispositivos similares, $\%Eficiencia=0.9\%$. El factor de llenado para el sistema ternario no fue muy bueno, por lo que el porcentaje de eficiencia se vio afectado negativamente, al mejorar el factor de llenado mejoraría considerablemente la eficiencia del dispositivo fotovoltaico y esto se lograría al tener un mayor control en la síntesis del sistema ternario para producir el material absorbedor con mayor pureza, esto a la vez ayudaría a una mayor homogeneidad en la película, lo que impactaría directamente en la mejora de las propiedades eléctricas. Por lo anteriormente mencionado, el dispositivo que dio mejores resultados fue el que utilizó al sistema ternario a bajo tiempo de reacción como material absorbedor de luz.

CAPÍTULO 7

5. RECOMENDACIONES

Ya que se conocen las ventajas al utilizar la DFF (distribución de tamaño homogéneo, nanopartículas más pequeñas y mejor producción) en la síntesis de los calcógenos de plomo, sería muy útil usar con más frecuencia esta sustancia en las demás síntesis (PbTe y PbS) para tener mayor control de las mismas. Se propone también usar la DFF en la síntesis del sistema ternario $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$ para conocer el impacto que tiene en la formación de los sistemas binarios y ternarios, tanto de los monocalcógenos como de los dicalcógenos; ya que la DFF podría aumentar la velocidad de reacción para producir los monocalcógenos de plomo, se podría formar el PbSe, que en el presente trabajo no se formó, o tal vez al usarlo con el TOP-Se y el TMS sí se formaría la aleación del sistema ternario $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$ y obteniendo mayor control de su morfología; que no fue el caso al usar TMSSe y TMS, ya que siempre coalescieron.

Tratar de reproducir la metodología llevada a cabo por *Nielsen y col. [32]* y *Duncan y col. [31]* (referencias del capítulo de Introducción y Antecedentes), para sintetizar los dicalcógenos de plomo PbS_2 y PbSe_2 , hacer caracterización por MET y UV-Vis-NIR y de esta manera poder determinar si sería un buen material para probar en alguna aplicación optoelectrónica.

Sintetizar nanopartículas núcleo/coraza PbSe/PbS mediante la metodología reportada en literatura en el cual se sintetizan primero las nanopartículas de PbSe y posteriormente, estas nanopartículas ya sintetizadas se introducen al reactor que producirá PbS y de esta manera el PbSe quedará como núcleo que recubrirá una capa de PbS crecida en la síntesis.

En cuanto a las películas de nanopartículas es conveniente seguir probando diferentes concentraciones de nanopartículas y agente de unión entre las capas, tal vez el mover esto parámetros ayudaría para la obtención de mejores propiedades eléctricas; así como también variar los ciclos de inmersión, que son lo que determinan el espesor de la película, se podría continuar con un trabajo que optimice el espesor en función de las propiedades eléctricas.

Para los dispositivos fotovoltaicos, se propone realizar al menos una celda tipo Schottky, en la que la arquitectura sea el vidrio conductor/nanopartículas/pintura de carbón/pintura de plata (también se pudiera cambiar este electrodo por un electrodo de aluminio, ya que en muchos trabajos de investigación así lo reportan), para que sólo exista un material absorbedor de luz en el dispositivo fotovoltaico (el material podría ser cualquiera de los calcógenos de plomo, PbS, PbSe, $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$ o PbSe/PbS, estas dos últimas si se llega a controlar la síntesis). Adicionalmente, se podría sustituir, a la arquitectura de la celda realizada en el presente trabajo, la película de CdS por alguna otra como lo podría ser el ZnO, también ampliamente utilizado en otros trabajos de investigación. Por último, otra arquitectura podría ser agregar películas de nanopartículas absorbedoras de luz de PbSe y PbS (tipo sándwich) mismas que actualmente realizamos en nuestro grupo de investigación.

La limpieza de los vidrios conductores es una etapa muy importante para asegurar el transporte de cargas en el dispositivo fotovoltaico, en el presente trabajo, la limpieza se realizó con mezcla crómica, por lo que la búsqueda de un buen limpiador de vidrio que no sea tan invasivo para el medio ambiente y el ser humano sería una práctica de laboratorio responsable.

Lista de Figuras

FIGURA 1. DEPENDENCIA DE LA PROPIEDAD ÓPTICA DE ABSORCIÓN CON EL TAMAÑO DE NANOPARTÍCULA [13].	10
FIGURA 2. CORRIMIENTO EN EL PICO DE ABSORCIÓN MEDIANTE UN TRATAMIENTO CON PIRIDINA [33].	11
FIGURA 3. DEPENDENCIA DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS CON RESPECTO A LA FRACCIÓN DE CALCÓGENO EN LA ALEACIÓN [5].	12
FIGURA 4. EJEMPLO DE LA ARQUITECTURA DE UNA CELDA SOLAR TIPO SCHOTTKY [39].	16
FIGURA 5. EJEMPLO DE LA ARQUITECTURA DE UNA CELDA SOLAR TIPO TÁNDEM O MULTI-UNIONES [41].	17
FIGURA 6. CARACTERÍSTICAS DE LA CURVA CORRIENTE VOLTAJE (I-V) DE UNA CELDA SOLAR [34].	18
FIGURA 7. ESQUEMA GENERAL DE LA SÍNTESIS Y LAVADO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE PbSe.	35
FIGURA 8. ESQUEMA GENERAL DE LA SÍNTESIS Y LAVADO DE LAS NANOPARTÍCULAS DEL SISTEMA TERNARIO.	36
FIGURA 9. ESQUEMA DE LA TÉCNICA DIP-COATING.	40
FIGURA 10. ESQUEMA DE LA TÉCNICA DROP-CASTING.	41
FIGURA 11. ESQUEMA DE LA DIMENSIÓN DEL ELECTRODO Y LA SEPARACIÓN ENTRE CADA UNO DE ELLOS PARA QUE SE PUEDA HACER LA SUPOSICIÓN DE QUE $L_1 = L_2$ Y PODER UTILIZAR LA ECUACIÓN ANTERIOR.	43
FIGURA 12. FOTOS DE LOS EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA UTILIZADOS A) MET FEI TITAN Y B) MEB FEI NOVA NANOSEM 200.	44
FIGURA 13. FOTOS DE LOS EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA UTILIZADOS A) UV-VIS-NIR VARIAN CARY 5000 Y B) FT-IR THERMO FISHER NICOLET.	44
FIGURA 14. ESQUEMA DE LA CONFIGURACIÓN DEL DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO.	46
FIGURA 15. IMÁGENES DE MET DE LA SÍNTESIS DE NPs DE PbSe CON UNA RELACIÓN Pb/Se = 1/2, CON TIEMPOS DE CRECIMIENTO DE A) 1 MIN, B) 2 MIN, C) 8 MIN, D) 15 MIN, E) 30 MIN Y F) 60 MIN.	49
FIGURA 16. IMÁGENES DE MET A UN TIEMPO DE CRECIMIENTO DE 15 MIN Y CON UNA RELACIÓN Pb/Se DE A) Y D) 1/3; B) Y E) 1/1; Y, C) Y F) 3/1.	50
FIGURA 17. A) IMÁGENES DE HAADF-STEM DE UN GRUPO DE NANOPARTÍCULAS DE PbSe CON UNA RELACIÓN Pb/Se = 1/3 Y TIEMPO DE CRECIMIENTO DE 15 MIN, EL CUADRO ROJO REPRESENTA EL ÁREA ANALIZADA POR EDXS; B) ES EL ESPECTRO DE EDXS PARA LAS NANOPARTÍCULAS ANALIZADAS Y C) SU PATRÓN SAED.	51
FIGURA 18. IMÁGENES DE A) HAADF-STEM, EN EL CUAL SE REALIZÓ UN ANÁLISIS DE EDXS, EL RECUADRO ROJO MUESTRA UNA ZONA RICA EN NPs DE Pb Y B) PATRÓN SAED OBTENIDO DE UN GRUPO CON NPs DE Pb DE LA SÍNTESIS CON Pb/Se = 1/1 Y 3 MIN DE TIEMPO DE CRECIMIENTO.	52
FIGURA 19. IMÁGENES DE STEM, EL RECUADRO ROJO INDICA LA ZONA QUE SE LE REALIZÓ EDXS PARA LA SÍNTESIS CON Pb/Se DE A) 1/3, B) 1/1 Y C) 3/1.	54

FIGURA 20. IMÁGENES DE A) HAADF POR AC-STEM Y B) CAMPO CLARO POR AC-STEM DE UNA NANOPARTÍCULA DE PbTe [3].	56
FIGURA 21. IMAGEN DE AC-STEM HAADF QUE MUESTRA UNA NANOPARTÍCULA DE PbTe ANALIZADA. LA LÍNEA ROJA INDICA LA REGIÓN EN DONDE EL ESTUDIO DE BARRIDO LINEAL ELEMENTAL FUE LLEVADO A CABO, EN DIRECCIÓN DE IZQUIERDA A DERECHA. B) PERFIL LINEAL DE EDXS-EELS PARA LAS SEÑALES DE Pb MA POR EDXS Y Te M _{4,5} O K Y C K POR EELS [3].	57
FIGURA 22. ESPECTROS DE FTIR DE LA SÍNTESIS DE PbSe CON UNA RELACIÓN Pb/Se = 3/1, 15 MIN DE TIEMPO DE CRECIMIENTO Y SIN EL PROCESO DE LAVADO DE LAS NANOPARTÍCULAS DILUIDOS EN TCE; Y PURO TCE.	59
FIGURA 23. ESPECTROS DE FTIR DE LA SÍNTESIS DE PbSe CON UNA RELACIÓN Pb/Se = 3/1, TIEMPOS DE CRECIMIENTO DE 3.5, 8, 10 Y 15 MIN Y CON EL PROCESO DE LAVADO DE LAS NANOPARTÍCULAS DILUIDOS EN TCE. GRÁFICAS NORMALIZADAS EN BASE AL PICO DE 1353 cm ⁻¹ CARACTERÍSTICO DEL ESPECTRO DEL TCE [7].	60
FIGURA 24. IMAGEN DE STEM DE LA SÍNTESIS DE PbSe CON UNA RELACIÓN Pb/Se = 1/1 EN DONDE SE OBSERVA MATERIAL NO CRISTALINO DE SELENIO, COMPOSICIÓN ATÓMICA DE 87% SELENIO Y 13 % PLOMO.	63
FIGURA 25. MECANISMO DE CRECIMIENTO PROPUESTO PARA LAS NANOPARTÍCULAS DE CALCÓGENOS DE PLOMO, BASADOS EN LAS OBSERVACIONES EXPERIMENTALES PRESENTADAS.	64
FIGURA 26. ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VIS-NIR PARA DIFERENTES SÍNTESIS CON DIFERENTES TAMAÑOS DE NANOPARTÍCULA.	65
FIGURA 27. A) Y B) IMÁGENES DE TEM PARA EL EXPERIMENTO DE 0 ML DE DFF ADICIONADO.	69
FIGURA 28. A) Y B) IMÁGENES DE TEM PARA EL EXPERIMENTO DE 0.05 ML DE DFF ADICIONADO.	69
FIGURA 29. IMÁGENES DE TEM PARA EL EXPERIMENTO DE 0.1 ML DE DFF ADICIONADO.	70
FIGURA 30. A) PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES, B) Y C) IMÁGENES DE ALTA RESOLUCIÓN DE TEM PARA EL EXPERIMENTO CON 0.1 ML DE DFF.	71
FIGURA 31. ESPECTROS DE UV-VIS-NIR DE PbSe CON 0, 0.05 Y 0.1 ML DE DFF	72
FIGURA 32. CANTIDAD TOTAL PRODUCIDA EN LAS SÍNTESIS DE NPs DE PbSe CON 0.05, 0 Y 0.1 ML RESPECTIVAMENTE.	73
FIGURA 33. ESQUEMA DE EFECTO DE LA RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA Pb/DFF EN LA FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PbSe Y Pb.	76
FIGURA 34. IMÁGENES DE TEM CON RELACIONES MOLARES Pb/E = 2/0.88, Se/(Se+S)=0.68 Y S/(Se+S)=0.32 A 170°C, A) 1:45 MIN, B) 8 MIN Y C) 12 MIN.	80
FIGURA 35. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE LA SÍNTESIS CON RELACIONES MOLARES Pb/E = 2/0.88, Se/(Se+S)=0.68 Y S/(Se+S)=0.32 A 170°C CON UN TIEMPO DE 1:45 MIN.	81

FIGURA 36. IMÁGENES DE TEM CON RELACIONES MOLARES $Pb/E = 1/1$, $Se/(Se+S)=0.5$ Y $S/(Se+S)=0.5$ A $150^{\circ}C$ Y TIEMPO DE CRECIMIENTO DE 12 MIN.....	82
FIGURA 37. PATRÓN SAED DE LA SÍNTESIS CON RELACIONES MOLARES $Pb/E = 1/1$, $Se/(Se+S)=0.5$ Y $S/(Se+S)=0.5$ A $150^{\circ}C$ Y TIEMPO DE CRECIMIENTO DE 12 MIN.....	83
FIGURA 38. A) IMAGEN DE HAADF-STEM DONDE SE MUESTRA LA ZONA ANALIZADA POR EDXS, EL RECUADRO ROJO MUESTRA LA ZONA DONDE SE LE REALIZÓ EL ANÁLISIS ELEMENTAL Y B) ESPECTRO DE LA IMAGEN DEL INCISO A). SÍNTESIS CON RELACIONES MOLARES $Pb/E = 1/1$, $Se/(Se+S)=0.5$ Y $S/(Se+S)=0.5$ A $150^{\circ}C$ Y TIEMPO DE CRECIMIENTO DE 12 MIN.....	84
FIGURA 39. IMÁGENES DE TEM CON RELACIONES MOLARES $Pb/E = 2/1.5$, $Se/(Se+S)=0.33$ Y $S/(Se+S)=0.67$ A $150^{\circ}C$, TIEMPOS DE CRECIMIENTO A) Y D) DE 1:30 MIN; B) Y E) DE 8 MIN CON PATRONES DE DIFRACCIÓN; Y C) Y F) DE 12 MIN.	86
FIGURA 40. PATRÓN SAED DE LA SÍNTESIS CON RELACIONES MOLARES $Pb/E = 2/1.5$, $Se/(Se+S)=0.33$ Y $S/(Se+S)=0.67$ A $150^{\circ}C$, TIEMPOS DE CRECIMIENTO DE 12 MIN.....	87
FIGURA 41. ESPECTROS DE UV-VIS-NIR DE LA SÍNTESIS CON RELACIONES MOLARES $Pb/E = 2/1.5$, $Se/(Se+S)=0.33$ Y $S/(Se+S)=0.67$ A $150^{\circ}C$, TIEMPOS DE CRECIMIENTO DE 1:30 MIN, 8 MIN Y 12 MIN	88
FIGURA 42. IMÁGENES DE TEM CON LOS RESPECTIVOS PATRONES DE DIFRACCIÓN DE LA SÍNTESIS CON CONDICIONES MOSTRADAS EN LA TABLA 10 A TIEMPOS CORTOS DE REACCIÓN A) 1:45 MIN, B) 1:30 MIN Y C) 1:30 MIN.....	92
FIGURA 43. IMÁGENES DE TEM DE LA SÍNTESIS CON RELACIONES MOLARES $Pb/E = 2/1.5$, $Se/(Se+S)=0.25$ Y $S/(Se+S)=0.75$ A $150^{\circ}C$, TIEMPO DE CRECIMIENTO DE 1:30 MIN.....	93
FIGURA 44. IMAGEN DE TEM DE LA SÍNTESIS CON RELACIONES MOLARES $Pb/E = 2/1.5$, $Se/(Se+S)=0.25$ Y $S/(Se+S)=0.75$ A $150^{\circ}C$, TIEMPOS DE CRECIMIENTO DE 4 MIN.	94
FIGURA 45. IMAGEN DE TEM DE LA SÍNTESIS CON RELACIONES MOLARES $Pb/E = 2/1.5$, $Se/(Se+S)=0.25$ Y $S/(Se+S)=0.75$ A $150^{\circ}C$, TIEMPOS DE CRECIMIENTO DE 12 MIN.....	94
FIGURA 46. IMÁGENES DE SEM DE PELÍCULAS DE NANOPARTÍCULAS DEL SISTEMA TERNARIO Pb, Se Y S A 12 MIN DE TIEMPO DE CRECIMIENTO, AGREGANDO UNA GOTTA DE ETANODITIOL/ACETONITRILLO 0.1 M A LA PELÍCULA DE NANOPARTÍCULAS EN HEXANO.	99
FIGURA 47. IMÁGENES DE SEM DE PELÍCULAS DE NANOPARTÍCULAS DEL SISTEMA TERNARIO Pb, Se Y S A 12 MIN DE TIEMPO DE CRECIMIENTO, CON AMBIENTE DE ETANODITIOL.....	100
FIGURA 48. GRÁFICAS DE FOTORESPUESTA DE LAS PELÍCULAS DE NANOPARTÍCULAS A) CASO AMBIENTE DE ETANODITIOL B) CASO CON ETANODITIOL/ACETONITRILLO DIRECTO EN LA PELÍCULA DE NANOPARTÍCULAS CON HEXANO.	101

FIGURA 49. CURVAS IV DE LAS PELÍCULAS DE NANOPARTÍCULAS A) CASO CON ETANODITIOL/ACETONITRILLO DIRECTO EN LA PELÍCULA DE NANOPARTÍCULAS B) CASO AMBIENTE DE ETANODITIOL.....	102
FIGURA 50. ESPECTROS DE UV-VIS-NIR DE PELÍCULAS DE NANOPARTÍCULAS TERNARIAS Pb, Se Y S A 12 MIN DE TIEMPO DE REACCIÓN A) CASO CON ETANODITIOL/ACETONITRILLO DIRECTO EN LA PELÍCULA DE NANOPARTÍCULAS B) CASO AMBIENTE DE ETANODITIOL.....	103
FIGURA 51. A) IMAGEN DE SEM DE UNA PELÍCULA DE NANOPARTÍCULAS DE PbSe A 15 MIN DE TIEMPO DE REACCIÓN CON 10 CICLOS DE INMERSIÓN Y B) ACERCAMIENTO DEL RECUADRO MOSTRADO EN LA IMAGEN DEL INCISO A).....	104
FIGURA 52. A) IMAGEN DE SEM DE LA SUPERFICIE DE UNA PELÍCULA DE NANOPARTÍCULAS DE PbSe A 15 MIN DE TIEMPO DE REACCIÓN CON 15 CICLOS DE INMERSIÓN Y B) IMAGEN DE SEM DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MISMA PELÍCULA.....	105
FIGURA 53. A) CURVA IV DE UNA PELÍCULA DE NANOPARTÍCULAS DE PbSe A 15 MIN DE TIEMPO DE CRECIMIENTO CON 15 CICLOS DE INMERSIÓN B) GRÁFICA DE FOTORESPUESTA CON 10V DE VOLTAJE APLICADO DE LA MISMA PELÍCULA DE NANOPARTÍCULAS.....	106
FIGURA 54. ESPECTRO DE UV-VIS-NIR DE UNA PELÍCULA DE NANOPARTÍCULAS DE PbSe A 15 MIN DE TIEMPO DE CRECIMIENTO CON 15 CICLOS DE INMERSIÓN (BUSCAR REFERENCIA).	107
FIGURA 55. CURVA I-V DEL DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO DEL SISTEMA PbSe CON 15 MIN DE TIEMPO DE CRECIMIENTO.....	111
FIGURA 56. CURVA J-V EN LA LUZ DEL DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO DEL SISTEMA PbSe CON 15 MIN DE TIEMPO DE CRECIMIENTO.	111
FIGURA 57. CURVAS I-V DEL DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO DEL SISTEMA TERNARIO Pb, Se Y S CON 1:30 MIN DE TIEMPO DE REACCIÓN A) EN LA OSCURIDAD Y B) EN LA LUZ.	112
FIGURA 58. CURVA JV EN LA LUZ DEL DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO DEL SISTEMA TERNARIO Pb, Se Y S CON 1:30 MIN DE TIEMPO DE REACCIÓN.....	113

Lista de tablas

TABLA 1. CONDICIONES DE SÍNTESIS DEL SISTEMA TERNARIO.	32
TABLA 2. ESPACIAMIENTO INTERPLANAR MEDIDO SOBRE EL PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES ADQUIRIDO DE LA ZONA MOSTRADA EN LA FIGURA 18A.	52
TABLA 3. COMPOSICIÓN ATÓMICA DE LAS SÍNTESIS DE LA FIGURA 19	54
TABLA 4. LONGITUD DE ONDA Y E_G PARA DIFERENTES TAMAÑOS DE NANOPARTÍCULA..	66
TABLA 5. LONGITUDES DE ONDA Y BANDAS DE ENERGÍA PROHIBIDA (E_G)	72
TABLA 6. RELACIÓN MOLAR Pb/DFF.....	75
TABLA 7. COMPARATIVA DE LAS DISTANCIAS INTERPLANARES MEDIDAS DE LA SÍNTESIS DE LA FIGURA 20 CONTRA LAS TEÓRICAS DE DIFERENTES MATERIALES.	81
TABLA 8. DISTANCIAS INTERPLANARES MEDIDAS CONTRA LAS CALCULADAS POR LA LEY DE VEGARD.....	83

TABLA 9. PORCENTAJE ATÓMICO OBTENIDO POR EDXS DE LA FIGURA 38	84
TABLA 10. EFECTO DEL TAMAÑO DE NANOPARTÍCULA VS LONGITUD DE ONDA Y E_G DE LA PRESENTE SÍNTESIS.....	90
TABLA 11. CONDICIONES DE SÍNTESIS DE LA SERIE DE EXPERIMENTOS DE LA FIGURA 42	92