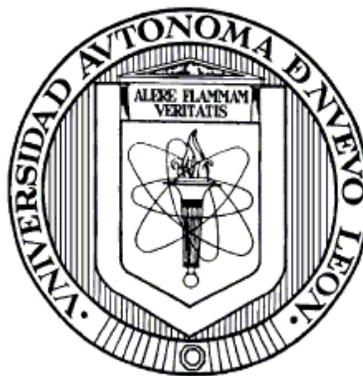


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS SEMICONDUCTORAS
NÚCLEO/CORAZA/CORAZA CON POTENCIAL
APLICACIÓN EN SISTEMAS PARA
CONVERSIÓN DE ENERGÍA

Por

THELMA ELIZABETH SERRANO QUEZADA

Como requisito parcial para obtener el Grado de

DOCTOR EN CIENCIAS con orientación en

Química de los Materiales

Octubre, 2013

**SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS SEMICONDUCTORAS
NÚCLEO/CORAZA/CORAZA CON POTENCIAL
APLICACIÓN EN SISTEMAS PARA
CONVERSIÓN DE ENERGÍA**

Los miembros del comité de tesis aprobamos la tesis realizada por la alumna Thelma Elizabeth Serrano Quezada, matrícula 1145901, como opción al grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

El Comité de Tesis

**Dra. Idalia Gómez de la Fuente
DIRECTORA**

**Dr. Rafael Colás Ortiz
CO-DIRECTOR**

**Dra. Dra. Idalia Gómez de la Fuente
PRESIDENTA**

**Dr. Rafael Colás Ortiz
SECRETARIO**

**Dra. Yolanda Peña Méndez
VOCAL**

**Dra. Patricia del Carmen Zambrano
Robledo
VOCAL**

**Dra. Martha Patricia Guerrero Mata
VOCAL**

**Dra. María Teresa Garza González
SUBDIRECTORA DE POSGRADO
Facultad de Ciencias Químicas**

RESUMEN

Thelma Elizabeth Serrano Quezada

Fecha de Graduación: julio, 2013

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS SEMICONDUCTORAS

NÚCLEO/CORAZA/CORAZA CON POTENCIAL APLICACIÓN

EN SISTEMAS PARA CONVERSIÓN DE ENERGÍA

Número de páginas: 149

**Candidato para el grado de Doctor en
Ciencias con orientación en Química de los
Materiales**

Área de Estudio: Nanoquímica

Propósito y Método del Estudio: La necesidad de fuentes de energías alternas, así como el avance tecnológico, requieren de la investigación de sistemas de conversión de energía que se puedan adaptar a los requerimientos de la vida moderna. Uno de dichos factores es la flexibilidad, por lo que la investigación sobre compósitos híbridos con propiedades de conversión de energía se ha incrementado en los últimos años. En el presente trabajo, se presenta la síntesis de semiconductores en conformación núcleo/corza de PbS/Cu₂S, PbS/Cu₂S/ZnS, PbS/Cu₂S/CdS y PbS/ZnS y su incorporación en una matriz de politiofeno a fin de evaluar las características ópticas del material y elucidar su potencial aplicación en sistemas de conversión de energía.

Contribuciones y Conclusiones: Los resultados permiten confirmar la obtención de nanopartículas semiconductoras de PbS/Cu₂S, PbS/Cu₂S/ZnS, PbS/Cu₂S/CdS y PbS/ZnS en conformación núcleo coraza, las cuales poseen características ópticas adecuadas para su aplicación en sistemas fotovoltaicos. Además se prepararon películas de semiconductor-politiofeno mediante métodos electroquímicos, generando películas híbridas que poseen interesantes propiedades optoelectrónicas, lo que augura un buen desempeño como materiales activos dentro de un sistema de conversión de energía

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Idalia Gómez de la Fuente, por la libertad, apoyo, confianza y consejos que me hacen mejor científico, pero especialmente por su amistad, que me hace mejor persona. Gracias por haber contribuido de manera significativa en mi formación y ayudarme a concluir esta importante etapa.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, en especial a la Facultad de Ciencias Químicas por brindar el apoyo económico, el equipo, material y reactivos necesarios para el desarrollo de a la investigación científica. Además, a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y por las facilidades en el uso de equipos e instalaciones.

A los Profesores de la FCQ quienes han sido parte de mi desarrollo académico, en especial a la Dra. Yolanda Peña quien, además de ser parte del comité de evaluación, ha apoyado el desarrollo de esta tesis. A los profesores de la FIME que me han apoyado en este proceso académico, en especial al Dr. Rafael Colás, la Dra. Patricia Zambrano, la Dra. Marta Guerrero y la Dra. Dora Irma Martínez por su tiempo y apoyo durante estos tres años.

A mis compañeros y amigos del Laboratorio de Materiales I, en especial a Alejandro Vázquez, Dena Pourjafari, Mary de la Garza, Israel López y Shadai Loredo por sus valiosas aportaciones, su apoyo y amistad. Además, agradezco a Félix Aviña, Angel Valdez, Erik Vega, Antonio Zamora, Fernanda Retana y Marla Valdez por su colaboración en diversos proyectos de investigación asociados a la presente obra.

A mis padres José de la Luz Serrano Ramírez y María Esthela Quezada Cortés, por estar siempre a mi lado y apoyarme aún cuando mis proyectos no parezcan lo más sensato y cuerdo. A mis hermanas Karla Serrano y Anahí Serrano, por ser mis compañeras de vida y por su apoyo incondicional.

Finalmente, agradezco a todos los que directa o indirectamente contribuyeron a la realización de este proyecto.

TABLA DE CONTENIDOS

Capítulo	Página
RESUMEN	i
AGRADECIMIENTOS	ii
TABLA DE CONTENIDOS	iii
LISTA DE FIGURAS.	v
LISTA DE TABLAS.	ix
NOMENCLATURA	x
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Semiconductores y Sistemas Fotovoltáicos	2
1.2 Nanomateriales y nanosemiconductores	8
1.3 Nanopartículas metálicas	12
1.4 Polímeros conductores y películas híbridas	14
2. ANTECEDENTES	17
2.1 Hipótesis	23
2.2 Objetivo General	24
2.3 Objetivos Específicos	24
3. MATERIALES Y MÉTODOS	25
3.1 Síntesis de nanoestructuras semiconductoras	25
3.1.1 Síntesis de nanopartículas de PbS	25
3.1.2. Síntesis de nanopartículas de PbS/Cu ₂ S	28
3.1.3. Síntesis de nanopartículas de PbS/Cu ₂ S/ZnS	30
3.1.4. Síntesis de nanopartículas de PbS/Cu ₂ S/CdS	32
3.1.5. Síntesis de nanopartículas de PbS/ZnS	35
3.1.6. Síntesis de estructuras CdS-ZnS por microondas	37
3.2 Síntesis y caracterización de nanoestructuras metálicas	39
3.3 Síntesis de politiofeno conductor	41
3.3.1. Síntesis vía oxidación química	41
3.3.2. Síntesis electroquímica de politiofeno	43
3.4 Deposición de las películas híbridas	44
3.4.1. Deposición de polímero sintetizado vía oxidación química	44
3.4.2. Deposición electroquímica	45
3.5 Caracterización de materiales	46
4. RESULTADOS	50
4.1 Síntesis de nanoestructuras semiconductoras	50
4.1.1 Síntesis de nanopartículas de PbS	50
4.1.2. Síntesis de nanopartículas de PbS/Cu ₂ S	53
4.1.3. Síntesis de nanopartículas de PbS/Cu ₂ S/ZnS	60
4.1.4. Síntesis de nanopartículas de PbS/Cu ₂ S/CdS	64
4.1.5. Síntesis de nanopartículas de PbS/ZnS	66
4.1.6. Síntesis de estructuras CdS-ZnS por microondas	69
4.2 Síntesis y caracterización de nanoestructuras metálicas	71
4.3 Síntesis de politiofeno conductor	75
4.3.1. Síntesis vía oxidación química	75
4.3.2. Síntesis electroquímica de politiofeno	80

Capítulo	Página
4.4 Deposición de las películas híbridas	83
4.4.1. Deposición de polímero sintetizado vía oxidación química	83
4.4.2. Deposición electroquímica	84
5. ANALISIS Y DISCUSIÓN	87
5.1 Síntesis de nanoestructuras semiconductoras	87
5.1.1 Síntesis de nanopartículas de PbS	87
5.1.2. Síntesis de nanopartículas de PbS/Cu ₂ S	92
5.1.3. Síntesis de nanopartículas de PbS/Cu ₂ S/ZnS	107
5.1.4. Síntesis de nanopartículas de PbS/Cu ₂ S/CdS	110
5.1.5. Síntesis de nanopartículas de PbS/ZnS	113
5.1.6. Síntesis de estructuras CdS-ZnS por microondas	117
5.2 Síntesis y caracterización de nanoestructuras metálicas	120
5.3 Síntesis de politiofeno conductor	126
5.3.1. Síntesis vía oxidación química	126
5.3.2. Síntesis electroquímica de politiofeno	130
5.4 Deposición de las películas híbridas	134
5.4.1. Deposición de polímero sintetizado vía oxidación química	134
5.4.2. Deposición electroquímica	135
6. CONCLUSIONES	138
BIBLIOGRAFÍA	143

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1 Teoría de bandas para a) un semiconductor intrínseco y b) para un semiconductor extrínseco	4
2 Esquema que representa la interconexión de celdas solares	8
3 a) Oscilación de electrones en una esfera metálica y b) Representación del plasmón superficial localizado correspondiente al desplazamiento de la nube electrónica de una nanoesfera metálica	13
4 Esquema de la síntesis de PbS/Cu ₂ S/ZnS	31
5 Esquema de la síntesis de PbS/Cu ₂ S/CdS	33
6 Esquema de la metodología para la síntesis y fotoconversión de las nanopartículas de plata	36
7 Síntesis de politiofeno vía oxidación química	40
8 Síntesis de electroquímica de politiofeno	42
9 Espectros UV-Vis para experimento P2P (ver TABLA 1) a diferentes tiempos, se muestran insertadas fotografías de los cambios físicos observados en el sistema a lo largo del tiempo	44
10 Espectro UV-Vis para experimento P4P a los 40 min de tratamiento térmico	50
11 Espectros de absorción para la síntesis PbS-CitNa a diferente pH	51
12 Espectro UV-Vis y PL para PbS-CitNa a diferentes pH (izquierda) y diferentes concentraciones de CitNa (derecha)	52
13 Espectro UV- Vis en condiciones de luz natural (izquierda) y oscuridad (derecha) para nanopartículas de PbS-CitNa a diferentes tiempos después de ser preparadas	52
14 Micrografía SEM para PbS-CitNa	53
15 a) y b) imágenes SEM para las morfologías generadas para el experimento PC1P, en las cuales se puede observar la presencia de placas y cubos. c) y d) espectros EDS para imágenes a) y b), respectivamente	54
16 Imágenes SEM para las morfologías generadas para el experimento PC5Pg, en las cuales se puede observar la presencia de placas y cubos	55
17 a) espectro UV-Vis para la síntesis de CuS en presencia de citrato de sodio a diferente pH. b) imagen SEM del material obtenido	55
18 Espectro de absorción para el material generado en la Serie 4 de experimentos para PbS/Cu ₂ S-MPAi	56
19 Espectro PL de las partículas de la Serie 4 de experimentos para PbS/Cu ₂ S-MPAi	57

Figura		Página
20	a) y b) Imágenes SEM para el sistema PbS (CitNa) / Cu ₂ S (MPA) a diferentes ampliaciones, c) esquema del mecanismo de crecimiento seguido por las partículas formadas	57
21	Espectro de absorción para el material generado en la Serie 4 de experimentos para PbS/Cu ₂ S-MPAi	58
22	Espectro PL de las partículas de la Serie 4 de experimentos para PbS/Cu ₂ S-MPAi	59
23	Micrografía SEM para PbS/Cu ₂ S-MPAr	59
24	Espectros de absorción para PbS/ Cu ₂ S/ZnS a diferentes concentraciones	60
25	Micrografías SEM para PbS/ Cu ₂ S/ZnS sintetizada con Zn ²⁺ 80 mM	61
26	Micrografías SEM para PbS/ Cu ₂ S/ZnS sintetizada con Zn ²⁺ 60 mM	62
27	Micrografías SEM para PbS/ Cu ₂ S/ZnS sintetizada con Zn ²⁺ 40 mM	62
28	Micrografías SEM para PbS/ Cu ₂ S/ZnS sintetizada con Zn ²⁺ 20 mM	63
29	Espectro PL del sistema PbS/ Cu ₂ S/ZnS, experimento FZ20	63
30	Espectros de absorción para PbS/ Cu ₂ S/CdS a diferentes concentraciones	64
31	Micrografías SEM para PbS/ Cu ₂ S/CdS sintetizada con Cd ²⁺ a) 80 mM, b) 60 mM, c) 40 mM, d) 20 mM,	65
32	Espectro PL para las nanopartículas de PbS/ Cu ₂ S/CdS sintetizado utilizando Cd ²⁺ 20 mM	66
33	Espectros a) de absorción (UV-Vis) y b) de emisión (PL) para nanopartículas de PbS sintetizados vía tradicional y microondas	67
34	Espectros de absorción UV-Vis para nanopartículas de PbS/ZnS sintetizados vía tradicional y microondas	67
35	Espectros PL para la síntesis de PbS/ZnS comparando a) diferentes relaciones entre los compuestos y b) la influencia de la capa de ZnS	68
36	Imagen SEM para las partículas de PbS/ZnS sintetizadas vía microondas utilizando a) electrones secundarios y b) electrones retrodispersados	68
37	Espectros a) de absorción UV-Vis y b) de emisión PL para los diferentes sistemas al variar las relaciones entre Cd:Zn y los compara con los espectros de los semiconductores por separado	69
38	Espectro de absorción UV-Vis para la relación 2:1 Cd:Zn a diferentes concentraciones de CitNa	70
39	Imágenes SEM de las partículas sintetizadas a diferentes magnificaciones	70

Figura		Página
40	Coloración de las partículas obtenidas bajo irradiación en diferentes concentraciones de CitNa	71
41	a) Espectro UV-Vis para nanoesferas de plata. b) Micrografía nanoesferas de plata	72
42	a) Espectros UV-Vis para fotoconversión de nanopartículas de plata a diferentes tiempos de irradiación para relación Ag:CitNa 1:1. Morfología de las nanoestructuras después de b) 8 horas, c) 24 horas de irradiación. d) Proceso de adición de partículas para la formación de nanoprismas triangulares	73
43	a) Espectros UV-Vis para fotoconversión de nanopartículas de plata a diferentes tiempos de irradiación para relación Ag:CitNa 1:2. Morfología de las nanoestructuras después de b) 8 horas, y c) y d) 24 horas de irradiación a diferentes magnificaciones	74
44	a) Espectros UV-Vis para fotoconversión de nanopartículas de plata a diferentes tiempos de irradiación para relación Ag:CitNa 1:3. b) y c) Morfología de las nanoestructuras después de 24 horas de irradiación a diferentes magnificaciones	75
45	Espectro FTIR para el politiofeno obtenido vía oxidación química	76
46	Difracción de rayos X para el politiofeno sintetizado vía oxidación química	76
47	Espectro UV-Vis para el politiofeno obtenido vía oxidación química	77
48	TG-DTA para el politiofeno sintetizado vía oxidación química	78
49	Imagen SEM de las partículas de politiofeno sintetizadas vía oxidación química	78
50	TG-DTA para el politiofeno sintetizado vía oxidación química	79
51	Imagen SEM de las partículas de politiofeno sintetizadas vía oxidación química mediante a) electrones secundarios y b) electrones retrodispersados	80
52	Voltametría cíclica para la electropolimerización de tiofeno en NaClO ₄ (0.1 M) a 50 mV/s durante 10 ciclos	80
53	Espectro FTIR para el politiofeno obtenido mediante electropolimerización	81
54	Espectro UV-Vis para el politiofeno obtenido por electropolimerización	82
55	Imagen SEM de las partículas de politiofeno sintetizadas vía electroquímica a) 0.50 M y b) 0.10 M de monómero	82
56	Espectros de absorción para diferentes experimentos realizados para la deposición de las partículas de politiofeno conductor. En negro y azul, partículas de politiofeno y en rojo partículas de politiofeno-semiconductor	83

Figura		Página
57	Imágenes SEM de diferentes zonas y magnificaciones de la película que contiene partículas semiconductoras dentro de la matriz polimérica sintetizadas vía electroquímica	84
58	Espectro UV-Vis para politiofeno-partículas depositado electroquímicamente, la concentración inicial del monómero fue 0.05 M	85
59	Imágenes SEM de diferentes zonas y magnificaciones de la película que contiene partículas semiconductoras dentro de la matriz polimérica sintetizadas vía electroquímica	86
60	Espectro UV-Vis para politiofeno-partículas depositado electroquímicamente, la concentración inicial del monómero fue 0.05M	94
61	a) Voltametría cíclica para nanopartículas de PbS y PbS/Cu ₂ S sobre un electrodo de Al para la determinación de el Eg de quasi-partícula b) Representación esquemática de las posiciones en el vacío para la afinidad electrónica (A.E.) y el potencial de ionización (P.I.) para las nanopartículas de PbS y PbS/Cu ₂ S.	100
62	Esquema del mecanismo de crecimiento seguido por las partículas formadas.	104
63	Diagrama pH-potencial Cu en presencia de S	106

LISTA DE TABLAS

TABLA		Página
1	Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de PbS-mercaptoácidos	26
2	Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de PbS-CitNa	27
3	Condiciones experimentales para la síntesis de PbS/Cu ₂ S/ZnS	32
4	Condiciones experimentales para la síntesis de PbS/Cu ₂ S/CdS	34
5	Métodos de calentamiento en los experimentos para sintetizar Nanopartículas de PbS por microondas	37
6	Métodos de calentamiento en los experimentos para sintetizar Nanopartículas de PbS por microondas	38
7	Condiciones de síntesis para el sistema mixto CdS-ZnS	39
8	Experimentos realizados para el estudio de fotoconversión	41
9	Parámetros de estructuras de bandas para nanopartículas de pbs y pbs/cu ₂ s obtenidos de las mediciones de espectroscopia uv-vis y voltametría cíclica.	102
10	Tamaños de partícula obtenidos por DSL para los diferentes sistemas CdS-ZnS	119

NOMENCLATURA

A	amperio	unidad de corriente eléctrica
a	<i>área</i>	unidad de superficie (= 100 m ²)
C	coulomb	unidad de carga eléctrica
eV	<i>electronvoltio</i>	unidad de energía (= 1,6 · 10 ⁻¹⁹ J)
F	faradio (farad)	unidad de capacidad eléctrica
g	<i>gramo</i>	unidad de masa
h	<i>hora</i>	unidad de tiempo
J	julio	unidad de trabajo
K	kelvin	unidad de temperatura absoluta
L	<i>Litro</i>	unidad de capacidad del sistema métrico decimal (= 1 dm ³)
m	metro	unidad de longitud
min	<i>minuto</i>	unidad de tiempo
mol	mol	unidad de masa de una sustancia química
N	newton	unidad de fuerza
Ω	ohm	unidad de resistencia eléctrica
s	segundo	unidad de tiempo
S	siemens	unidad de conductancia
t	<i>tonelada</i>	unidad de peso (= 1 000 kg)
V	voltio (volt)	unidad de potencial eléctrico y de fuerza electromagnética
°C		grado Celsius
g		grado centesimal
°		grado sexagesimal
μ	micro-	(= 10 ⁻⁶)
n	nano-	(= 10 ⁻⁹)

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

El ser humano ha evolucionado a lo largo de la historia tratando de satisfacer sus necesidades básicas para obtener una vida más cómoda y saludable. En el mundo moderno, el control sobre las diversas formas de energía proporciona independencia, bienestar y es un significativo factor en el desarrollo económico [1].

Durante décadas, la producción energética mundial se basó en la quema de combustibles fósiles, lo que actualmente genera una deficiencia en la viabilidad de dichos bienes, así como afecciones en el medio ambiente. En los últimos años, el uso de energías renovables con altas eficiencias y amigables con el ambiente, ha sido objeto de desarrollos tecnológicos en todo el mundo. Energías como la eólica, hidráulica, geotérmica y solar se han implementado en modernos dispositivos que incrementan cada día su número especialmente en países desarrollados.

Debido a sus enormes beneficios, al proveer sustentabilidad, y mínimos impactos de seguridad, se ha propuesto a la energía solar como una potente fuente que revolucionará los sistemas de producción energética. De este modo nace la implementación y desarrollo de los sistemas fotovoltaicos que permiten captar la energía solar y transformarla en energía eléctrica en un solo paso.

En México, el sistema energético se basa en procesos termoeléctricos, y el uso de energías alternas está muy por debajo de ser un medio de producción de energía eficiente. La eficiencia alcanzada durante el proceso de conversión de energía, está

condicionado a la intensidad con la que la radiación solar incide en el punto geográfico en el que implementa la tecnología. México está ubicado en el cinturón solar de la tierra por lo que presenta una incidencia de energía solar con media anual de 5.0 kWh/m^2 por día [2,3] México es uno de los países a nivel mundial que presenta condiciones ideales para el aprovechamiento masivo de este tipo de energía, con un enorme potencial de crecimiento y desarrollo económico en este sector.

1.1 Semiconductores y Sistemas Fotovoltáicos

Un sólido consiste en una cantidad determinada de átomos, separados por distancias específicas para formar el sistema cristalino correspondiente. Debido a que existe interacción entre los diferentes átomos que forman un sólido, fuerzas de atracción y repulsión entre los núcleos de los átomos vecinos y los electrones presentes en los diferentes niveles de energía se hacen presentes. Lo anterior, provoca que se generen diversos estados atómicos y por lo tanto, se generen una serie de espacios electrónicos definidos que se conocen como bandas de energía las cuales determinan las propiedades eléctricas del sólido.

En el caso de los semiconductores, la estructura de bandas se divide en dos: la banda de valencia y la banda de conducción. La banda de valencia se encuentra completamente llena de electrones, mientras que la banda de conducción se encuentra totalmente vacía de electrones. Entre ambas bandas, existe un espacio que las separa, el cual se conoce como banda prohibida. La diferencia energética existente entre la banda

de valencia y la banda de conducción determina el valor energético de la banda prohibida [4].

Debido a que en los semiconductores, la banda de valencia se encuentra llena, esta no presenta estados energéticos vacíos cercanos a su máximo valor energético posible. Para que los electrones puedan ser liberados de la banda de valencia, deben migrar a estados energéticos situados en la parte inferior de la banda de conducción. Lo anterior puede ocurrir únicamente si se suministra energía al electrón de interés en la banda de valencia, mediante un estímulo externo con energía superior al valor de su energía de banda prohibida.

Los semiconductores se dividen en semiconductores intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos o puros, pueden sufrir la excitación de sus electrones de valencia con relativa facilidad por activación térmica o fotónica, ya que presentan valores de energía prohibida relativamente pequeños. La Figura 1a muestra una representación de la estructura de bandas para este tipo de semiconductores. Cuando ocurre la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, se deja un déficit de electrones en la primera. Debido a la influencia del campo eléctrico generado, la posición de ese electrón faltante cambia al llenarse con un electrón de la banda de valencia, proceso que se repetirá múltiples ocasiones. Este proceso es más fácil de entender si se visualiza al electrón faltante como una partícula positiva que tiene carga de igual magnitud a la del electrón pero con signo opuesto, a dicha partícula positiva se le conoce como hueco. La suma de un electrón que ha sido promovido y el hueco que deja atrás, comúnmente se conocen como par electrón-hueco o bien como excitón [5].

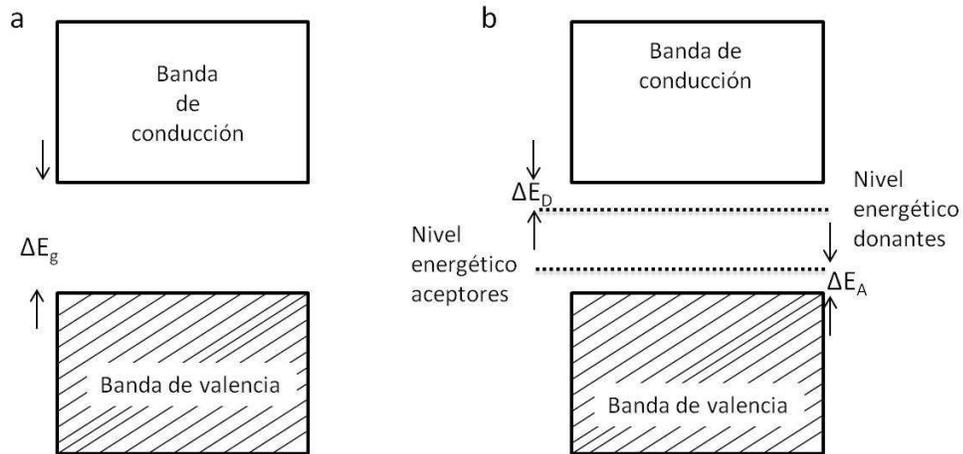


Figura 1. Teoría de bandas para a) un semiconductor intrínseco y b) para un semiconductor extrínseco.

Ya que existen dos portadores de cargas para un semiconductor intrínseco (electrón y hueco) la conductividad producida por el fenómeno de conducción se debe de expresar de la siguiente manera:

$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_h \quad (1)$$

Donde n es el número de electrones libres por unidad de volumen, μ_e es la movilidad del electrón, p es el número de huecos generados por unidad de volumen, μ_h es la movilidad de los huecos (la magnitud de μ_h es siempre inferior a la de μ_e para semiconductores) y $|e|$ es el valor absoluto de la carga del electrón. Ya que para los semiconductores intrínsecos, por cada electrón generado se produce un hueco, la ecuación anterior se puede simplificar como:

$$\sigma = n_i|e|(\mu_e + \mu_h) \quad (2)$$

Donde n_i se conoce como concentración de cargas intrínsecas.

Los semiconductores extrínsecos (ver figura 1b para representación de teoría de bandas), son aquellos que presentan pequeñas impurezas en su estructura. Si la impureza provoca un exceso de electrones (donador de electrones) en la estructura del semiconductor, se le conoce como semiconductor tipo n. En este caso, el número de electrones en la banda de conducción excederá en gran manera el número de huecos en la banda de valencia ($n \gg p$), ya que los electrones que se promueven son los proporcionados por la impureza y no se crean huecos en la banda de valencia. Debido a lo anterior, se dice que los electrones son las cargas mayoritarias contrario a los huecos, que en este caso son cargas minoritarias. La conductividad del sistema puede reducirse a la conductividad de los electrones presentes. Si tomamos la ecuación 1 y simplificamos para dejar todos los términos en función de la conductividad de los electrones, se obtiene la siguiente expresión:

$$\sigma \cong n|e|\mu_e \quad (3)$$

Si en la estructura del semiconductor se tiene la situación opuesta, es decir si la impureza presente produce una deficiencia de electrones (aceptor de electrones) en la estructura del semiconductor se le conoce como semiconductor tipo p. En este caso, el número de huecos presentes es mucho mayor que la concentración de electrones ($p \gg n$) y se considera que los huecos son los responsables de la conducción de material y son las cargas mayoritarias del sistema. Tomando en cuenta lo anterior, se puede deducir que la conductividad del material puede expresarse como:

$$\sigma \cong p|e|\mu_h \quad (4)$$

Debido a las propiedades descritas y los diferentes mecanismos que se tienen para inducir la conducción y modificar el valor de la energía de banda prohibida, los semiconductores son materiales que pueden fácilmente ser aplicados en diferentes dispositivos de interés tecnológico.

Esto da pie al nacimiento de una rama de la física, la cual se conoce como optoelectrónica, la cual es el nexo entre los sistemas ópticos y los sistemas electrónicos y se sirve de los semiconductores para convertir un fotón incidente de energía $h\nu$ en una corriente eléctrica aprovechable.

Muchos aparatos que utilizamos en nuestra vida diaria, (como las computadoras, proyectores, cámaras fotográficas, lectores de CD, etc) integran dispositivos optoelectrónicos. Entre todas las aplicaciones de optoelectrónicos, las que actualmente están causando mayor interés son aquellas que servirían como medios de conversión de energía. Tal es el caso de los dispositivos fotovoltaicos (celdas solares, fotoresistores, etc.) los cuales pueden transformar directamente la energía solar en energía eléctrica.

De acuerdo con el principio del efecto fotovoltaico, cuando un fotón, proveniente de una fuente externa de radiación, interactúa con un semiconductor, puede ser reflejado, absorbido o transmitido a través del material. Cuando el fotón se absorbe en la banda de valencia, la energía del electrón en ella se incrementa debido a la energía suministrada por el fotón. Si la energía de dicho fotón es mayor que el valor de la energía de banda prohibida (E_g) del semiconductor, el electrón puede saltar a la banda de conducción donde puede moverse libremente y deja detrás un hueco en la banda de valencia. Este

electrón en la banda de conducción puede ser removido por la presencia del campo eléctrico proveniente de la unión n-p para producir una corriente externa. La ausencia de un campo eléctrico permitiría que el electrón se recombinara con el hueco que dejó atrás y la corriente generada no pudiera ser recuperada [5].

En un segundo caso, el fotón que incide sobre un semiconductor no tiene suficiente energía como para promover el electrón, el exceso de energía que adquiere el átomo excitado se transforma en energía cinética, produciendo un aumento de temperatura en el material. Lo anterior, es la principal razón por la que los sistemas fotovoltaicos presentan una eficiencia menor a la esperada en el proceso de conversión de energía. Para evitar dicho fenómeno, se intenta crear ventanas de absorción que abarquen amplios rangos del espectro electromagnético utilizando diferentes semiconductores acoplados en un mismo sistema.

La unión de un semiconductor tipo n y un semiconductor tipo p da lugar a la unión n-p, la cual es clave en el movimiento de electrones dentro del sistema fotovoltaico ya que facilita su transporte. Además, algunos de los electrones y huecos migran a la frontera entre semiconductores creando un campo eléctrico a lo largo de la unión.

Un sistema fotovoltaico es un módulo en estado sólido que convierte la luz solar directamente en electricidad, sin producir ningún subproducto dañino para el medio ambiente. Estos dispositivos pueden construirse en cualquier tamaño y capacidad, además su diseño puede ser fácilmente modificado para incrementar la eficiencia final. Por ejemplo, en la Figura 2 se muestra un diagrama que ilustra la forma en que varias

celdas fotovoltaicas se conectan para formar un panel o módulo solar, el cual es la unidad básica del conjunto final y se puede interconectar, ya sea en serie o paralelo, para obtener diferentes voltajes o corrientes y lograr el rendimiento eléctrico deseado.

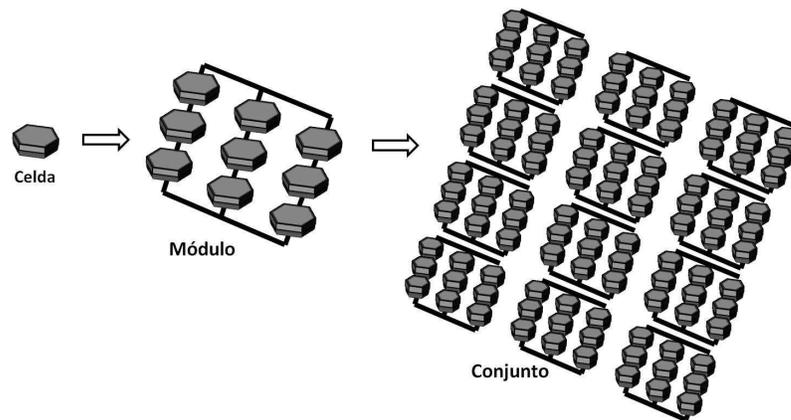


Figura 2. Esquema que representa la interconexión de celdas solares.

Ya que el funcionamiento de una fotosistema depende esencialmente de las características del semiconductor acoplado al sistema, la elección del mismo es un criterio fundamental. El parámetro más importante al elegir el semiconductor es el valor de E_g además de sus propiedades de conducción de carga, estabilidad química, toxicidad y costo de producción.

1.2 Nanomateriales y nanosemiconductores

La nanotecnología es un campo científico dedicado al estudio y manipulación de objetos con tamaños inferiores a los 100 nm. El principal interés que presentan los nanomateriales, es que a esta escala se muestran propiedades diferentes o se intensifican

las ya existentes, debido a los fenómenos de interacción entre átomos adyacentes confinados que no se observan en un cristal de tamaño convencional.

Un claro ejemplo se observa en las nanopartículas metálicas, en las cuales, se presenta una absorción de energía electromagnética dentro de la región visible, lo que se refleja en coloraciones vistosas y poco comunes. Por ejemplo, las nanopartículas de oro, presentan una coloración que va del rojo al violeta cuando se encuentran por debajo de los 100 nm; mientras que las de plata, presentan una coloración amarilla pálido a esta misma escala [6].

Otro caso interesante puede ser apreciado para los semiconductores, para los que se conocen los valores de E_g para monocristales de alta densidad, valor que se utilizó durante mucho tiempo como un método de caracterización del material. Cuando un semiconductor se lleva a la escala nanométrica, se puede observar que el valor de E_g se modifica, aumentando en magnitud entre más pequeño es el nanocristal [7,8].

Lo anterior se debe al fenómeno de confinamiento cuántico, el cual se presenta para semiconductores cuyo tamaño de partícula disminuye de manera que se alcanzan tamaños inferiores al radio del excitón de Bohr. Para entender esto, es necesario entender la manera en la que los electrones se sitúan dentro de la estructura atómica del semiconductor.

La ecuación de onda correspondiente para un electrón es la ecuación de Schrödinger, la cual describe al Hamiltoniano (\hat{H}), el cual es un operador que consiste en la suma de operadores que representan la energía cinética y la energía potencial de un electrón y se puede expresar tal como se muestra en la ecuación 5.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V_{(r)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{(r)} \quad (5)$$

El primer término de la ecuación se deriva la energía cinética y el segundo término de la energía potencial de un electrón cuando interacciona (interacciones coulombicas) con el medio que lo rodea. La solución de dicha ecuación proporcionará los valores energéticos de los estados permitidos para el electrón. Además de ella se puede obtener la función de onda (ψ), la cual da una descripción probabilística del electrón, mientras que el cuadrado de la función de onda ($|\psi_{(r)}|^2$), describe la densidad probabilística de un electrón en una posición (r) determinada [9].

El confinamiento de un electrón se puede dar en una (pared cuántica), dos (nanoalambre) o tres (punto cuántico) dimensiones. Si se toma un electrón y se confina en una caja de longitud l , en la cual la energía potencial asociada es cero y tiende a infinito en los límites de la caja, entonces se puede resolver la ecuación de Schrödinger considerando que $V(x) = 0$ y $\psi(r) = 0$ cuando $x = 0$ y $x = l$. La solución nos arroja los valores de energía E y las correspondientes funciones de onda ψ , cada una de las cuales definen un estado de energía específico del electrón, las cuales se pueden definir por la ecuación 6:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad \text{donde } n=1,2,3\dots \quad (6)$$

Los valores discretos de energía E_1, E_2 , etc, corresponden a los números cuánticos $n = 1, 2$, etc y representan los diferentes estados energéticos permitidos para un electrón confinado. Además se puede calcular la diferencia energética que existirá entre dos niveles sucesivos, dicho valor se puede obtener a partir de la ecuación 7:

$$\Delta E = (2n + 1) \frac{h^2}{8ml^2} \quad (7)$$

La diferencia energética que existe entre los diferentes estados energéticos permitidos (ecuación 6), describe el efecto de cuantización o discretización, si este valor se volviera cero, se tendría un flujo continuo de energía, tal como sucede para un electrón libre y no se observarían los efectos de confinamiento.

Además, si se analiza la ecuación 6 se puede observar que la diferencia energética entre dos niveles sucesivos disminuye mientras que la longitud de la caja aumenta. De esta manera, el espacio entre dos niveles electrónicos sucesivos disminuye mientras el electrón se propaga o deslocaliza a lo largo de la cavidad confinada. En el límite del espacio de confinamiento, cuando $l \rightarrow \infty$, no existe más el confinamiento y ΔE se vuelve cero, indicando el límite de la cuantización.

Por lo anterior, se dice que debido a la limitación espacial que actúa como una barrera de potencial, el par electrón-hueco presenta fuertes efectos de confinamiento. Esto produce que las interacciones coulombianas alteren los niveles de energía permitidos, dando lugar a una distribución electrónica discreta y la formación de bandas de energías intermedias entre los niveles de transición.

Lo anterior, provoca físicamente un incremento en el valor de la energía de banda prohibida, modificándola del valor reportado para el material de tamaño convencional.

1.3 Nanopartículas metálicas

La investigación en nanomateriales metálicos ha llamado la atención de investigadores y empresarios, ya que las nanopartículas de plata y oro presentan propiedades que impactan en la electrónica, magnetismo, catálisis e incluso áreas médicas.

La principal característica a considerar para este tipo de nanomateriales es la absorción anisotrópica de luz que presentan, la cual se asocia a un conjunto de oscilaciones en el mecanismo de conducción electrónica de dichas partículas. Dicho fenómeno se conoce como resonancia de plasmón superficial (SPR*, por sus siglas en inglés) y es de vital importancia cuando dichos materiales quieren ser aplicados en dispositivos electrónicos. Una característica interesante de dicho fenómeno es que es altamente sensible a cambios en estructura y tamaño de las nanopartículas [10].

Un plasma es un sistema paridad de cargas positivas y negativas, en donde al menos unas de ellas presenta movilidad. Para un metal, los electrones representan esas cargas móviles, las cuales se compensan con los cationes de la red cristalina correspondiente. Debido a esto, se considera que los electrones libres que se encuentran en movimiento y confinados en una red constituida por cationes, tendrán un comportamiento de plasma.

La oscilación de la cual son objeto los electrones libres dispersos en la red catiónica de un metal, corresponde a una excitación longitudinal que ocurre en el total de electrones libres. Por lo que se afirma, que un plasmón es un cuanto de oscilación del plasma, por lo que puede ser excitado al reflejar un electrón o un fotón en una película

metálica. Para ilustrarlo, la figura 3a representa la oscilación que tendría lugar en el total de electrones libres de una esfera metálica.

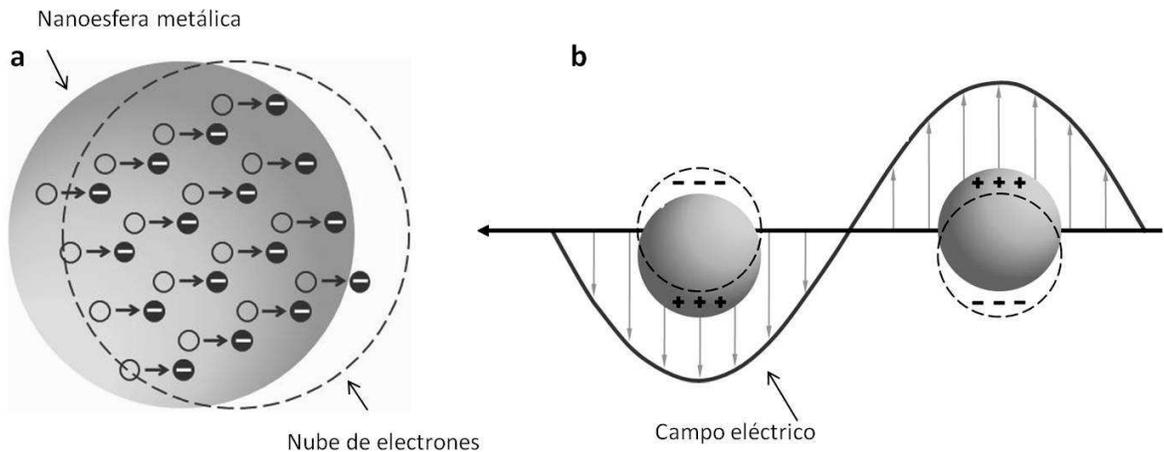


Figura3. a) Oscilación de electrones en una esfera metálica y b) Representación del plasmón superficial localizado correspondiente al desplazamiento de la nube electrónica de una nanoesfera metálica.

El fenómeno de resonancia sucede cuando la frecuencia y el vector de onda de dos ondas son aproximadamente iguales. Para que un plasmón entre en resonancia, es necesario que interactúe con un fotón, dando lugar a un plasmón-polaritón*. Un plasmón superficial es la oscilación de electrones que se encuentran en la interface de dos materiales e interactúa con un fotón para formar un plasmón-polaritón superficial, produciendo una excitación denominada resonancia de plasmón superficial (SPR) [5,10].

En el caso de una nanoestructura metálica, la onda electromagnética de la SPR se encuentra confinada en el espacio delimitado por el nanocrystal (ver Figura 3b), y al encontrarse localizada en un espacio definido se le denomina resonancia de plasmón

* Un polaritón es un cuanto del campo de ondas transversales de excitación del material-fotón. Por lo tanto, la interacción de un fotón, un excitón o un plasmón con un fotón original un fotón-polaritón, un excitón-polaritón o un plasmón-polaritón, respectivamente.

superficial localizada (LSPR), dicha propiedad permite observar bandas definidas de absorción e incrementos considerables del campo electromagnético asociado.

1.4 Polímeros conductores y películas híbridas

Dentro de la gama compuestos orgánicos se encuentran los polímeros, los cuales se forman a partir de unidades simples de un compuesto llamado monómero. Existen polímeros naturales, como las proteínas y los ácidos nucleicos, además de los polímeros sintetizados químicamente, los cuales son fundamentales en la forma de vida de la sociedad moderna. Estos polímeros sintéticos presentan propiedades mecánicas y son los principales aislantes eléctricos y térmicos, lo que permitida su utilización en sectores amplios de la industria química.

Debido a esas propiedades aislantes, los polímeros no podían ser utilizados como conductores eléctricos. Sin embargo, en el año 2000 los químicos Alan J. Heeger, Hideki Shirakawa y Alan G. MacDiarmid reciben el Premio Nobel por sus trabajos en la síntesis de polímeros conductores, los cuales son estructuras poliméricas que presentan la capacidad de conducir la electricidad.

Los primeros polímeros conductores que se sintetizaron fueron el polipirrol, el politiofeno, y la polianilina. Dichos compuestos, pueden ser sintetizados vía oxidación química [11,12] o bien mediante la electropolimerización[13,14] de los monómeros.

Los polímeros conductores presentan propiedades eléctricas, cambian con su estado de oxido-reducción, el cual se encuentra íntimamente ligado a su estructura

química. De esta manera es posible controlar el comportamiento eléctrico de potencial con estímulos eléctricos adecuados para cerrar o abrir el circuito eléctrico constituido parcial o totalmente por un polímero conductor determinado. La capacidad conductora de estos polímeros radica en la deslocalización de la carga de los polarones (par anión-cación) dentro de la cadena polimérica. Estas propiedades eléctricas son aprovechadas en la construcción de material electroactivo en dispositivos electrónicos como diodos, semiconductores metal-aislante (MIS), los transistores de efecto de campo MIS (MISFET), materiales electrocrómicos, baterías recargables y biosensores.

Uno de los polímeros conductores más interesantes es el politiofeno y sus derivados, los cuales han atraído la atención debido a que tienen una conductividad eléctrica elevada, la cual puede ser modificada fácilmente al modificar parámetros durante su síntesis. Además tiene la propiedad de ser un emisor de luz y presenta una alta movilidad de efecto de campo y sobretodo, puede sintetizarse para ser soluble en solventes prótico y apróticos, lo que le da gran versatilidad a la hora de establecer una aplicación específica [15-16].

Con el afán de mejorar la tecnología existente en cuanto a captación de energía y versatilidad de aplicaciones, se han generado materiales híbridos. Se considera un material híbrido al generado al unir dos materiales de distinta naturaleza, en el caso de las películas polímero semiconductor, el material inorgánico, representado por los semiconductores asociados, y el material orgánico, representado por la matriz polimérica, interactúan para generar un material que aprovecha las mejores características de cada uno de sus constituyentes.

Gracias al avance que se ha tenido en los últimos años en el conocimiento y mejora de los sistemas fotovoltaicos basados en materiales inorgánicos diferentes al silicio y al desarrollo de polímeros semiconductores orgánicos, se han dedicado grandes esfuerzos para desarrollar diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs), como resultado actualmente se cuenta con una tecnología ya madura que está entrando al mercado en dispositivos que requieren pantallas delgadas y flexibles. La maduración de la tecnología de los OLEDs impulsó a otras tecnologías basadas en materiales orgánicos, entre ellas las celdas solares orgánicas de películas sólidas de estructura amorfa (Organic Photovoltaics, OPVs) que permiten el absorbe la luz para transformarla en electricidad [17-20].

Las celdas OPVs presentan actualmente una eficiencia de alrededor de 9 % [21-23] en contraparte de las celdas inorgánicos que se encuentra por encima del 20 %. Sin embargo La evolución de la eficiencia de conversión lograda desde los años 70's en las celdas OPVs ha sido impactante: en 1975 se reportó un 0.001 % [24], en 1986 se obtuvo un 1.0 % [25], en 2006 fue del 5.5 % [26], en 2009 del 6.1 % [27] y actualmente (2011-2012) se han reportado eficiencias superiores al 9 % [28-31]. No obstante, en la literatura la mayoría de las investigaciones reportan eficiencias típicas entre 3 y 5 % [32]. Lo anterior hace de este tipo de sistemas una interesante y versátil rama tecnológica con amplias expectativas.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

Si bien es cierto que el incrementar el valor de la E_g provoca una disminución de la absorción de energía en el sistema fotovoltaico, esto presenta una ventaja importante ya que también menos de esa energía absorbida se pierde como calor, aumentando la eficiencia de la celda. Tomando en cuenta que sólo un par electrón-hueco se produce con un fotón, la máxima eficiencia de un sistema fotovoltaico no es muy alta; por ejemplo, se puede calcular una eficiencia máxima de 33.7% para celdas solares de acuerdo al límite Shockley-Queisser [33].

En sistemas nanoestructurados que presentan efectos de confinamiento cuántico, se ha encontrado que la eficiencia en la conversión de energía puede ser superado si se utilizan semiconductores que sean capaces de duplicar o triplicar el valor de su E_g . Esto se debe a que si un fotón contiene la energía de nE_g es posible que dé lugar a la formación de n excitones (donde n es un número entero) que producirán n veces la cantidad de corriente generada dentro del sistema [34-35]. Un claro ejemplo es el realizado por Hanna y Nozikhan quienes han calculado que utilizando este tipo de sistemas se pueden alcanzar eficiencias de 44% para celdas solares de luz no concentrada y de hasta un 66% para celdas solares que cuentan con dispositivos de concentración de la radiación [34].

La síntesis de semiconductores se realiza comúnmente en reactores batch utilizando solventes orgánicos. En los últimos años la síntesis de estos materiales se ha diversificado para dar pie a la formación de nanosemiconductores que presenten las

características ópticas descritas anteriormente. Los métodos coloidales, micelares, sol-gel, microondas, entre otros han sido utilizados y en todos ellos el control de la temperatura, solvente, surfactante, ligandos, precursores entre otros parámetros han dado lugar al control y reproducibilidad de nanosemiconductores en tamaños y morfologías específicas [36-40].

Independientemente del método de síntesis utilizado, existen factores que permiten tener una idea clara si el producto obtenido es un posible candidato para los sistemas fotovoltaicos. Los más significativos son la anchura a la mitad de la banda de emisión (FWHM) y el porcentaje de eficiencia cuántica (PLQY) en los espectros de fotoluminiscencia. El FWHM debe presentar valores mínimos, ya que esto indica una monodispersidad en el tamaño y morfología de las partículas del semiconductor. El PLQY debe ser lo más elevado posible, [41] lo que indica que la calidad optoelectrónica del material es óptima pues define una lenta recombinación del par electrón-hueco para procesos no radiativos, incrementando así la eficiencia de la conversión de energía. Además de estos parámetros, la estabilidad del material a la oxidación, la estabilidad de la unión n-p, el costo del material, el proceso de síntesis y factores ambientales definen el mejor material a ser utilizado en un sistema fotovoltaico [1,41-42].

Ciertamente el uso de semiconductores como CdS o ZnS no es interesante desde el punto de vista de multiplicación de cargas ya que los valores de E_g (E_g CdS = 2.5eV, E_g ZnS = 3.6) son altos y no permiten un efecto importante en la eficiencia final de la celda solar. Sin embargo, materiales como CdTe ($E_g = 1.5$ eV) FeS₂, Cu₂S ($E_g = 1.21$ eV), PbS ($E_g = 0.41$ eV), PbSe ($E_g = 0.28$ eV) y Cu₂ZnS son interesantes candidatos para ser utilizados en celdas solares con generación de multicargas debido a

sus valores de E_g y los efectos cuánticos que pueden presentarse en la nanoescala [1, 42, 43]

El PbS un es semiconductor de interés en multiplicación de carga debido a que presenta un valor de E_g relativamente pequeño, comparado con otros semiconductores ($E_g = 0.41$ eV), y además presenta un valor de radio de exciton de Bohr relativamente alto (18 nm). Debido a estas características, el PbS presenta importantes fenómenos de confinamiento cuántico que derivan en un incremento de las propiedades optoelectrónicas del material. Recientes investigaciones proponen el uso de nanopartículas de PbS como candidatos importantes en sistemas fotovoltaicos de alta eficiencia [44].

El Cu_2S es un material que tiene gran importancia dentro de los dispositivos de almacenamiento de energía ya que presenta propiedades interesantes en cuanto a semiconducción y capacidad fotovoltaica. El Cu_2S es un semiconductor indirecto, que presenta un E_g de 1.21 eV y ha sido ampliamente estudiado y utilizado como componente de celdas solares. Se han reportado diversas morfologías adoptadas para este material, tal como nanobarras, nanodiscos, nanoalambres o nanoflores, todas ellas con morfología y tamaños bien definidos [43]. En dichos trabajos se demuestra que es un material que puede ser fácilmente dirigido durante su crecimiento debido al uso de agentes acomplejantes o surfactantes, lo que representa una ventaja durante su síntesis y acoplamiento.

La síntesis y caracterización de semiconductores tales como CdS y ZnS se ha llevado a cabo mediante diversos métodos, [38, 40] uno de los que mejores resultados ha

producido en cuanto a monodispersidad y control del tamaño de las partículas, es la síntesis mediante microondas [45-47]. Este método permite obtener diferentes morfologías al llevar a cabo la síntesis del mismo material en diferentes medios estabilizantes y al variar las concentraciones del mismo. Por ejemplo, en la síntesis de CdS diferentes morfologías como barras, flores y platos hexagonales se han logrado variando solamente la concentración citrato de sodio como agente acomplejante de Cd^{2+} [45]. Además, se sabe que las nanopartículas semiconductoras sintetizadas por microondas presentan importantes propiedades de fotoluminescencia; por ejemplo nanopartículas de ZnS sintetizadas por medio de microondas presentan altos valores de PLQY que pueden ser modificados al cambiar los contra iones derivados de los precursores de las sales de zinc empleadas en la síntesis [46]. Por último, se sabe que la dispersidad del sistema se basa en la potencia a la cual se lleva a cabo la síntesis del semiconductor [46-48]. Por lo que la combinación de CdS y/o ZnS con PbS y Cu_2S presenta una ventaja en sistemas de multiplicación de cargas a aplicarse en un sistema fotovoltaico.

Las propiedades físicas y químicas así como la influencia de determinadas especies quelantes que se han estudiado para CdS y ZnS pueden extenderse a materiales como FeS_2 , Cu_2S , PbS, o PbSe ya que presentan una naturaleza química similar; lo que predice obtener un producto con alto grado de monodispersidad en tamaño de partícula, que presente valores importantes de PLQY y que además pueda dirigirse su crecimiento sin la necesidad de introducir factores que puedan afectar significativamente las propiedades optoelectrónicas del material [42-43, 47, 49].

Además del material a utilizar y el método de síntesis empleado un factor a tomar en cuenta es el proceso de acoplar los diferentes semiconductores que formarán parte de la celda solar sin afectar, o afectar en lo mínimo posible, las características estructurales y optoelectrónicas que presentaba el material después de ser sintetizado. Algunos de los principales cuidados que se deben de tener es que después del acoplamiento:

1. El nanocrystal debe ser activo como fotoabsorbente de la energía solar y permitir su conversión.
2. El transporte efectivo de los excitones debe ocurrir en distancias macroscópicas
3. El acoplamiento no debe ser tan fuerte que elimine el efecto de confinamiento cuántico pero al mismo tiempo debe ser lo suficientemente efectivo para lograr la separación del excitón.

Se prefiere utilizar nanocristales con una distribución de tamaños muy angosta además de que presenten distancias cortas entre los cristales, esto produce arreglos con un alto acoplamiento electrónico y una gran cantidad de electrones deslocalizados.

Debido a la dificultad del acoplamiento y para aprovechar de mejor manera la eficiencia de las uniones entre estos, una solución que se ha propuesto es el uso de estructuras tipo núcleo/coraza. Algunas de las ventajas que se han observado es que la eficiencia cuántica en fluorescencia aumenta significativamente, mientras que la estabilidad fotoquímica se incrementa debido al confinamiento del excitón en el centro de la estructura. Si el excitón se confina en el centro de la estructura el tiempo de vida del par electrón-hueco aumenta debido al traslape de las longitudes de onda de

activación lo que es benéfico para trabajar en sistemas fotovoltaicos [50-51]. Actualmente las investigaciones de nuevas estructuras núcleo/coraza/coraza es de gran interés para encontrar materiales que presenten altos valores de PLQY y con periodos largos de vida media del excitón. Por ejemplo, la estructura compuesta por CdTe/CdSe/ZnS es soluble en medio acuoso al ser tratado con ácido 3-mercaptopropiónico y además presenta un PLQY de 84% en medio acuoso, lo que significa uno de los mejores resultados en luminiscencia para semiconductores nanocristalinos. [51-52] Además, se ha encontrado que estas nanoestructuras pueden ser encapsuladas en matrices poliméricas de manera sencilla sin afectar en gran manera sus propiedades optoelectrónicas [53]

En los últimos años, con el fin de acoplar los sistemas fotovoltaicos a un mayor número de electrónicos, el uso de sustratos flexibles ha cobrado fuerza. Una iniciativa ha sido el uso de películas metálicas sobre las que son depositadas las partículas del semiconductor, esto da flexibilidad y se utiliza como colector de electrones, pero al no ser transparente se limita su aplicación [54]. Otra opción es el uso de matrices poliméricas, estas presentan la ventaja de tener una transparencia superior a las películas metálicas pero presentan el problema de una conductividad inferior, lo que dificulta la recolección de la corriente generada, además requiere un cuidadoso tratamiento durante el proceso de deposición del semiconductor debido a su temperatura de degradación [55].

Se han reportado polímeros conductores con buenas propiedades eléctricas, produciéndolos en forma de películas orientadas y fibras flexibles, lo cual ha abierto grandes oportunidades para su utilización en una amplia variedad de productos, tales

como sistemas de disipación electrostática, baterías, diodos, transistores, etc. El politiofeno está entre los polímeros orgánicos sintéticos más investigados y en éste, tal como en los semiconductores, la conducción eléctrica depende del dopado, creando bandas parcialmente llenas por medio del cual los electrones libres conducen la electricidad. Las propiedades eléctricas del politiofeno están en función de las condiciones de síntesis (temperatura, morfología y nivel de dopado). La conductividad eléctrica de éste material puede variar desde un comportamiento como aislante (10^{-10} S/cm) hasta como un conductor (10^5 S/cm), dependiendo de la técnica de procesamiento. Además, el politiofeno presenta otras características deseables ya que puede ser fácilmente sintetizado y procesado, presentando buena estabilidad a temperatura ambiente y un costo relativamente bajo. También se pueden añadir nanopartículas metálicas a la matriz polimérica, incrementando la conductividad de la misma y facilitando el transporte de carga. [15-17]

Por lo tanto, en el presente trabajo se estudiará la síntesis, caracterización y acoplamiento de nanoestructuras semiconductoras tipo núcleo/coraza/coraza de PbS/Cu₂S/ZnS y PbS/Cu₂S/CdS en una matriz polimérica conductora de politiofeno para obtener un arreglo que de acuerdo a sus características permitiría aumentar la eficiencia de conversión de energía solar en energía eléctrica en un sistema fotovoltaico

2.1 HIPÓTESIS:

Las nanoestructuras semiconductoras PbS/Cu₂S/ZnS y PbS/Cu₂S/CdS acopladas a una matriz polimérica conductora presentan las características optoelectrónicas necesarias para ser utilizadas en sistemas fotovoltaicos de alta eficiencia de conversión de energía.

2.2 OBJETIVO GENERAL:

Sintetizar, caracterizar y acoplar nanoestructuras semiconductoras PbS/Cu₂S/ZnS y PbS/Cu₂S/CdS en una matriz polimérica conductora para obtener películas híbridas con las características optoelectrónicas necesarias para ser utilizadas en sistemas fotovoltaicos de alta eficiencia de conversión de energía

2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Sintetizar y caracterizar mediante diversas técnicas las nanoestructuras de Ag.
- Sintetizar nanoestructuras tipo núcleo/coraza/coraza de PbS/Cu₂S/ZnS y PbS/Cu₂S/CdS mediante el uso de estabilizadores y modificadores superficiales.
- Caracterizar las nanopartículas obtenidas mediante diversas técnicas analíticas para obtener sus características estructurales.
- Sintetizar politiofeno conductor y caracterizarlo estructural y electroquímicamente.
- Acoplar las nanopartículas semiconductoras y las nanoestructuras de plata a la matriz polimérica para la generación de películas híbridas.
- Caracterizar las películas obtenidas mediante diversas técnicas analíticas.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

Para estudiar las diferentes etapas que corresponden a cada uno de los objetivos planteados para el desarrollo de este trabajo se presentarán la síntesis de nanopartículas semiconductoras, la síntesis de nanopartículas metálicas y la síntesis del polímero conductor; posteriormente se presenta la generación de partículas híbridas.

3.1 Síntesis de nanoestructuras semiconductoras

3.1.1 Síntesis de nanopartículas de PbS

Síntesis utilizando mercaptoácidos como estabilizantes (PbS-MAA y PbS-MPA): Para la síntesis de nanopartículas de PbS, se han reportado investigaciones en donde se varía el uso de estabilizantes y medio de reacción. Como propuesta inicial en el presente trabajo, se estableció la metodología propuesta reportada por Aldek et al. [52] en donde se utilizan mercaptoácidos como fuente de S^{2-} y al mismo tiempo actúan como directores de morfología. Los reactivos utilizados fueron cloruro de plomo ($PbCl_2$, 99.8%) y ácido mercaptoacético (MAA, 70.0%) de la marca Fermont, ácido mercaptopropiónico (MPA, 97.0%) de la marca Alfa Aesar, citrato de sodio (CitNa,

99.0%) y tioacetamida (TAA, 98.0%) e hidróxido de potasio (KOH, 95%), los cuales se adquirieron con Sigma Aldrich. Todos los reactivos se utilizaron sin alguna purificación y se utilizó medio acuoso en todos los casos para la preparación de las disoluciones. Los residuos generados del procedimiento descrito se almacenaron en el contenedor E: Tóxico, de acuerdo al sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

Para la síntesis, se montó un equipo de reflujo, y se colocó en un matraz de 3 bocas MAA o MPA disueltos en H₂O hasta obtener 50 mL de disolución con diferentes relaciones Pb-MAA y Pb-MPA. La TABLA 1 muestra las condiciones para los diferentes experimentos, los cuales se mantuvieron a reflujo y agitación durante 3 horas.

TABLA 1.
CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA SÍNTESIS DE
NANOPARTÍCULAS DE PbS-MAA Y PbS-MPA

Serie	Experimento	Estabilizante	Relación metal: ligando	pH
PbS-MAA	P1A	MMA	1:2	7.0
	P2A	MMA	1:2	9.0
	P3A	MMA	1:5	7.0
	P4A	MMA	1:5	9.0
PbS-MPA	P1P	MPA	1:2	7.0
	P2P	MPA	1:2	9.0
	P3P	MPA	1:5	7.0
	P4P	MPA	1:5	9.0

Síntesis utilizando citrato de sodio como estabilizante (PbS-CitNa): Para la síntesis de nanopartículas semiconductoras, se han reportado investigaciones en donde utilizan ácidos carboxílicos como estabilizantes, entre ellos se puede ver al citrato de sodio como una opción no tóxica y de bajo costo. Para la síntesis de PbS se varió la metodología propuesta por Serrano et al.[46] en donde se utilizan TAA como fuente de S^{2-} y citrato de sodio como directores de morfología.

Para la síntesis, se montó un equipo de reflujo y se colocó en un matraz de 3 bocas la cantidad de CitNa correspondiente y se disolvieron en H_2O para obtener 45 mL de disolución. Se calentó hasta llegar a condiciones de reflujo y se agregó 1 mL de una disolución de $PbCl_2$ 30 mM. Se ajustó pH y se agregó 1mL de TAA 30 mM. Se llevó a 50 mL y dejó a reflujo por 30 min. La tabla 4.3 muestra las condiciones para los diferentes experimentos realizados.

TABLA 2.
CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA SÍNTESIS
DE NANOPARTÍCULAS DE PbS-CitNa

Exp.	Conc. Cit Na	pH	Exp.	Conc. Cit Na	pH
P17C	1.0 mM	7.0	P38C	3.0 mM	8.0
P27C	2.0 mM	7.0	P19C	1.0 mM	9.0
P37C	3.0 mM	7.0	P29C	2.0 mM	9.0
P18C	1.0 mM	8.0	P39C	3.0 mM	9.0
P28C	2.0 mM	8.0			

3.1.2. Síntesis de nanopartículas de PbS/Cu₂S

Síntesis utilizando mercaptoácidos como estabilizantes con reducción in situ de Cu²⁺ (PbS/Cu₂S-MPAi): Para la síntesis de nanopartículas de PbS/Cu₂S, se siguió una metodología que se fue adaptando al considerar los diversos factores que pueden afectar dicha reacción. Además se utilizaron diversos estabilizantes y se estudió el efecto de dichos factores. Como propuesta inicial en el presente trabajo, se estableció la metodología propuesta por Aldek et al.[52] en donde se utilizan mercaptoácidos como fuente de S²⁻ y al mismo tiempo actúan como directores de morfología para la obtención de la coraza del compuesto deseado.

Los reactivos utilizados fueron cloruro de plomo (PbCl₂, 99.8%) y cloruro de cobre (II) (CuCl₂·2H₂O, 99.2%) de la marca Fermont, ácido mercaptopropiónico (MPA, 97.0%) de la marca Alfa Aesar, citrato de sodio (CitNa, 99.0%) y tioacetamida (TAA, 98.0%) e hidróxido de potasio (KOH, 95 %), los cuales se adquirieron con Sigma Aldrich. Todos los reactivos se utilizaron sin alguna purificación y se utilizó medio acuoso en todos los casos para la preparación de las disoluciones. Debido a la presencia de Pb, los residuos generados del procedimiento descrito se almacenaron en el contenedor E: Tóxico, de acuerdo al sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

Serie 1: Una vez obtenidas las partículas de PbS-MPA, se procedió a generar la capa de Cu₂S. Para esto se agregó un exceso de MPA en el sistema y se dejó calentar la

mezcla hasta llegar a condiciones de reflujo, posteriormente se agregó una disolución de CuCl_2 en 25 mL de H_2O .

Serie 2: Debido a ciertas características que presentaba el material obtenido, se modificó la síntesis colocando las partículas PbS-MPA en el sistema de reflujo, posteriormente se agregó una disolución de CuCl_2 en 25 mL de H_2O gota a gota y se dejó bajo calentamiento y agitación por 24 horas.

Serie 3: Debido a las observaciones realizadas en el material resultante, se procedió a modificar la ruta de síntesis. Se utilizaron las partículas de PbS-CitNa, se agregó una disolución de Cu^{2+} , la cual fue añadida al medio de reacción gota a gota con flujo de 0.3 mL/min.

Ya que se obtuvieron importantes resultados para la síntesis de PbS en medio citrato de sodio, pero se logró un mejor resultado en la síntesis de Cu_2S en presencia de MPA, se procedió a utilizar un método de síntesis en el que se incluyeran ambas especies.

Serie 4: Para esto, se realizó la síntesis de PbS-CitNa en presencia de CitNa 3 mM a $\text{pH} = 7$. Una vez obtenidas las partículas se añadió MPA para producir un intercambio de estabilizante sobre la superficie del PbS generado y se añadió gota a gota la solución de Cu^{2+} para producir el Cu_2S .

Síntesis utilizando mercaptoácidos como estabilizantes con reducción previa de Cu^{2+} (PbS/Cu₂S-MPA_r): Además se realizaron experimentos realizando una reducción previa del Cu^{2+} y así intentar disminuir el tamaño de partícula. Para realizar este experimento, se procedió a prepara las partículas de PbS-CitNa, a las que una vez sintetizadas, se sometieron a un burbujeo de $\text{N}_{2(g)}$ en la solución original. Enseguida se inyectó a flujo constante una solución que contenía iones Cu^+ . Se mantuvo bajo atmósfera de $\text{N}_{2(g)}$ y se llevó a condiciones de reflujo durante 3 horas bajo agitación.

3.1.3. Síntesis de nanopartículas de PbS/Cu₂S/ZnS

La síntesis de nanopartículas de PbS/Cu₂S/ZnS, se realizó utilizando los siguientes reactivos: cloruro de plomo (PbCl_2 , 99.8%) y cloruro de cobre (II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.2%) de la marca Fermont, ácido mercaptopropiónico (MPA, 97.0%) de la marca Alfa Aesar, citrato de sodio (CitNa, 99.0%) y tioacetamida (TAA, 98.0%), hidróxido de potasio (KOH, 95 %), cloruro de plomo (PbCl_2 , 99.8%) y acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 99.99%) de la marca J.T. Baker. Todos los reactivos se utilizaron sin alguna purificación y se utilizó medio acuoso en todos los casos para la preparación de las disoluciones. Debido a la presencia de metales pesados y sustancias orgánicas ligeramente tóxicas, los residuos generados del procedimiento descrito se almacenaron en el contenedor E: Tóxico, de acuerdo al sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

Para la síntesis del PbS/Cu₂S/ZnS, se partió de las partículas de PbS/Cu₂S-MPA obtenidas mediante el uso de estabilizadores mixtos. Se llevaron las partículas sin tratamiento previo ni lavados a reflujo y se añadieron 25 mL de tioacetamida en un solo paso y 25 mL de una solución de Zn(CH₃COO)₂ gota a gota, las cuales tenían concentraciones equivalentes para producir el compuesto ZnS. El esquema de síntesis de PbS/Cu₂S/ZnS se presenta en la Figura 4.

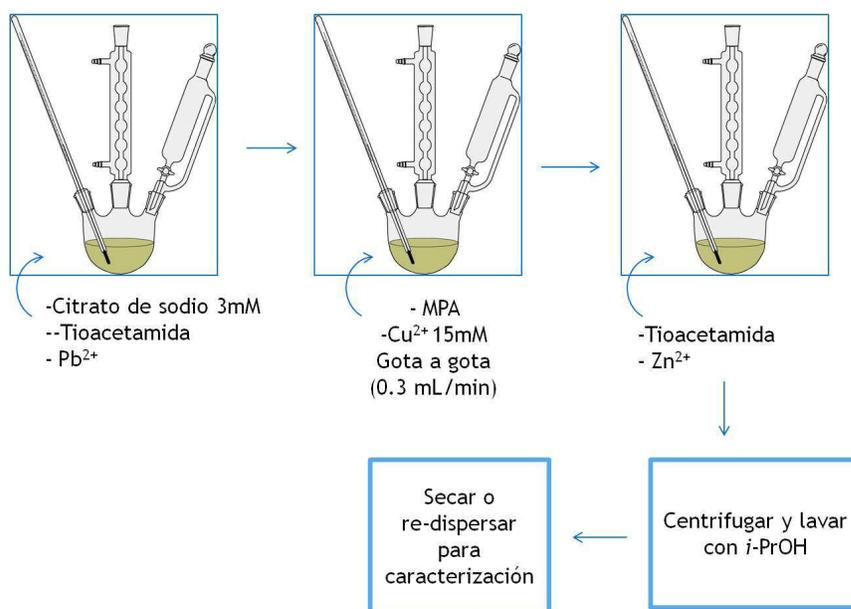


Figura 4. Esquema de la síntesis de PbS/Cu₂S/ZnS

Se realizaron diferentes experimentos, en los que se varió la concentración de TAA y Zn²⁺. La TABLA 3 muestra los diferentes experimentos realizados. Una vez que fueron agregadas las disoluciones anteriores, se dejó en condiciones de reflujo durante 3 horas.

TABLA 3
CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA
SÍNTESIS DE PbS/Cu₂S/ZnS

Experimento	Conc. Zn²⁺
FZ20	20 mM
FZ40	40 mM
FZ60	60 mM
FZ80	80 mM

Al finalizar las partículas resultantes se centrifugaron a 300 RPM durante 10 min, con lo que se pudo separa la mayor parte de las mismas del medio de reacción. Posteriormente, se procedió a lavar las partículas utilizando 2-propanol, el lavado se realizó 3 veces.

3.1.4. Síntesis de nanopartículas de PbS/Cu₂S/CdS

La síntesis de nanopartículas de PbS/Cu₂S/CdS, se realizó utilizando los siguientes reactivos: cloruro de plomo (PbCl₂, 99.8%) y cloruro de cobre (II) (CuCl₂·2H₂O, 99.2%) de la marca Fermont, y ácido mercaptopropiónico (MPA, 97.0%) de la marca Alfa Aesar, citrato de sodio (CitNa, 99.0%) y tioacetamida (TAA, 98.0%), e hidróxido de potasio (KOH, 95%) los cuales se adquirieron con Sigma Aldrich y Acetato de cadmio (Cd(CH₃COO)₂, 99.99%) de la marca Productos Químicos Monterrey. Todos los reactivos se utilizaron sin alguna purificación y se utilizó medio

acuoso en todos los casos para la preparación de las disoluciones. Debido a la presencia de metales pesados y sustancias orgánicas ligeramente tóxicas, los residuos generados del procedimiento descrito se almacenaron en el contenedor E: Tóxico, de acuerdo al sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

Para la síntesis de las nanopartículas de PbS/Cu₂S/CdS se partió de las partículas de PbS/Cu₂S obtenidas mediante el uso de estabilizadores mixtos, utilizando CitNa y MPA. Se llevaron las partículas sin tratamiento previo ni lavados a reflujo y se añadieron 25 mL de tioacetamida a la mezcla de reacción y 25 mL de una solución de Cd(CH₃COO)₂ gota a gota, las cuales tenían concentraciones equivalentes para producir el compuesto CdS. La ilustración de la síntesis se presenta en la Figura 5.

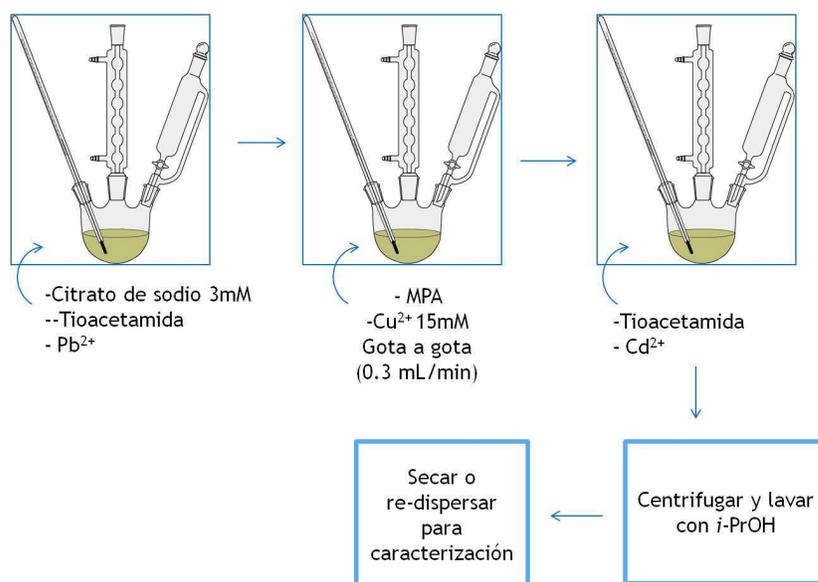


Figura 5. Esquema de la síntesis de PbS/Cu₂S/CdS

Se realizaron diferentes experimentos, en los que se varió la concentración de TAA y Cd^{2+} . La TABLA 4 muestra los diferentes experimentos realizados. Una vez que fueron agregadas las disoluciones anteriores, se dejó en condiciones de reflujo durante 3 horas.

Al finalizar las partículas resultantes se centrifugaron a 300 RPM durante 10 min, con lo que se pudo separar la mayor parte de las mismas del medio de reacción. Posteriormente, se procedió a lavar las partículas utilizando 2-propanol, el lavado se realizó 3 veces.

TABLA 4
CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA SÍNTESIS DE PbS/Cu₂S/CdS

Experimento	Conc. Cd^{2+}
FC20	20 mM
FC40	40 mM
FC60	60 mM
FC80	80 mM

3.1.5. Síntesis de nanopartículas de PbS/ZnS

Para la síntesis de nanopartículas de PbS/ZnS se utilizaron los siguientes reactivos: cloruro de plomo (PbCl_2 , 99.8%) de la marca Fermont, y ácido mercaptopropiónico (MPA, 97.0%) de la marca Alfa Aesar, citrato de sodio (CitNa, 99.0%) y tioacetamida (TAA, 98.0%), e hidróxido de potasio (KOH, 99%) los cuales se adquirieron con Sigma Aldrich y Acetato de Zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 99.99%) de la marca Productos Químicos Monterrey. Todos los reactivos se utilizaron sin alguna purificación y se utilizó medio acuoso en todos los casos para la preparación de las disoluciones. Debido a la presencia de metales pesados y sustancias orgánicas ligeramente tóxicas, los residuos generados del procedimiento descrito se almacenaron en el contenedor E: Tóxico, de acuerdo al sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

Serie 1. Síntesis coloidal: En una síntesis típica, se mezclaron 60 milimol de PbCl_2 en solución con un equivalente estequiométrico de TAA, se completó con agua a 50 mL, se añadió citrato de sodio hasta dejar la disolución 3 mM. Se ajustó el pH a 7 con NaOH 1M y se llevó a reflujo durante 30 min, obteniéndose una solución de color café claro. A la solución precursora de PbS sintetizada previamente, se le agregaron 180 milimol de MPA y se dejó reaccionar por 10 minutos. Después, se agregaron 10 milimol de TAA y se ajustó el pH a 8. Se mantuvo en reflujo mientras se añadió, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 10 mM con un flujo de 0.3mL/min y se dejó reaccionar por 6 horas.

Serie 2. Síntesis por microondas: La síntesis se llevó a cabo bajo condiciones similares a las del método tradicional, la Figura 6 muestra el esquema que se siguió para llevar a cabo la síntesis del material. En una síntesis típica, 60 milimol de PbCl_2 en solución con un equivalente estequiométrico de TAA, se completó con agua a 50 mL, se añadió de citrato de sodio hasta dejar la disolución 3 mM y se ajustó el pH a 8 con NaOH 1.0 M. Se llevó a un sistema de reflujo por microondas, en el cual se variaron los métodos de calentamiento, de acuerdo a lo especificados en la TABLA 5. Las nanopartículas obtenidas se centrifugaron para separarlas del medio de síntesis, se lavaron con acetona y acetonitrilo y se re-dispersadas en agua para posteriores caracterizaciones.

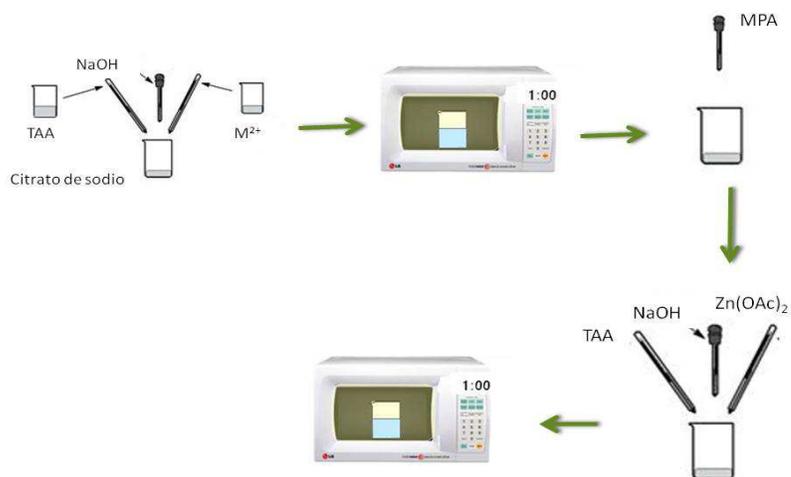


Figura 6. Síntesis vía microondas de PbS/ZnS

TABLA 5
MÉTODOS DE CALENTAMIENTO EN LOS EXPERIMENTOS PARA
SINTETIZAR NANOPARTÍCULAS DE PbS POR MICROONDAS.

Experimento	Tiempo de radiación (s)	
	Sí	No
PbS MW 5-5s	5	5
PbS MW 10-5s	10	5
PbS MW 15-5s	15	5
PbS MW 20-5s	20	5
PbS MW 60s	60	0

A la solución precursora de PbS se le agregaron 180 milimol de MPA y se dejó reaccionar por 10 minutos bajo agitación. Después, se agregaron 10 milimol de TAA y se ajustó el pH a 8 y se dejó bajo agitación por 10 minutos más. Posteriormente, se agregaron 10 mL de TAA 1mM y se ajustó el pH a 8 y se inició el calentamiento vía microondas, añadiendo el $Zn(CH_3COO)_2$ durante los tiempos en lo que se mantuvo sin calentamiento por microondas (ver TABLA 6 para obtener las condiciones de calentamiento) para tener un tiempo de calentamiento total de 15 min en todos los experimentos. El material obtenido se centrifugó y se lavó con isopropanol y acetornitrilo (previamente tratado con N_2 (g) para evacuar todo el O_2) y las muestra se re-dispersaron en isopropanol para su posterior caracterización.

TABLA 6.
MÉTODOS DE CALENTAMIENTO EN LOS EXPERIMENTOS PARA SINTETIZAR
NANOPARTÍCULAS DE PbS/ZnS POR MICROONDAS.

Experimento	Concentración		Calentamiento	
	(mM)		(s)	
	Zn ²⁺	TAA	Sí	No
Pb/Zn 1/0.1	1	1	10	50
Pb/Zn 1/0.3	2	2	10	50

3.1.6. Síntesis de estructuras CdS-ZnS por microondas

Se realizó la síntesis de nanopartículas de CdS y ZnS como mezcla de semiconductores, para lo anterior se utilizaron los siguientes reactivos: Para cloruro de cadmio (CdCl₂, 99.8%) de la marca Fermont, citrato de sodio (CitNa, 99.0%) y tioacetamida (TAA, 98.0%), e hidróxido de potasio (KOH, 99%) los cuales se adquirieron con Sigma Aldrich y acetato de zinc (Zn(CH₃COO)₂, 99.99%) de la marca Productos Químicos Monterrey. Todos los reactivos se utilizaron sin alguna purificación y se utilizó medio acuoso en todos los casos para la preparación de las disoluciones. Debido a la presencia de Cd, los residuos generados del procedimiento descrito se almacenaron en el contenedor E: Tóxico, de acuerdo al sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

Para la síntesis de los materiales se mezclaron 20 mL tioacetamida 1.2 mM, 10 mL CdCl₂ de diferentes concentraciones (0.6 y 1.2 mM), 10 mL Zn(OAc)₂·2H₂O de

diferentes concentraciones (0.6 y 1.2 mM) y 10 mL de citrato de sodio de diferentes concentraciones (1.0, 1.5, 2.0 mM). La TABLA 7 muestra las condiciones de los diferentes experimentos realizados, en donde en algunos caso, se varió la relación de los precursores metálicos y en otra serie de experimentos se varió la concentración del estabilizante.

TABLA 7

CONDICIONES DE SÍNTESIS PARA EL SISTEMA MIXTO CdS-ZnS

Experimento	Relación Cd:Zn	Concentración de CitNa
CZ1	1:1	1.0 mM
CZ2	2:1	1.0 mM
CZ3	1:2	1.0 mM
CZ4	2:1	1.5 mM
CZ5	2:1	2.0 mM

3.2 Síntesis y caracterización de nanoestructuras metálicas

Los reactivos utilizados fueron Nitrato de plata (AgNO_3 , 99.8%), borhidruro de sodio (NaBH_4 , 96.0%) y citrato de sodio (CitNa, 99.0%), los cuales se adquirieron de CTR Scientific. Todos los reactivos se utilizaron sin alguna purificación y se utilizó medio acuoso en todos los casos para la preparación de las disoluciones. Debido a la presencia de Ag y NaBH_4 , los residuos generados del procedimiento descrito se almacenaron en el contenedor F: sales preciosas y contenedor E: Tóxico, dependiendo

del residuo generado y en base al sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

Las nanopartículas se sintetizaron añadiendo una solución recién preparada de NaBH_4 (8.0mM, 1.0 mL) en una solución de AgNO_3 (0.1 mM, 100 mL), la cual se había previamente mezclado con soluciones de CitNa de diferente concentración. (0.1, 0.2 y 0.3mM). La solución obtenida se mantuvo bajo agitación magnética, mostrando una coloración amarilla y fue irradiada con una lámpara de sodio convencional de 70 W, la cual se utilizó como fuente de luz visible para la inducción del proceso de fotoconversión. El estudio de la fotoconversión se llevó a cabo monitoreando cambios en los espectros de absorción de las partículas a diferentes tiempos de irradiación.

Se establecieron 3 series de experimentos, de acuerdo a las concentraciones de CitNa en el medio de reacción, la TABLA 8 muestra los diferentes experimentos realizados. En todos los casos los experimentos fueron realizados por triplicado.

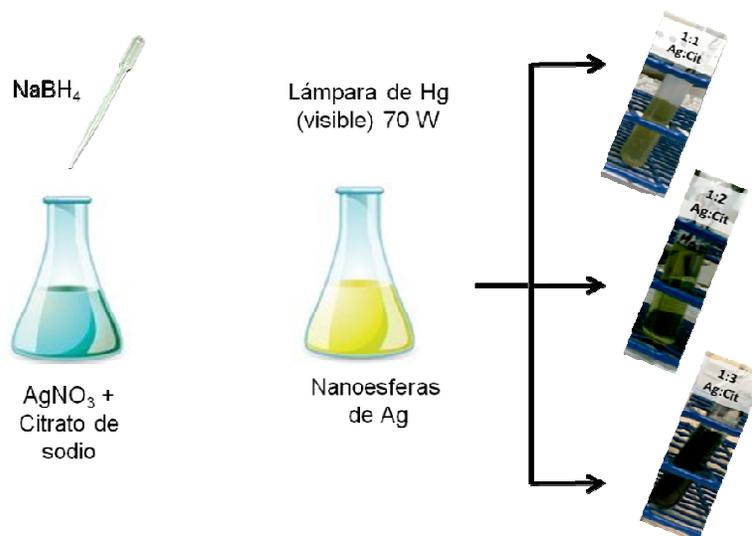


Figura 7. Esquema de la metodología para la síntesis y fotoconversión de las nanopartículas de plata.

TABLA 8
EXPERIMENTOS REALIZADOS PARA EL ESTUDIO DE FOTOCONVERSIÓN

Experimento	Concentración AgNO ₃	Concentración NaBH ₄	Concentración CitNa	Relación Ag:CitNa
A			0.1 mM	1:1
B	0.1 mM	8.0mM	0.2 mM	1:2
C			0.3mM	1:3

3.3. Síntesis de politiofeno conductor

3.3.1. Síntesis vía oxidación química

La síntesis se llevó a cabo siguiendo la metodología de Jeon et al. Los reactivos utilizados fueron tiofeno (Th, 99.0%) y cloruro de hierro (III) anhidro (FeCl₃, 99.9%) de la marca Sigma Aldrich, diclorometano (ClCH₂Cl, grado HPLC) de la marca Fisher Scientific y acetonitrilo (CH₃CN, grado HPLC) de la marca Fermont. Todos los reactivos se utilizaron sin alguna purificación y se utilizó medio acuoso en todos los casos para la preparación de las disoluciones. Debido a la presencia del tiofeno y solventes ligeramente tóxicas, los residuos generados del procedimiento descrito se almacenaron en el contenedor E: Tóxico (orgánico), de acuerdo al sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

Síntesis de polímero: Para la síntesis se utilizó el método de solventes orgánicos binarios, para lo cual se preparó una disolución 0.2 M de tiofeno en ClCH_2Cl la cual se llevó a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Se preparó una disolución 2 M de FeCl_3 en CH_3CN , la cual se añadió a la disolución de tiofeno. Se dejó bajo agitación durante 12 minutos. El precipitado obtenido se filtró y lavó con acetona y CH_3CN en repetidas ocasiones, posteriormente se llevó a secar a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. La Figura 8 muestra un esquema de la síntesis del material.

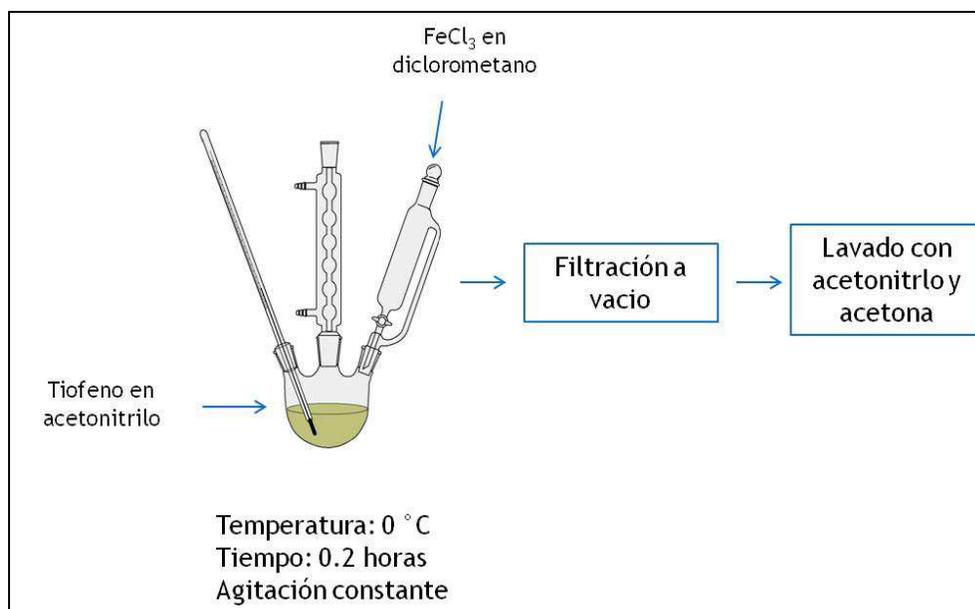


Figura 8. Síntesis de politiofeno vía oxidación química

Síntesis de polímero-PbS/Cu₂S/MS (M = Cd, Zn): Cuando se sintetizó el sistema que contenía las partículas semiconductoras, se utilizó de igual manera el método de solventes orgánicos binarios, para lo cual se preparó una disolución 0.2 M de tiofeno en ClCH_2Cl la cual se llevó a $0\text{ }^\circ\text{C}$ y a la que se agregaron partículas semiconductoras previamente sintetizadas. Se preparó una disolución 2 M de FeCl_3 en CH_3CN , la cual se añadió a la disolución de tiofeno. Se dejó bajo agitación durante 12

minutos. El precipitado obtenido se filtró y lavó con acetona y CH₃CN en repetidas ocasiones, posteriormente se llevó a secar a 60 °C durante 24 horas.

3.3.2. Síntesis electroquímica de politiofeno

Los reactivos utilizados fueron tiofeno (Th, 99.0%) y perclorato de sodio (NaClO₄, 99.9%) de la marca Sigma Aldrich y acetonitrilo (CH₃CN, grado HPLC) de la marca Fermont. Todos los reactivos se utilizaron sin alguna purificación y se utilizó medio acuoso en todos los casos para la preparación de las disoluciones. Para disminuir la cantidad de residuos generados, las disoluciones fueron destiladas para separar el CH₃CN del resto de los componentes de la mezcla de reacción, los residuos que no pudieron ser separados se depositaron en el contenedor E: tóxico.

La síntesis electroquímica del polímero se llevó a cabo mediante un barrido de potencial cíclico de -0.2 a 2.0 V en una celda de tres electrodos, utilizando como electrodo de trabajo ITO (sustrato de vidrio dopado con óxido de indio y estaño) con área efectiva de 1.0 cm², como electrodo de referencia se utilizó el sistema Ag/AgCl en KCl saturado y como electrodo auxiliar un alambre de Pt, todos ellos en una solución de NaClO₄ 0.1 M en acetonitrilo que funcionó como electrolito soporte y al cual se añadió el monómero tiofeno para llevar a cabo el proceso de electropolimerización.

Para el análisis del polímero obtenido se realizaron experimentos variando la velocidad de barrido, el número de ciclos y la concentración del monómero. La Figura 9 presenta una imagen de la celda utilizada durante el procedimiento experimental.

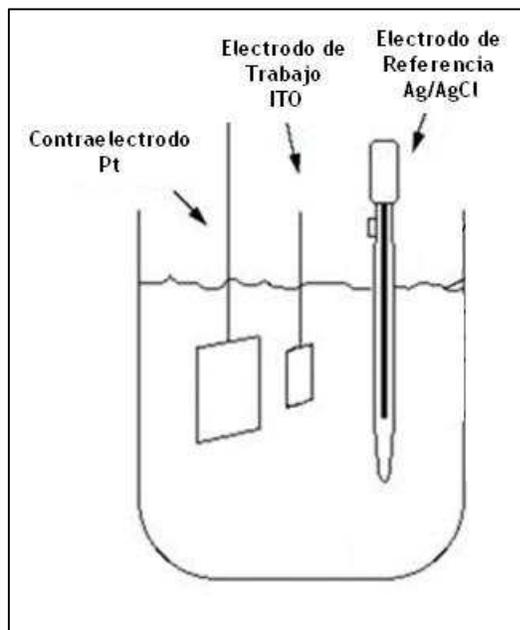


Figura 9. Celda utilizada durante la síntesis electroquímica de politiofeno

3.4 Deposición de las películas híbridas

3.4.1. Deposición de polímero sintetizado vía oxidación química

Para llevar a cabo la deposición de las películas se utilizaron los siguientes materiales: Politiofeno sintetizado previamente mediante oxidación química (ver sección 3.3.1) y Acetonitrilo (CH_3CN , grado HPLC) de la marca Fermont. Como sustrato se

utilizó vidrio Corning de 2.5 x 2.5 cm que fue previamente lavado con agua y jabón, etanol y acetona.

La deposición se llevó a cabo por la técnica de recubrimiento por centrifugación (*spin-coating*) utilizando una dispersión de las partículas de polímero y de polímero-semiconductor las cuales contenían 10 y 20 % de semiconductor en CH₃CN. El proceso se llevó a cabo en el equipo que se encuentra en el laboratorio de Materiales I, ajustando el sistema a 2600 RPM y añadiendo gota a gota la 1mL de la dispersión hasta la obtención de una película uniforme sobre toda la superficie del sustrato.

3.4.2. Deposición electroquímica

Los reactivos utilizados fueron tiofeno (Th, 99.0%) y perclorato de sodio (NaClO₄, 99.9%) de la marca Sigma Aldrich, acetonitrilo (CH₃CN, grado HPLC) de la marca Fermont y partículas de PbS/Cu₂S/ZnS y PbS/Cu₂S/CdS. Todos los reactivos se utilizaron sin alguna purificación y se utilizó medio acuoso en todos los casos para la preparación de las disoluciones. Para disminuir la cantidad de residuos generados, las disoluciones fueron destiladas para separar el CH₃CN del resto de los componentes de la mezcla de reacción, los residuos que no pudieron ser separados se depositaron en el contenedor E: tóxico.

La síntesis electroquímica del polímero y deposición de las películas híbridas se llevó a cabo mediante un barrido de potencial cíclico de -0.2 a 2.0 V en una celda de tres

electrodos, utilizando como electrodo de trabajo un vidrio ITO[†] con área efectiva de 1.0 cm², como electrodo de referencia se utilizó el sistema Ag/AgCl en KCl saturado y como electrodo auxiliar un alambre de Pt, todos ellos en una solución de NaClO₄ 0.1 M en acetonitrilo que contenía dispersas las partículas semiconductoras de interés y que funcionó como electrolito soporte y al cual se añadió el monómero tiofeno para llevar a cabo el proceso de electropolimerización.

3.5 Caracterización de materiales

La caracterización se llevó a cabo por diferentes técnicas, las cuales se presentan a continuación:

- Para aquellos sistemas que fueron sintetizados o tratados vía microondas, los experimentos fueron realizados en un microondas convencional marca LG MS1747SQP de 1450W de potencia.
- Espectroscopia de Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FTIR): Para la caracterización de moléculas estabilizantes en la superficie de los materiales, para la caracterización de los diferentes polímeros conductores generado y para la caracterización de las películas híbridas. Se utilizó un espectrofotómetro IR Perkin Elmer Pragon1000PC (Laboratorio de Materiales I, FCQ) y un FTIR Perkin Elmer Spectrum One (Laboratorio de Instrumentación Analítica, FCQ) los espectros se realizaron por el método ATR en polvos con un barrido de 4000 a 600 cm⁻¹.

[†] Vidrio ITO (ITO glass): sustrato de vidrio con una película delgada de óxido de estaño dopado con indio.

- Espectrofotometría de UV-Vis: Para observar el comportamiento de los diferentes materiales generados al interactuar con la radiación electromagnética dentro del rango ultravioleta y visible. Con los datos obtenidos mediante esta técnica, fue posible evaluar el valor de E_g para los semiconductores generados. Se siguió la fotoconversión de las estructuras de Ag. Se evaluaron las características de los materiales antes y después de la deposición. Para todo lo anterior, se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 12 y un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800 realizando un barrido de 200 a 1100 nm (ambos equipos en el Laboratorio de Materiales I, FCQ).
- Fluorometría: Para conocer un poco mejor la interacción de la radiación electromagnética con los materiales sintetizados y poder evaluar sus propiedades en cuanto a generación de pares exciton y su QY, se realizaron mediciones de fotoluminiscencia en dispersión para las nanopartículas semiconductoras y espectros en sólido para las películas híbridas generadas. Las mediciones se realizaron en un espectrofluorímetro Perkin Elmer PS-55 (Laboratorio de Biología Molecular, FCQ).
- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) Se utilizó para obtener una imagen que permita observar las características generales del semiconductor en cuanto a tamaños, presencia de aglomerados y morfologías; a su vez la técnica permitió realizar análisis de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) para comprender mejor si el crecimiento capa por capa se ha llevado de manera efectiva o si existe una mezcla de semiconductores, para dicho fin, las muestras fueron depositadas en placas de aluminio, previamente lavadas con agua, jabón y acetona, por baño

químico sin calentamiento durante una hora. Finalmente esta técnica permitió visualizar las características superficiales de las películas y el espesor de las mismas y las características de las fronteras entre materiales. Se realizaron las mediciones en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM6701F (LACMIMAV, FCQ) y en un microscopio electrónico de barrido Hitachi S5500 en modo STEM (*Physics & Astronomy Department, University of Texas at San Antonio*).

- Microscopia Electrónica de Transmisión (MET): Permitió observar las características morfológicas de las partículas individuales del semiconductor para inferir sobre la manera en que estas interactúan para producir la morfología final del material. La principal característica a evaluar es la distancia entre capas de las estructuras núcleo/coraza y su efecto en las características del material. Las mediciones se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión FEI Titan 80-300. (Laboratorio de Microscopía Electrónica, Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila).
- Microscopía de Fuerza Atómica (MFA): Se estudiaron las características topográficas de las películas de polímero con partículas semiconductoras y partículas semiconductoras y partículas metálicas. Se realizaron los ensayos en un AFM Amstrong Advanced Inc. AA3000 (Laboratorio de Materiales I, FCQ).
- Termogravimetría (TG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD): Se estudió el comportamiento del polímero obtenido al variar la temperatura a la que fue expuesto para determinar su estabilidad térmica. El ensayo se realizó en un

analizador térmico simultáneo Es Linseis STA PT 1600 (Laboratorio de Materiales I).

- **Dispersión dinámica de luz (DSL):** Permitió determinar los tamaños de partículas obtenidos en el medio dispersante, lo que ayudó a observar la distribución de tamaño de partícula de los diferentes sistemas trabajados. Para realizar el análisis se utilizó un analizador de tamaño de partícula por Dispersión Dinámica de Luz Zetatrac Microtrac (Laboratorio de Materiales I).
- **Voltametría Cíclica:** Técnica electroquímica que permitió encontrar las transiciones electrónicas del semiconductor, las cuales fueron asociadas a las posiciones energéticas de las bandas de valencia y conducción de los diferentes compuestos sintetizados. Los experimentos se realizaron con un potenciostato galvanostato SOLARTRON SI 1278 (Laboratorio de Corrosión, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico, FIME).

CAPITULO 4

RESULTADOS

4.1. Caracterización de nanopartículas semiconductoras

4.1.1 Síntesis de nanopartículas de PbS

Síntesis utilizando mercaptoácidos como estabilizantes (PbS-MAA y PbS-MPA): La Figura 10 muestra un ejemplo de los resultados experimentales obtenidos mediante espectroscopía de UV-Vis para la síntesis de PbS-MPA, además en dicha figura se observan los cambios de coloración de las partículas a medida que avanza el tiempo de reacción.

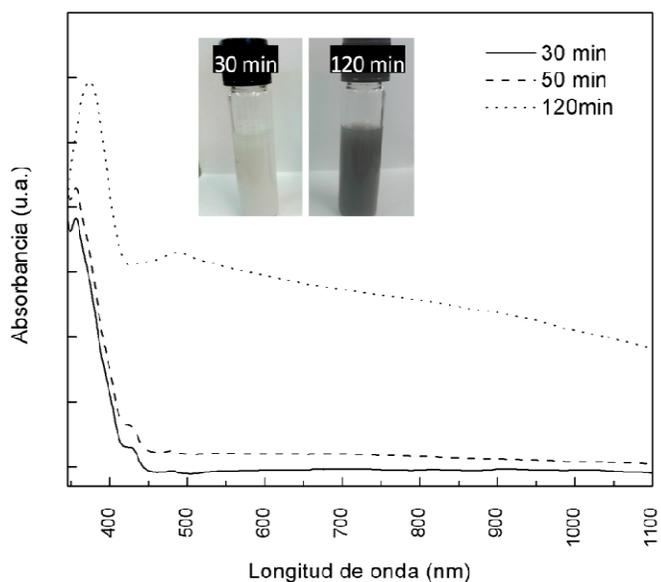


Figura 10. Espectros UV-Vis para experimento P2P (ver TABLA 1) a diferentes tiempos, se muestran insertadas fotografías de los cambios físicos observados en el sistema a lo largo del tiempo

La Figura 11 muestra el espectro UV-Vis para las partículas de PbS sintetizadas en el experimento P4P (ver TABLA 1), además muestra el esquema de bandas que se obtiene para el PbS confinado y las respectivas transiciones que ocurren.

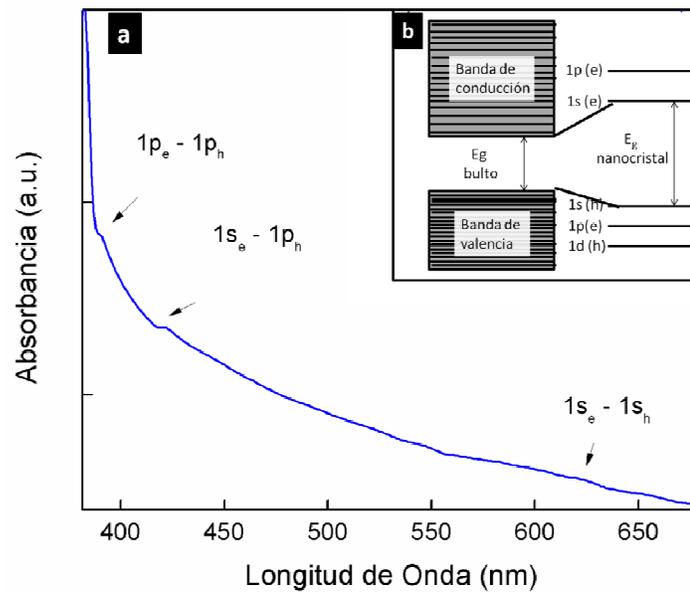


Figura 11. Espectro UV-Vis para experimento P4P a los 40 min de tratamiento térmico.

Síntesis utilizando citrato de sodio como estabilizante (PbS-CitNa): La Figura 12 muestra los espectros de absorción para las partículas sintetizadas de PbS-CitNa a diferentes pH de trabajo.

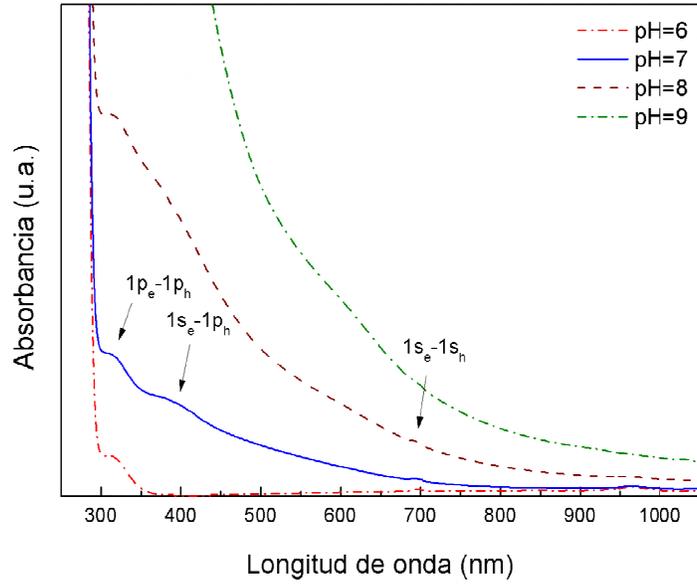


Figura 12. Espectros de absorción para la síntesis PbS-CitNa a diferente pH.

La Figura 13 muestra un seguimiento mediante UV-vis para las nanopartículas de PbS-CitNa durante las primeras 3 horas después de haber sido sintetizado.

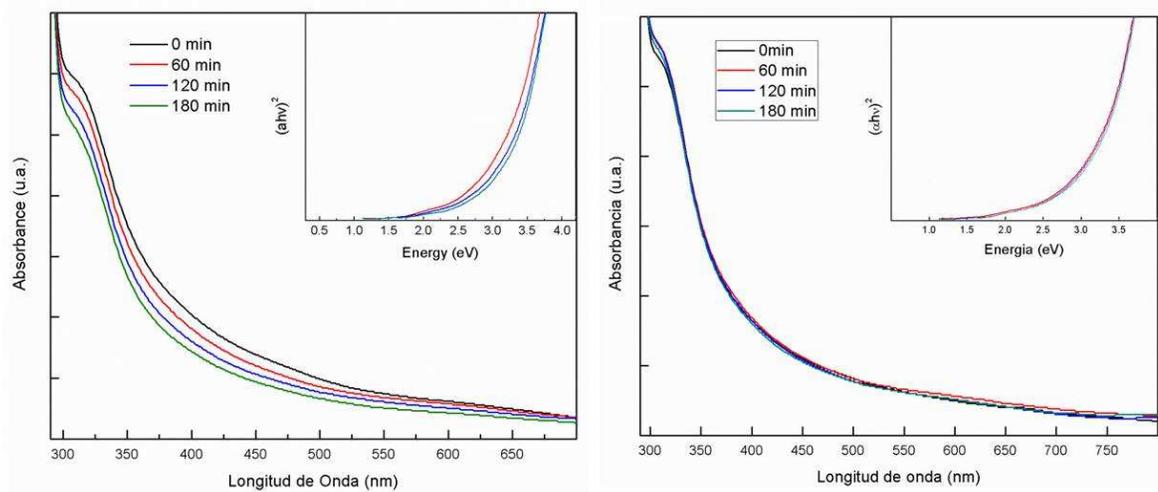


Figura 13. Espectro UV- Vis en condiciones de luz natural (izquierda) y oscuridad (derecha) para nanopartículas de PbS-CitNa a diferentes tiempos después de ser preparadas.

La Figura 14 muestra una micrografía SEM para nanopartículas de PbS-CitNa además de la distribución de tamaños de partícula encontradas para la misma.

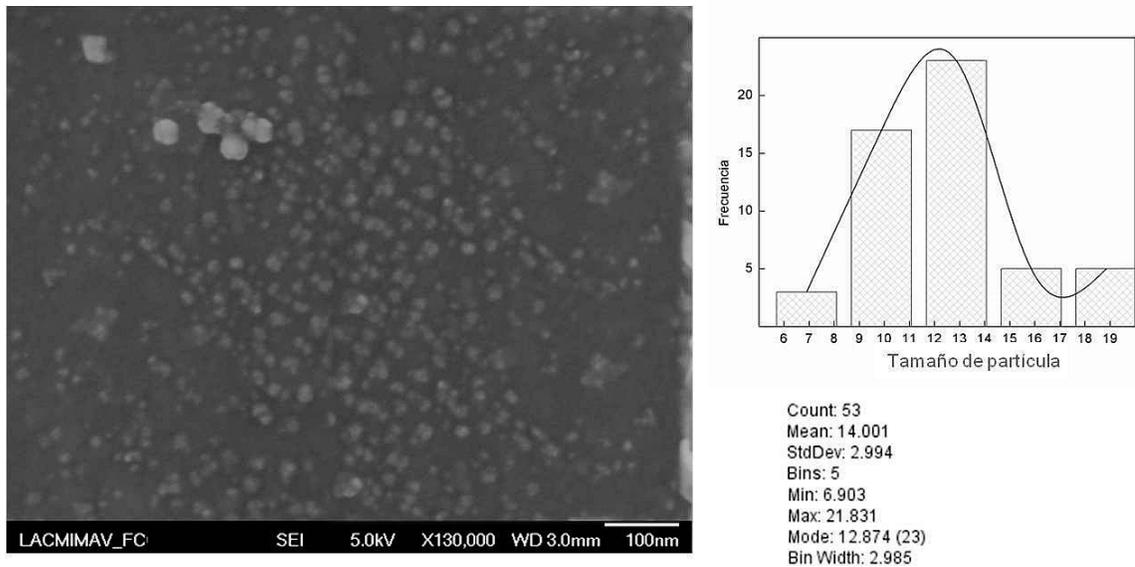


Figura 14. Micrografía SEM y distribución de tamaño para PbS-CitNa

4.1.2. Síntesis de nanopartículas de PbS/Cu₂S

Síntesis utilizando mercaptoácidos como estabilizantes con reducción in situ de Cu²⁺ (PbS/Cu₂S-MPAi):

Serie 1: La Figura 15 muestra una micrografía SEM en la que se aprecian las morfologías obtenidas para la Serie 1 de experimentos de PbS/Cu₂S-MPAi. Además se puede observar los análisis realizados por espectroscopía de energías dispersivas (EDS) para dicho experimento.

Serie 2: La Figura 16 muestra una micrografía SEM en la que se aprecian las morfologías obtenidas para la Serie 2 de experimentos de PbS/Cu₂S-MPAi. Además se puede observar los análisis realizados por espectroscopía de energías dispersivas (EDS) para dicho experimento.

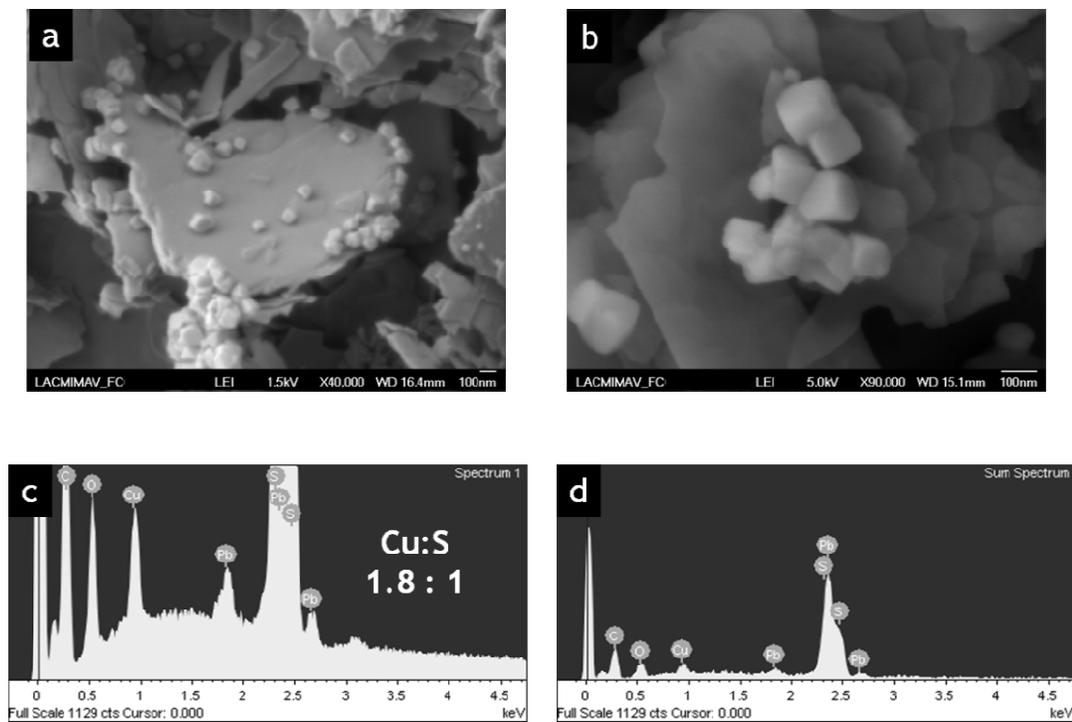


Figura 15. a) y b) Imágenes SEM para las morfologías generadas para el experimento PC1P, en las cuales se puede observar la presencia de placas y cubos. c) y d) Espectros EDS para imágenes a) y b), respectivamente.

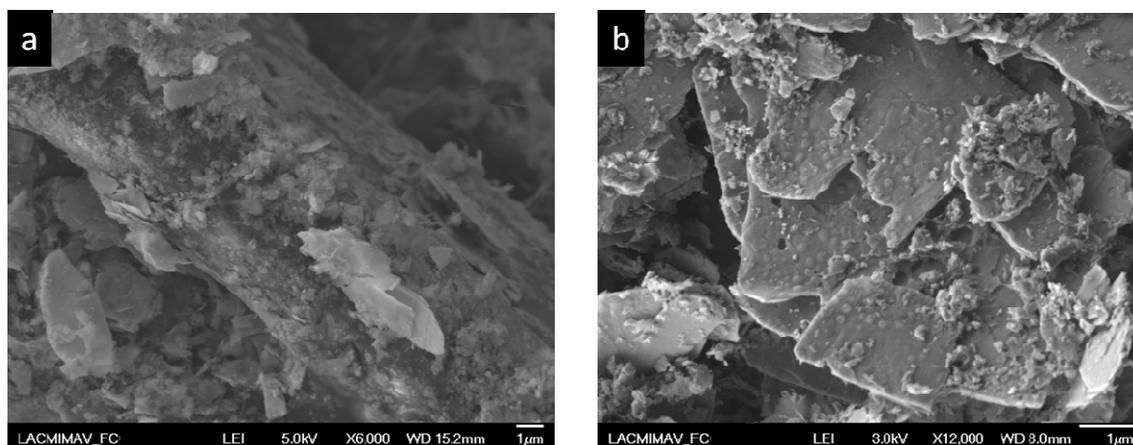


Figura 16. Imágenes SEM para las morfologías generadas para el experimento PC5Pg, en las cuales se puede observar la presencia de placas y aglomerados esféricos.

Serie 3: La Figura 17 muestra los espectros de absorción para las partículas sintetizadas y la morfología del sistema generado en la Serie 3 de experimentos para PbS/Cu₂S-MPAi.

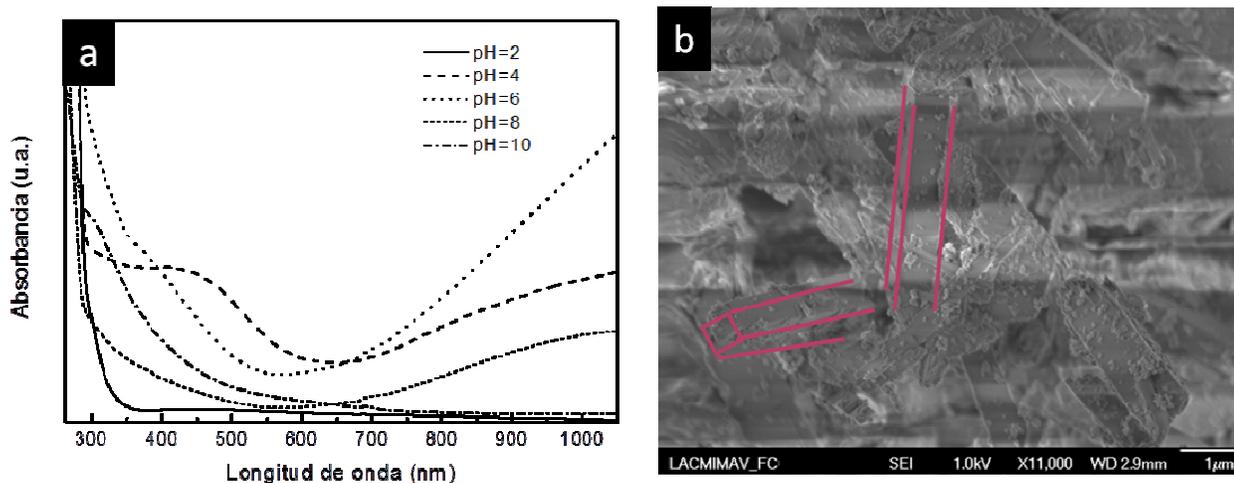


Figura 17. a) espectro UV-Vis para la síntesis de CuS en presencia de citrato de sodio a diferente pH. b) imagen SEM del material obtenido.

Serie 4: La Figura 18 muestra el espectro UV-Vis para el sistema generado en la Serie 4 de experimentos para PbS/Cu₂S-MPAi. El inserto en la misma figura, muestra el cálculo de la E_g del semiconductor mediante el uso del método Tauc.

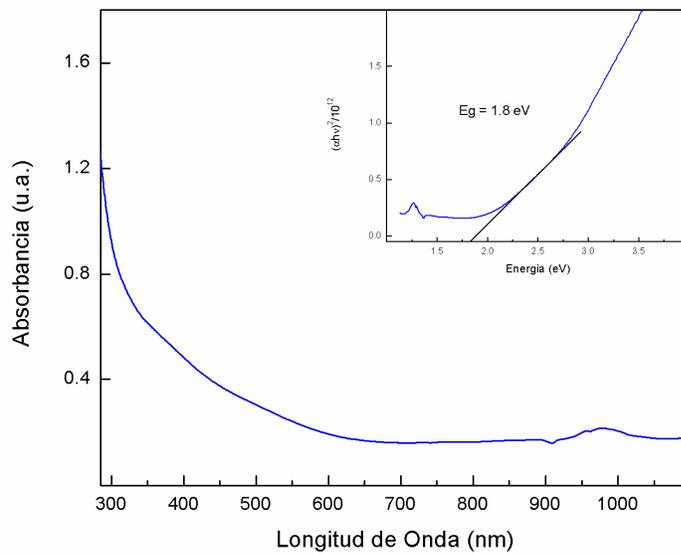


Figura 18. Espectro de absorción para el material generado en la Serie 4 de experimentos para PbS/Cu₂S-MPAi.

Además, se obtuvo el espectro de luminiscencia de las partículas obtenidas bajo dichas condiciones, el mismo se muestra en la Figura 19.

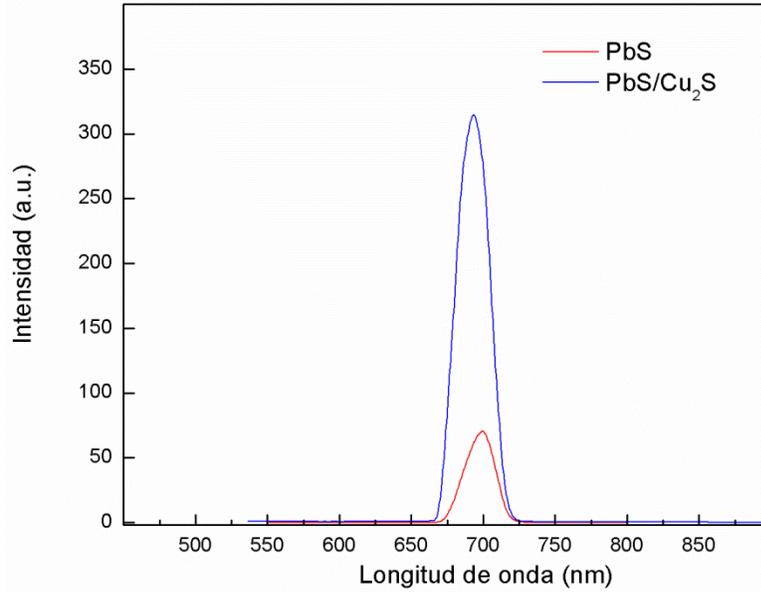


Figura 19. Espectro PL de las partículas de la Serie 4 de experimentos para PbS/Cu₂S-MPAi.

La Figura 20 muestra la morfología del sistema generado para la Serie 4 de experimentos para PbS/Cu₂S-MPAi a 200,000 y 400,000 aumentos.

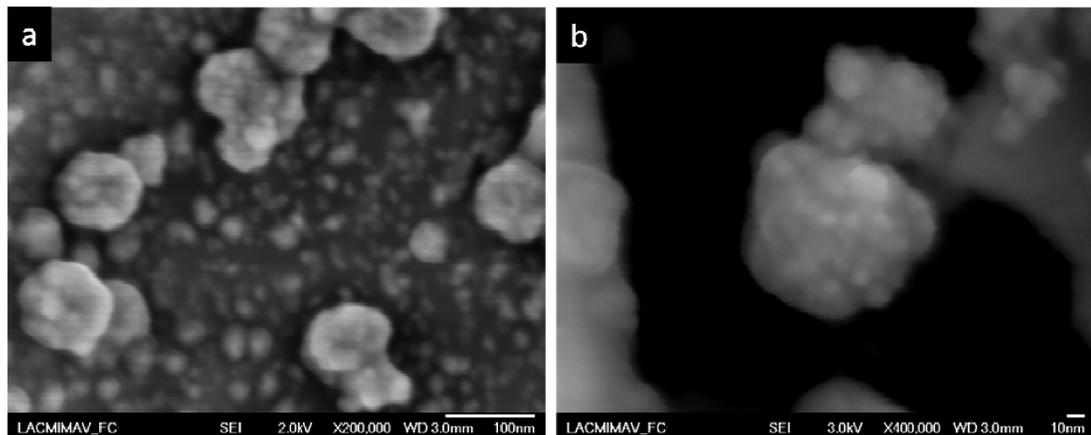


Figura 20. a) y b) Imágenes SEM para el sistema PbS (CitNa) / Cu₂S (MPA) a diferentes ampliaciones, c) esquema del mecanismo de crecimiento seguido por las partículas formadas.

La Figura 21 muestra la imagen de HR-TEM para el compuesto formado. Como inserto se encuentran los análisis de Difracción de electrones para las diferentes fases que se observan.

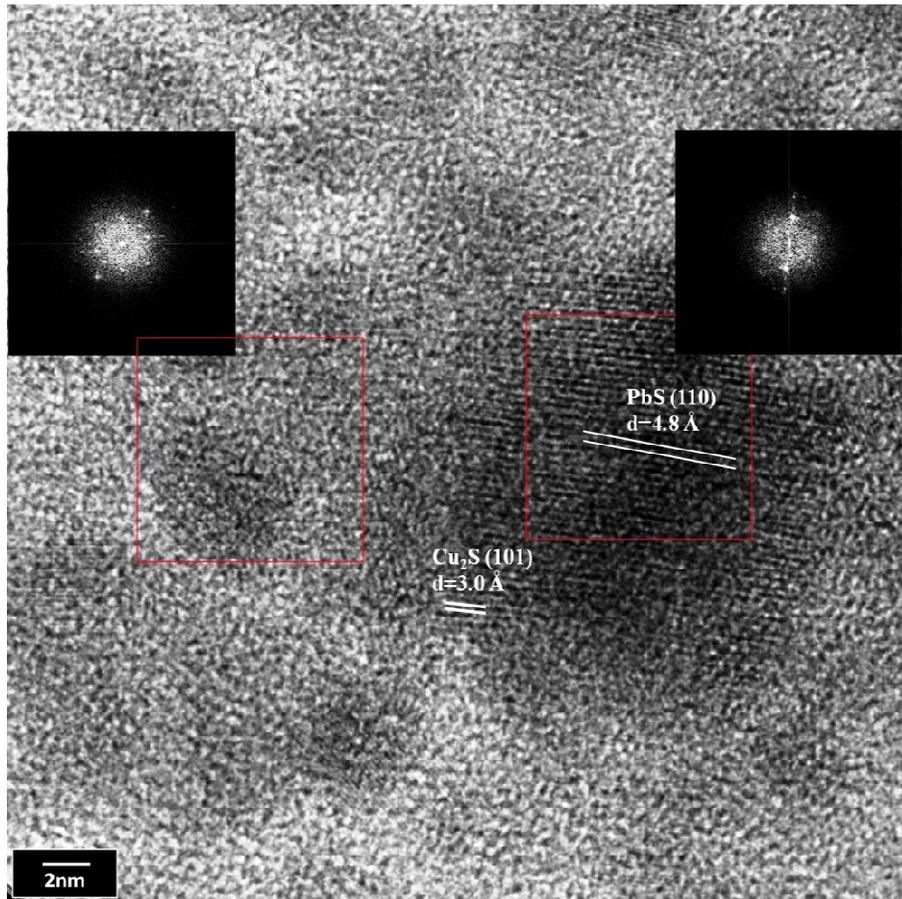


Figura 21. Imagen de HR-TEM para las partículas de PbS/Cu₂S-MPAi

Síntesis utilizando mercaptoácidos como estabilizantes con reducción previa de Cu²⁺ (PbS/Cu₂S-MPA_r): La Figura 22 muestra el espectro UV-Vis para el sistema generado en la Serie 4 de experimentos para PbS/Cu₂S-MPA_i. El inserto en la misma figura, muestra el cálculo de la E_g del semiconductor mediante el uso del método Tauc.

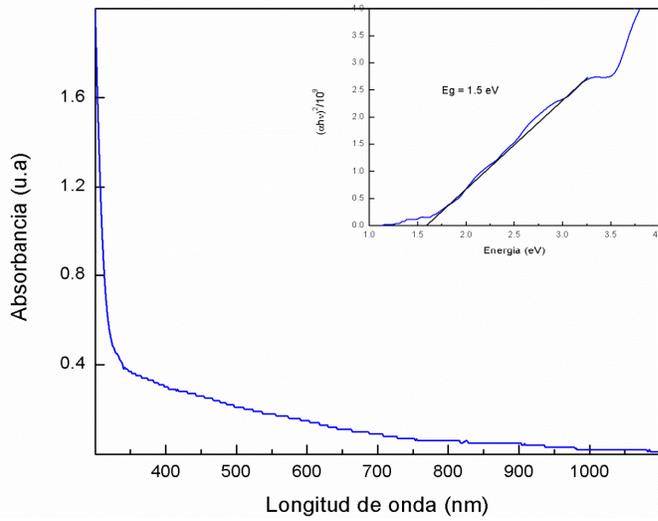


Figura 22. Espectro de absorción para el material generado en la Serie 4 de experimentos para PbS/Cu₂S-MPAi.

La Figura 23 muestra micrografías SEM para las nanopartículas de PbS/Cu₂S-MPAr, sintetizadas en la serie 5 de experimentos

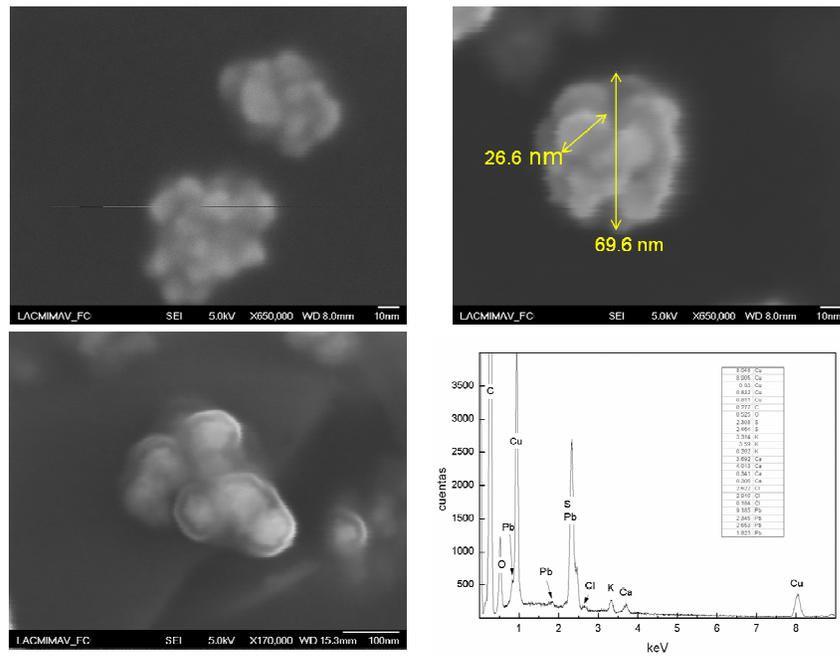


Figura 23. Micrografía SEM para PbS/Cu₂S-MPAr.

4.1.3 Síntesis de nanopartículas de PbS/ Cu₂S/ZnS

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la caracterización de nanopartículas de PbS/ Cu₂S/ZnS sintetizadas de acuerdo a lo expresado en la sección 3.1.3 del Capítulo 3 Materiales y Métodos.

En la Figura 24 se muestran los espectros UV para las partículas sintetizadas al variar las concentraciones de Zn²⁺ en el medio de reacción. Además se encuentra en una imagen insertada el espectro UV para nanopartículas de ZnS sintetizado a diferentes concentraciones de CitNa.

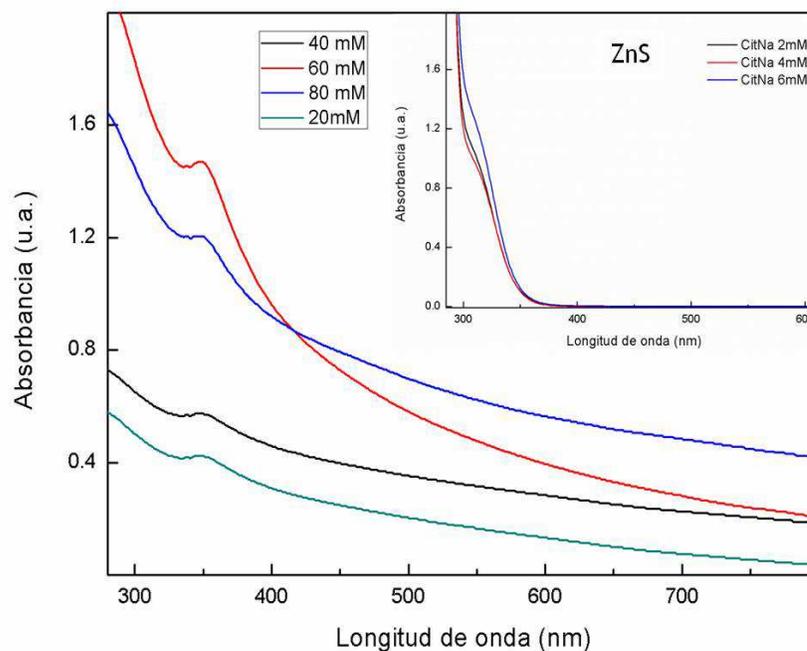


Figura 24. Espectros de absorción para PbS/ Cu₂S/ZnS a diferentes concentraciones. La figura inserta representa el espectro de absorción del ZnS a diferentes concentraciones de CitNa (estabilizante).

La Figura 25 muestra imágenes SEM para PbS/ Cu₂S/ZnS sintetizado en el experimento FZ80.

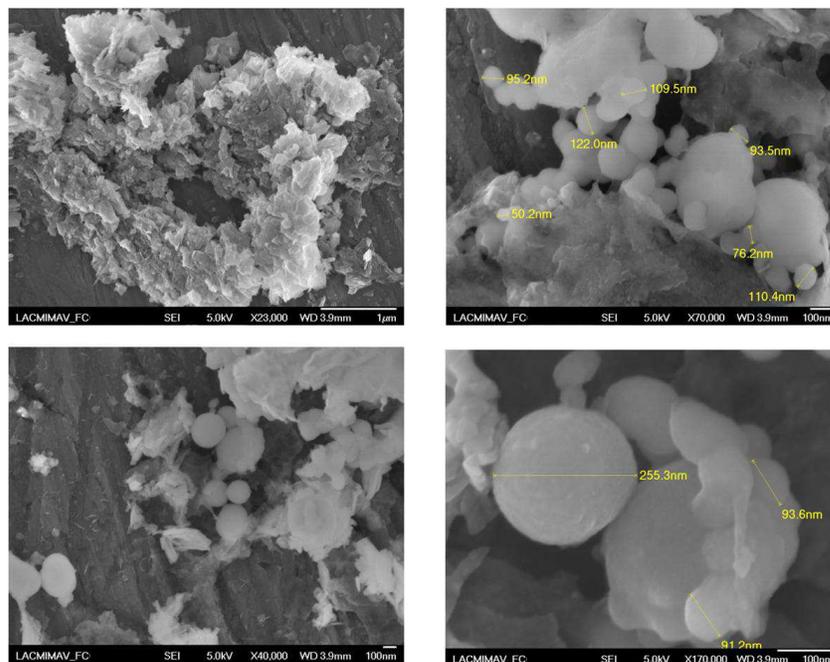


Figura 25. Micrografías SEM para PbS/ Cu₂S/ZnS sintetizada con Zn²⁺ 80 mM

La Figura 26 muestra imágenes SEM para PbS/ Cu₂S/ZnS sintetizado en el experimento FZ60.

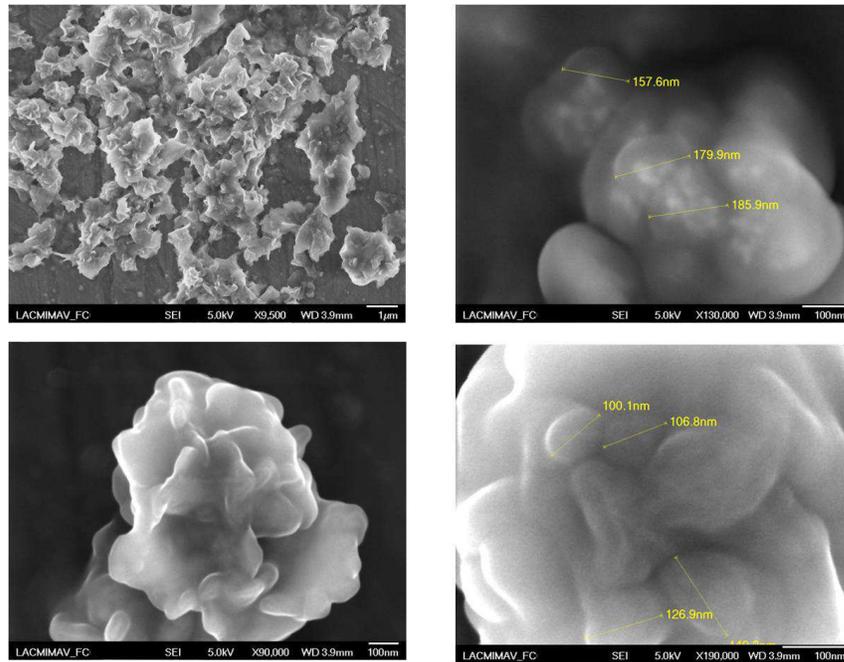


Figura 26. Micrografías SEM para PbS/ Cu₂S/ZnS sintetizada con Zn²⁺ 60 mM

La Figura 27 muestra imágenes SEM para PbS/ Cu₂S/ZnS del experimento FZ40.

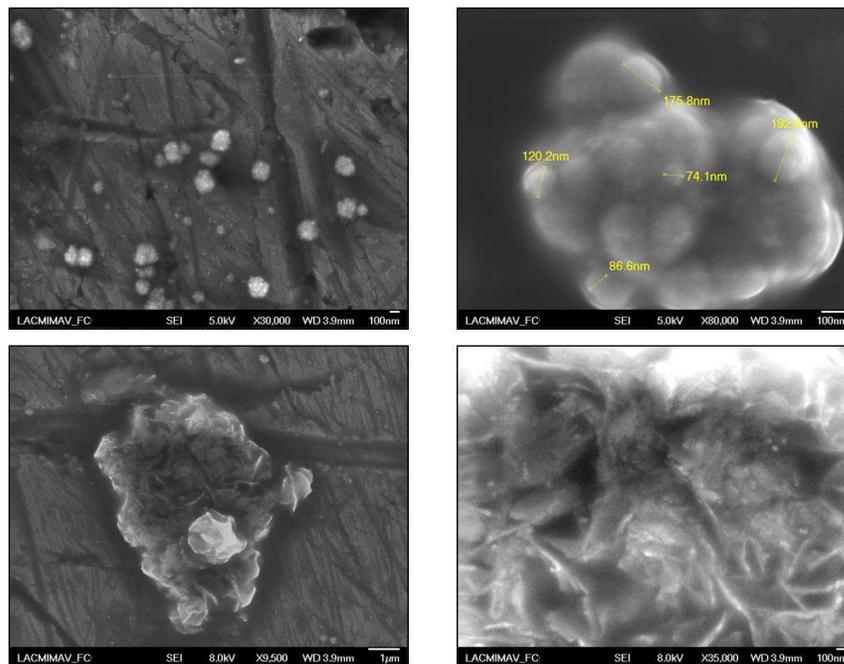


Figura 27. Micrografías SEM para PbS/ Cu₂S/ZnS sintetizada con Zn²⁺ 40 mM

La Figura 28 muestra imágenes SEM para PbS/ Cu₂S/ZnS del experimento FZ20.

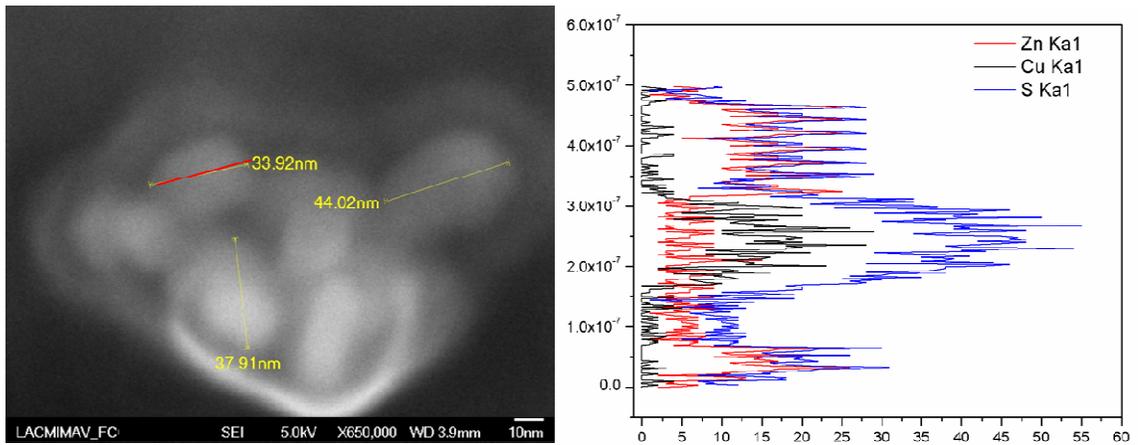


Figura 28. A) Micrografías SEM para PbS/Cu₂S/ZnS sintetizada con Zn²⁺ 20 mM b) Análisis EDS para las nanopartículas de PbS/Cu₂S/ZnS sintetizadas.

Figura 29 muestra el espectro PL para las nanopartículas de PbS/ Cu₂S/ZnS del experimento FZ20.

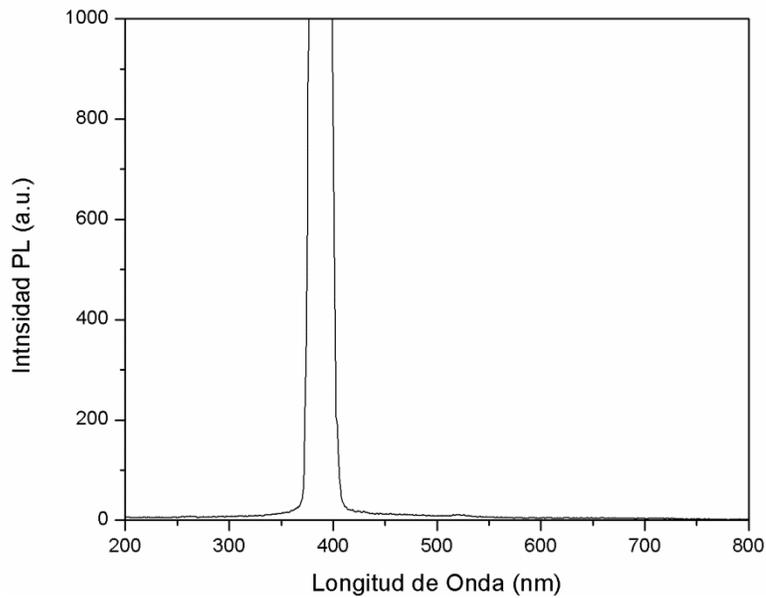


Figura 29. Espectro PL del sistema PbS/ Cu₂S/ZnS, experimento FZ20.

4.1.4. Síntesis de nanopartículas de PbS/Cu₂S/CdS

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la caracterización de nanopartículas de PbS/ Cu₂S/CdS sintetizadas de acuerdo a lo expresado en la sección 3.1.3 del Capítulo 3 Materiales y Métodos.

En la Figura 30 se muestran los espectro UV para las partículas sintetizadas al variar las concentraciones de Cd²⁺ en el medio de reacción. Además se encuentra en una imagen insertada el espectro UV para nanopartículas de CdS sintetizado a diferentes concentraciones de CitNa.

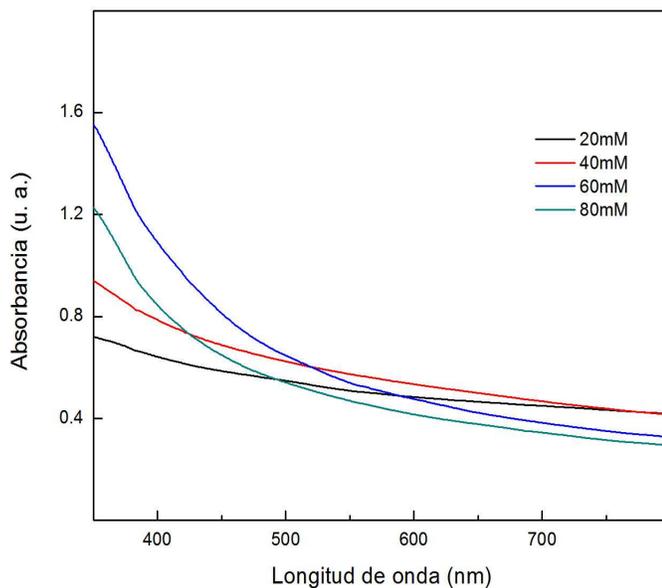


Figura 30. Espectros de absorción para PbS/Cu₂S/CdS a diferentes concentraciones.

La Figura 31 muestra imágenes SEM para PbS/Cu₂S/CdS sintetizado a diferentes concentraciones de Cd²⁺, de acuerdo a lo planteado en la metodología experimental.

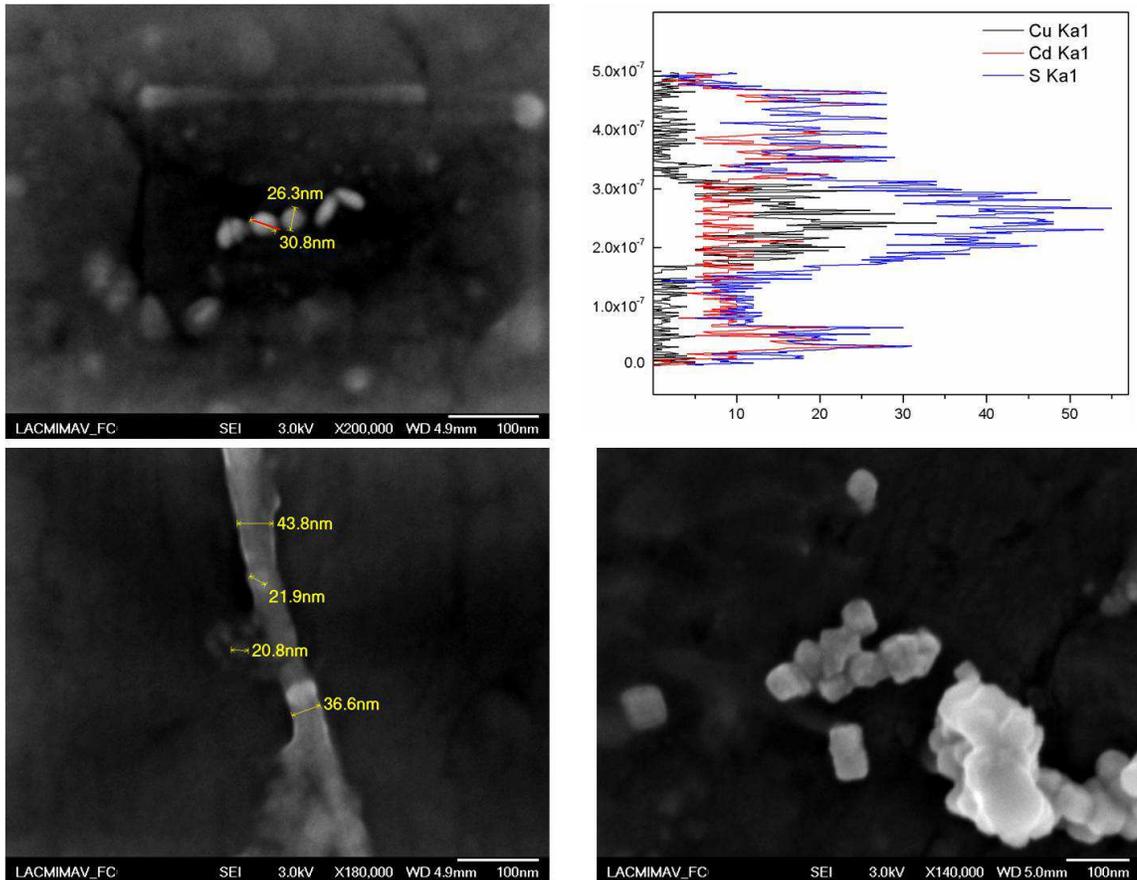


Figura 31. Micrograffías SEM para PbS/ Cu₂S/CdS sintetizada con Cd²⁺ a) 40 mM, b) análisis lineal EDS sobre una partícula preparada con concentración 40 mM de Cd²⁺, c) 40 mM, d) 20 mM.

La Figura 32 muestra el espectro PL para las nanopartículas de PbS/ Cu₂S/CdS sintetizado utilizando Cd²⁺ 20 mM, de acuerdo a lo planteado en la metodología experimental

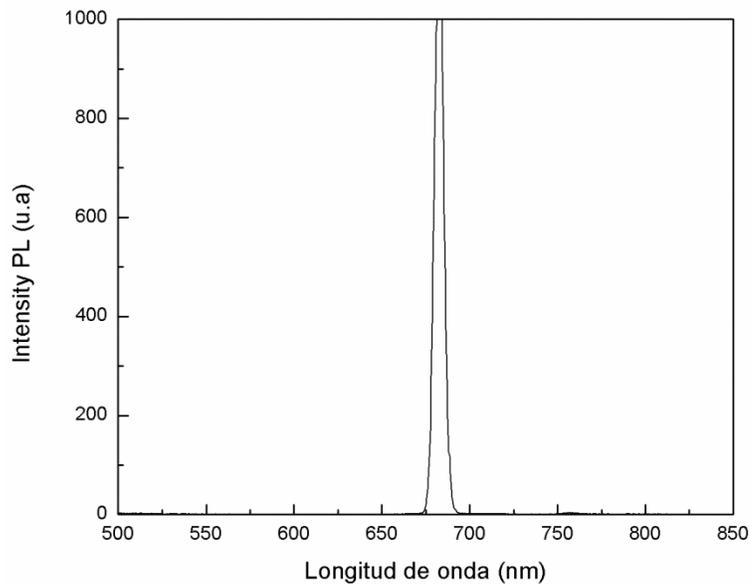


Figura 32. Espectro PL para las nanopartículas de PbS/ Cu₂S/CdS sintetizado utilizando Cd²⁺ 20 mM

4.1.5. Síntesis de nanopartículas de PbS/ZnS

La Figura 33a muestra los espectros de absorción de los diferentes experimentos variando el ciclo de calentamiento durante la síntesis del PbS vía microondas y los compara con el espectro de PbS sintetizado vía tradicional. La Figura 33b hace la misma comparación pero para espectros de emisión PL que fueron obtenidos al excitar el material en dispersión a 345 nm.

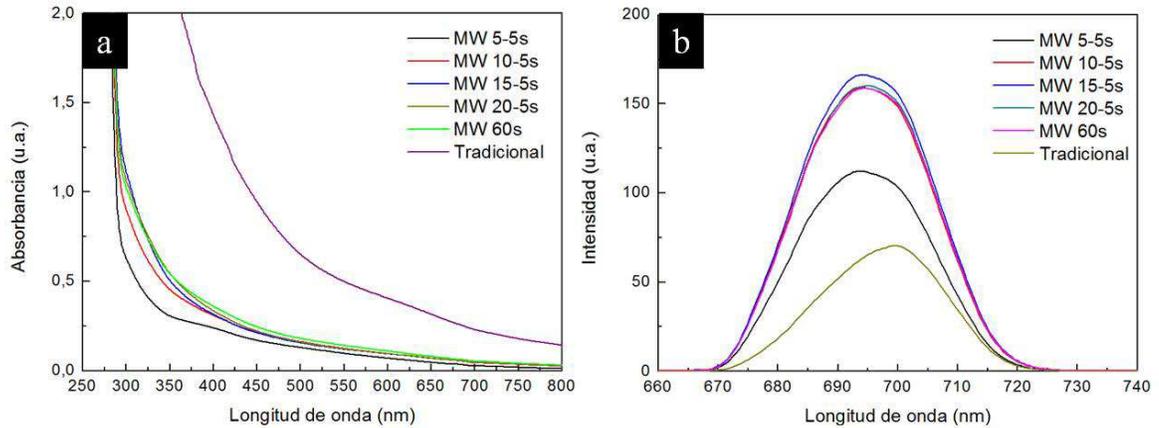


Figura 33. Espectros a) de absorción (UV-Vis) y b) de emisión (PL) para nanopartículas de PbS sintetizados vía tradicional y microondas.

La Figura 34 muestra el espectro de absorción de los diferentes experimento variando el ciclo de calentamiento durante la síntesis del PbS/ZnS vía microondas y los compara con el espectro de PbS/ZnS sintetizado vía tradicional. La Figura 34b hace la misma comparación pero para espectros de emisión PL que fueron obtenidos al excitar el material en dispersión a 345 nm.

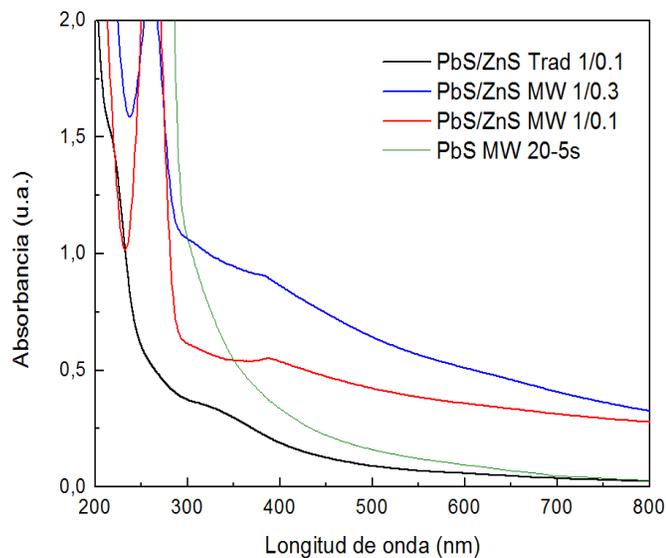


Figura 34. Espectros de absorción UV-Vis para nanopartículas de PbS/ZnS sintetizados vía tradicional y microondas.

La Figura 35 muestra los espectros de emisión PL que fueron obtenidos al excitar el material en dispersión a 345 nm. Comparando en la Figura 35a el comportamiento del sistema al variar la relación entre Pb y Zn y la Figura 35b, compara la influencia de añadir la capa de ZnS al PbS.

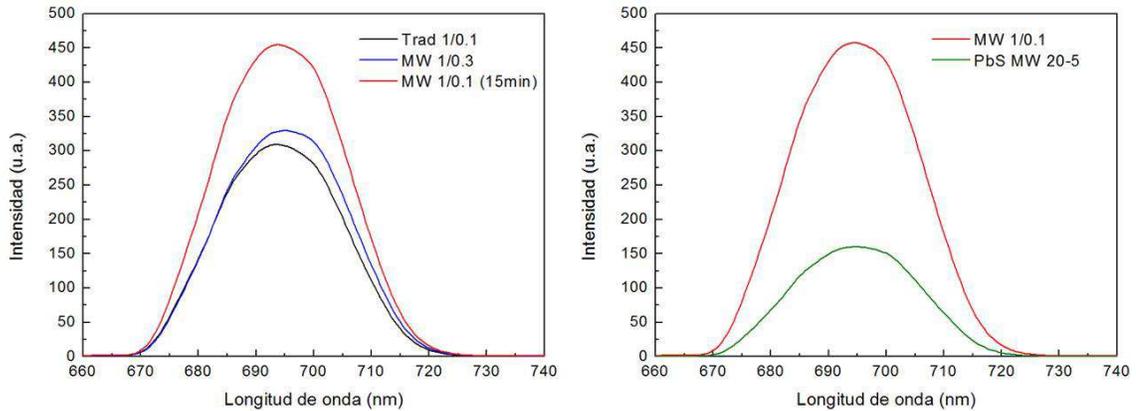


Figura 35. Espectros PL para la síntesis de PbS/ZnS comparando a) diferentes relaciones entre los compuestos y b) la influencia de la capa de ZnS.

La Figura 36 muestra las micrográficas SEM para las partículas de PbZ/ZnS sintetizadas vía microondas utilizando diferentes detectores.

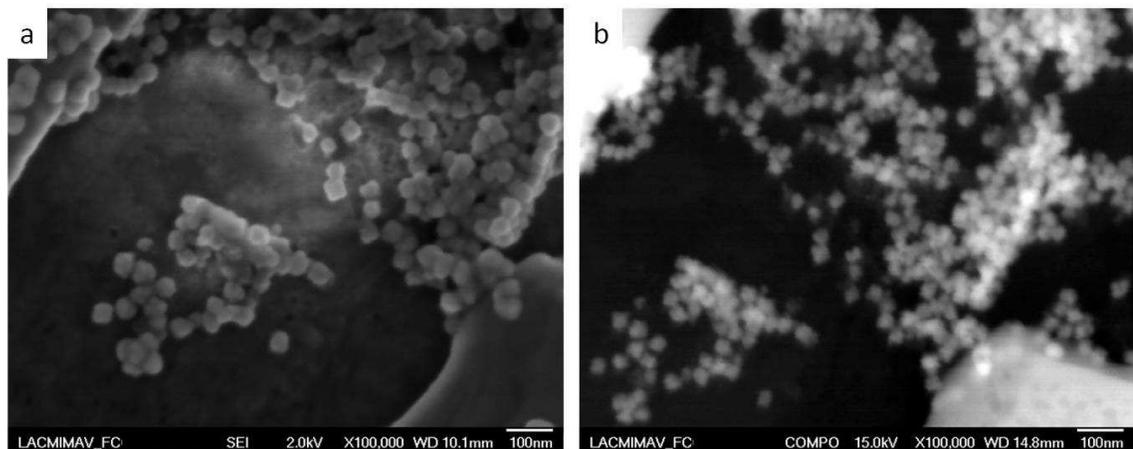


Figura 36. Imagen SEM para las partículas de PbZ/ZnS sintetizadas vía microondas utilizando a) electrones secundarios y b) electrones retrodispersados.

4.1.6. Síntesis de estructuras CdS-ZnS por microondas

La Figura 37a muestra los espectros UV-Vis para los diferentes sistemas al variar las relaciones entre Cd:Zn y los compara con los espectros de los semiconductores por separado. La Figura 37b, muestra la misma comparación entre sistemas pero para los espectros de emisión (PL).

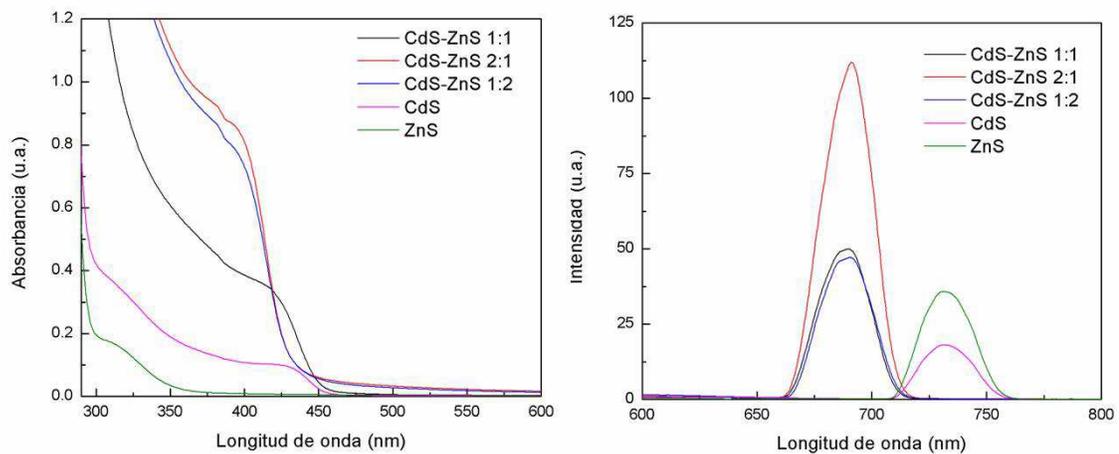


Figura 37. Espectros a) de absorción UV-Vis y b) de emisión PL para los diferentes sistemas al variar las relaciones entre Cd:Zn y los compara con los espectros de los semiconductores por separado.

Además se estudió el efecto del estabilizante sobre el comportamiento frente a la radiación electromagnética, se presenta en la Figura 38 el espectro UV-Vis para la relación 2:1 Cd:Zn a diferentes concentraciones de CitNa.

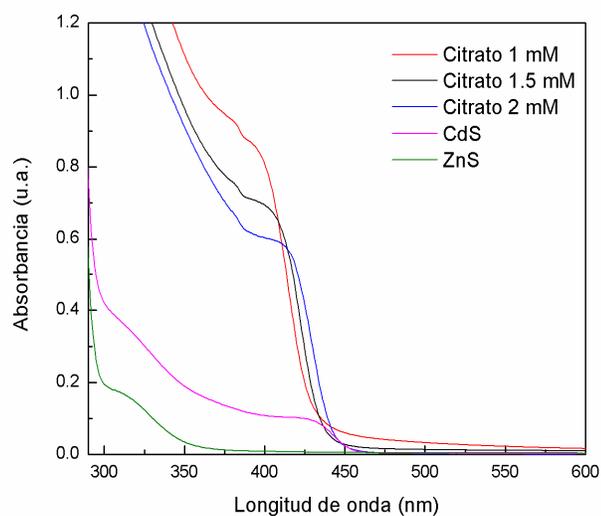


Figura 38. Espectro de absorción UV-Vis para la relación 2:1 Cd:Zn a diferentes concentraciones de CitNa.

Además en la Figura 39 se presentan las imágenes SEM de las partículas sintetizadas con CitNa 1.0 mM y relación Cd:Z fue 2:1.

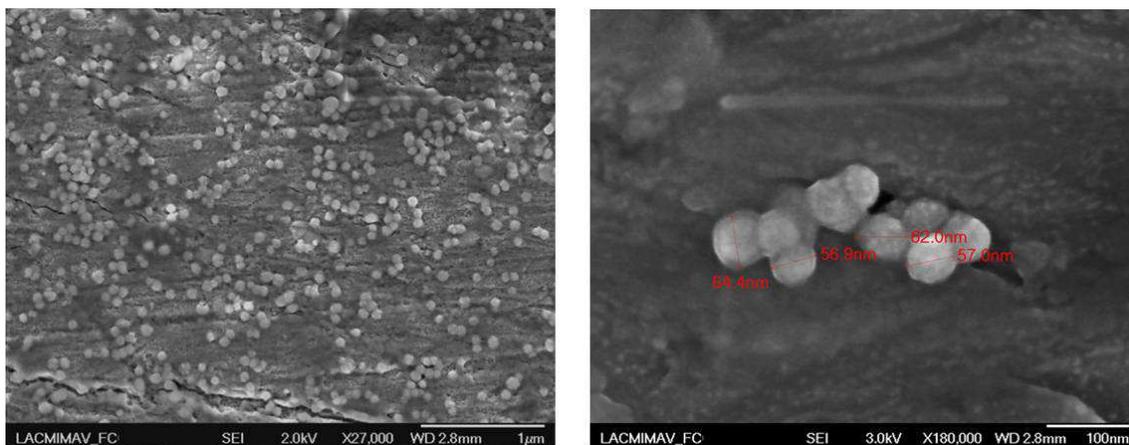


Figura 39. Imágenes SEM de las partículas sintetizadas a diferentes magnificaciones.

4.2. Caracterización de nanopartículas metálicas

Las nanoestructuras metálicas obtenidas de acuerdo a la metodología establecida en la sección 3.2, fueron caracterizadas por diferentes técnicas. Primeramente se presentan en la Figura 40 las coloraciones y cambios perceptibles a simple vista de los diferentes experimentos realizados.

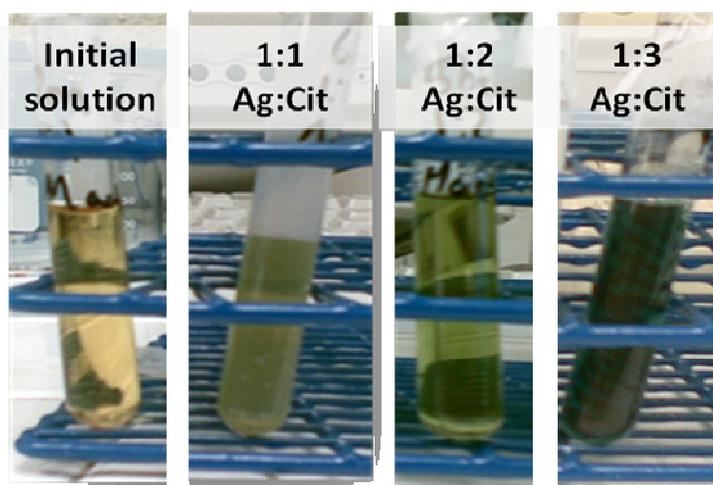


Figure 40. Coloración de las partículas obtenidas bajo irradiación en diferentes concentraciones de CitNa.

Posteriormente, se siguieron los diferentes cambios presentados por las nanosferas bajo irradiación por medio de las técnicas de UV-Vis y Microscopía Electrónica de Barrido. La Figura 41a muestra el espectro UV-Vis para nanopartículas de Ag antes de ser irradiadas y la Figura 41b, muestra una micrografía de las nanopartículas de plata obtenidas con el método.

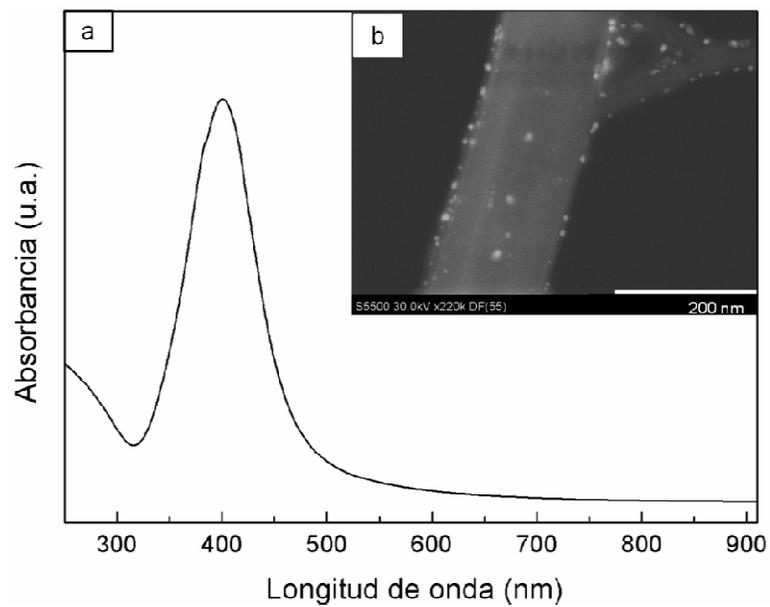


Figura 41. a) Espectro UV-Vis para nanoesferas de plata. B) Micrografía nanoesferas de plata.

En la Figura 42a se presentan los espectros UV-Vis para la muestra con relación Ag:CitNa 1:1 para las nanoestructuras de plata a diferentes tiempo de irradiación. Además en las Figuras 42b y 42d se pueden observar las diferentes etapas de crecimiento de las nanoestructuras.

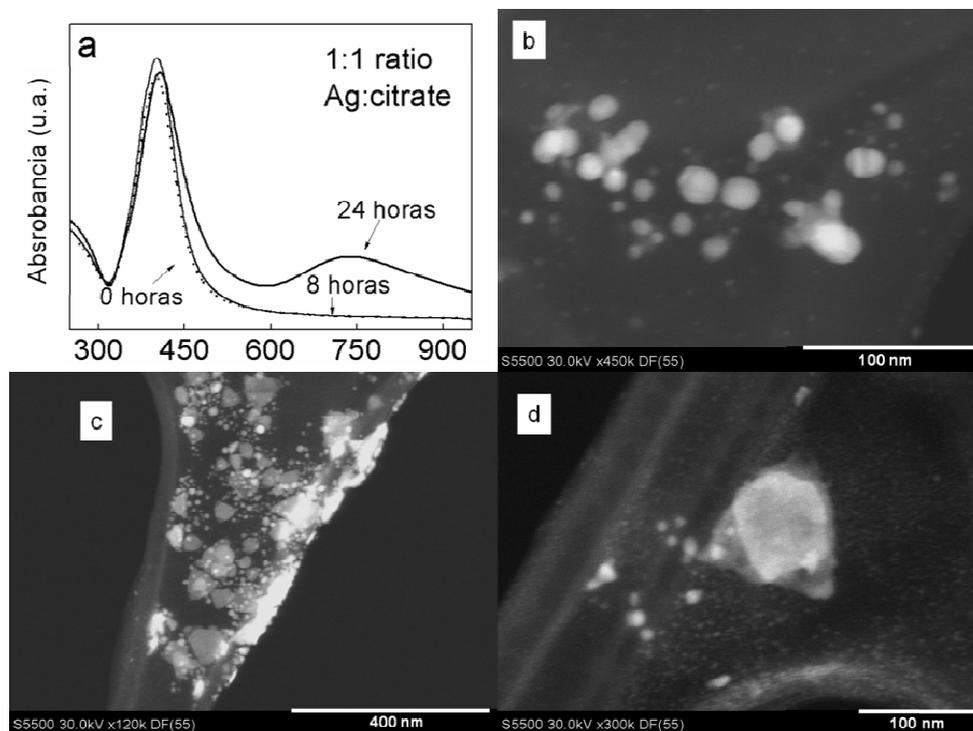


Figura 42. a) Espectros UV-Vis para fotoconversión de nanopartículas de plata a diferentes tiempos de irradiación para relación Ag: CitNa 1:1. Morfología de las nanoestructuras después de b) 8 horas, c) 24 horas de irradiación. d) Proceso de adición de partículas para la formación de nanoprismas triangulares.

La figura 43a muestra los espectros de absorción para las nanoestructuras de plata generadas a diferentes tiempo para la relación Ag: CitNa 1:2. Las Figuras 43b, 43c y 43d se muestran imágenes del HRSEM de las diferentes etapas de crecimiento para las nanoestructuras de plata generadas en el transcurso del experimento.

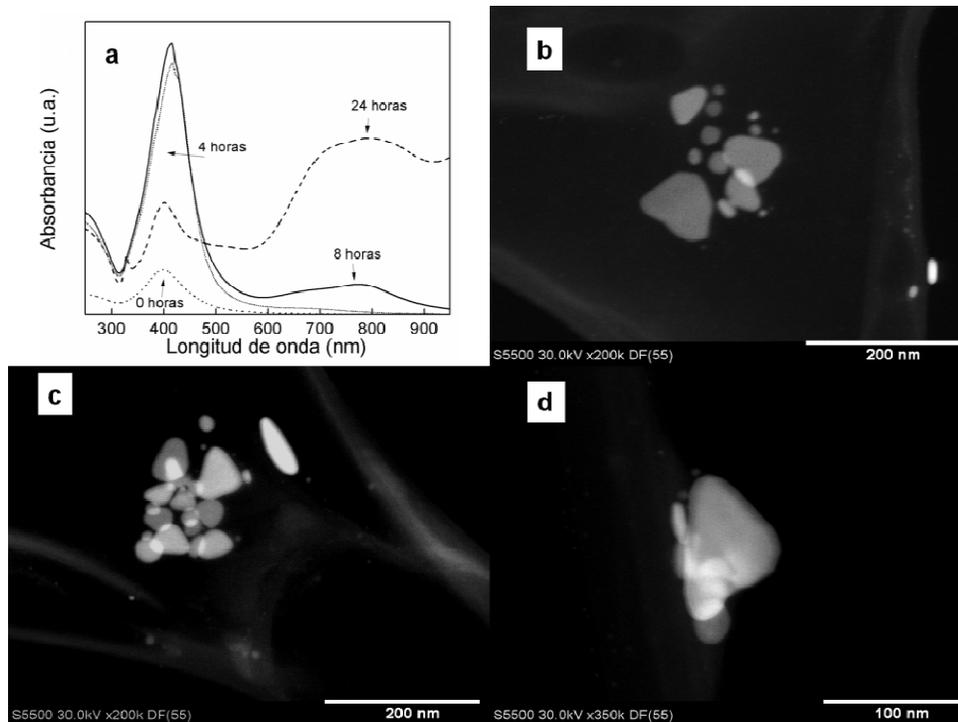


Figura 43. a) Espectros UV-Vis para fotoconversión de nanopartículas de plata a diferentes tiempos de irradiación para relación Ag:CitNa 1:2. Morfología de las nanoestructuras después de b) 8 horas, y c) y d) 24 horas de irradiación a diferentes magnificaciones.

La Figura 44a muestra los espectros de absorción para las nanoestructuras de plata generadas a diferentes tiempo para la relación Ag:CitNa 1:3. Las Figuras 44b y 44c muestran la morfología final de los nanoprismas de plata que se obtienen para la relación 1:3 Ag: CitNa.

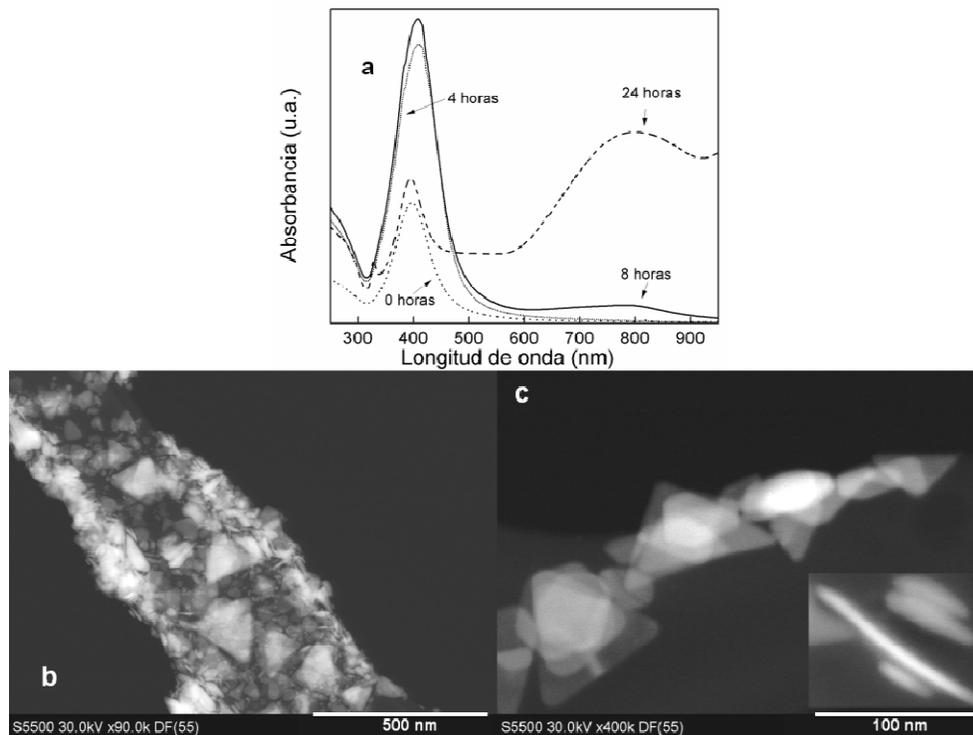


Figura 44. a) Espectros UV-Vis para fotoconversión de nanopartículas de plata a diferentes tiempos de irradiación para relación Ag:CitNa 1:3. b) y c) Morfología de las nanoestructuras después de 24 horas de irradiación a diferentes magnificaciones.

4.3. Síntesis de poliofenol conductor.

4.3.1. Síntesis vía oxidación química:

La Figura 45 muestra el espectro FTIR para el polímero, el cual fue medido mediante el método de ATR en polvos.

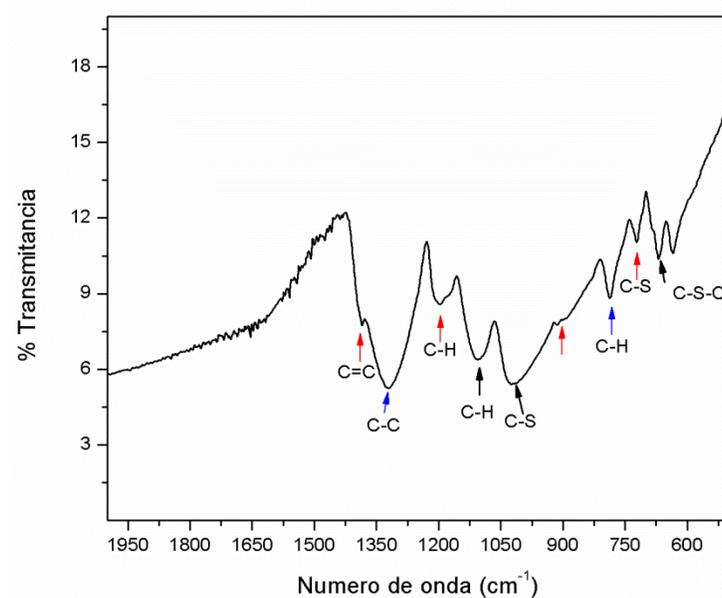


Figura 45. Espectro FTIR para el politiofeno obtenido vía oxidación química

La Figura 46 muestra el difractograma obtenido mediante el uso de rayos X sobre el material polimérico obtenido mediante la síntesis vía oxidación química.

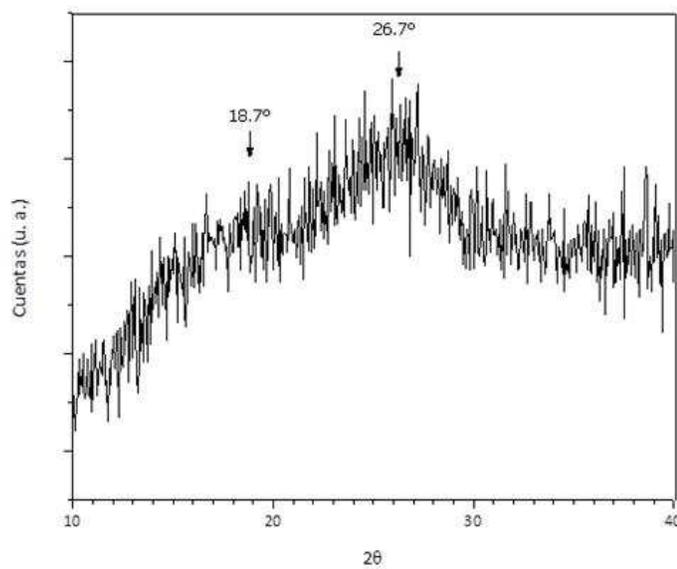


Figura 46. Difracción de rayos X para el politiofeno sintetizado vía oxidación química.

La Figura 47 muestra el espectro de absorción para el politiofeno sintetizado mediante oxidación química.

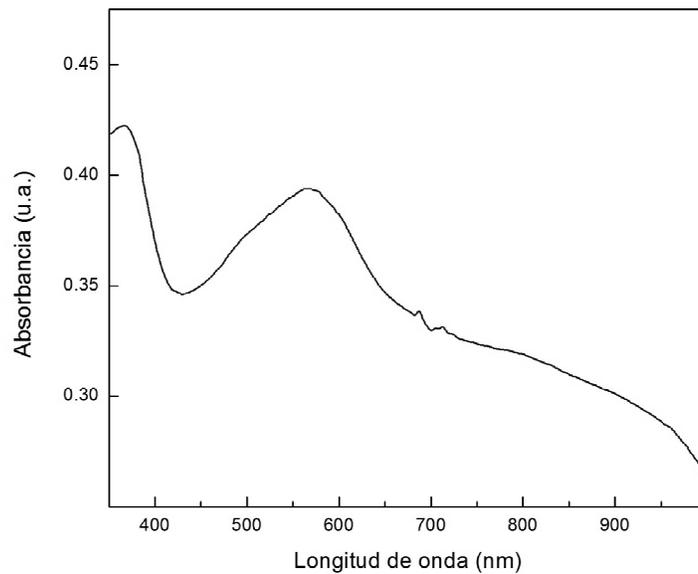


Figura 47. Espectro UV-Vis para el politiofeno obtenido vía oxidación química

La figura 48 presenta el gráfico DTA-TG del politiofeno sintetizado mediante la polimerización vía oxidación química, el análisis fue obtenido haciendo un barrido de 50 a 500 °C con paso de 10 °C/min.

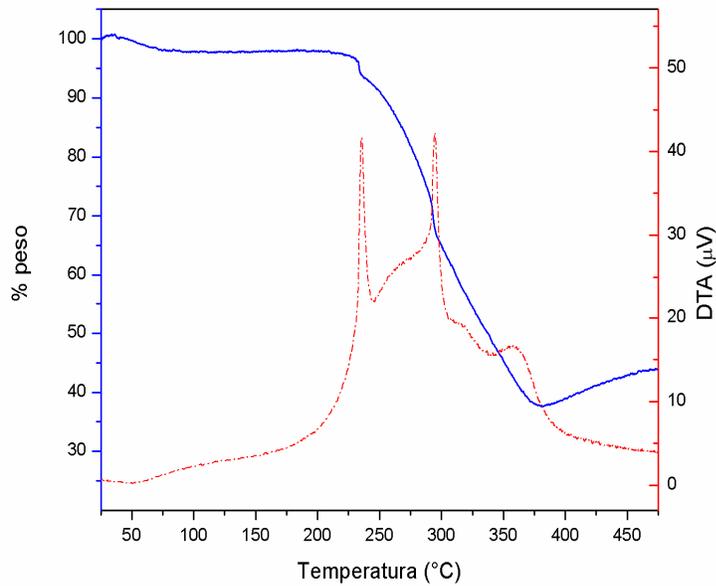


Figura 48. TG-DTA para el poliotiemo sintetizado vía oxidación química.

La Figura 49 muestra las micrografías SEM para las partículas de poliotiemo sintetizado vía oxidación química.

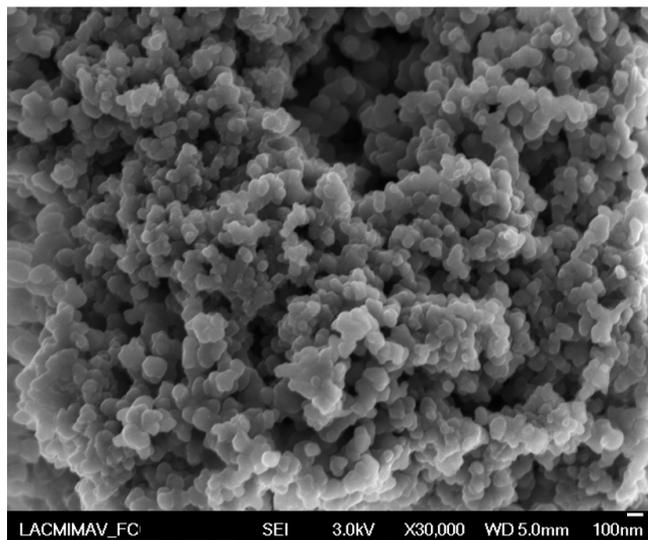


Figura 49. Imagen SEM de las partículas de poliotiemo sintetizadas vía oxidación química.

Síntesis de polímero-PbS/Cu₂S/MS (M = Cd, Zn): La Figura 50 presenta el gráfico DTA-TG del material obtenido mediante la polimerización vía oxidación química de politiofeno semiconductor, obtenido haciendo un barrido de 50 a 500 °C con paso de 10 °C/min.

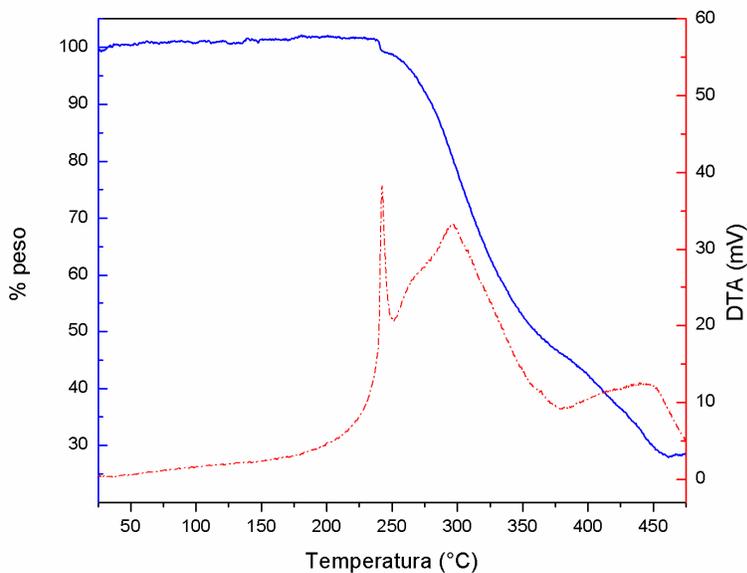


Figura 50. TG-DTA para el politiofeno sintetizado vía oxidación química.

La Figura 51 muestra las micrografías SEM para las partículas de politiofeno-semiconductor sintetizado vía oxidación química utilizando electrones secundarios y electrones retrodispersados.

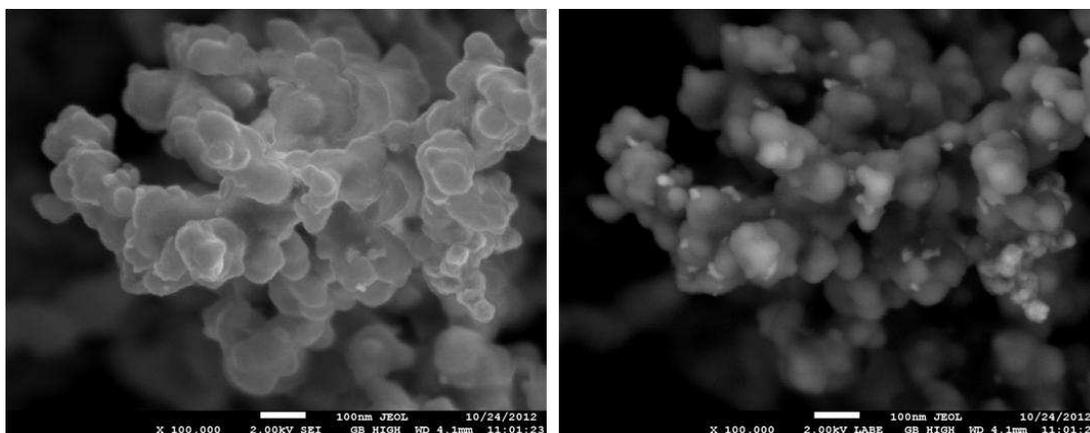


Figura 51. Imagen SEM de las partículas de poltiofeno sintetizadas vía oxidación química mediante a) electrones secundarios y b) electrones retrodispersados.

4.3.2. Síntesis electroquímica de poltiofeno:

La Figura 52 presenta el voltagrama de la síntesis del material, el cual fue evaluado de -0.2 a 2.0 V con velocidad de barrido de 50 mV/s. Como inserto en la misma figura se observa una fotografía de la película obtenida

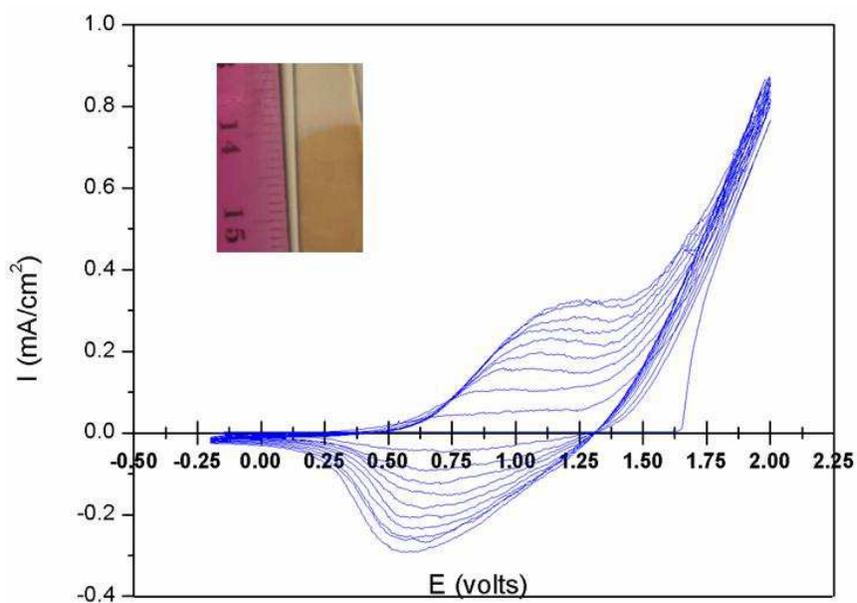


Figura 52. Voltametría cíclica para la electropolimerización de tiofeno en NaClO_4 (0.01 M) a 50 mV/s durante 10 ciclos.

La Figura 53 muestra el espectro FTIR para el polímero electrosintetizado, el análisis fue obtenido por el método de ATR en polvos.

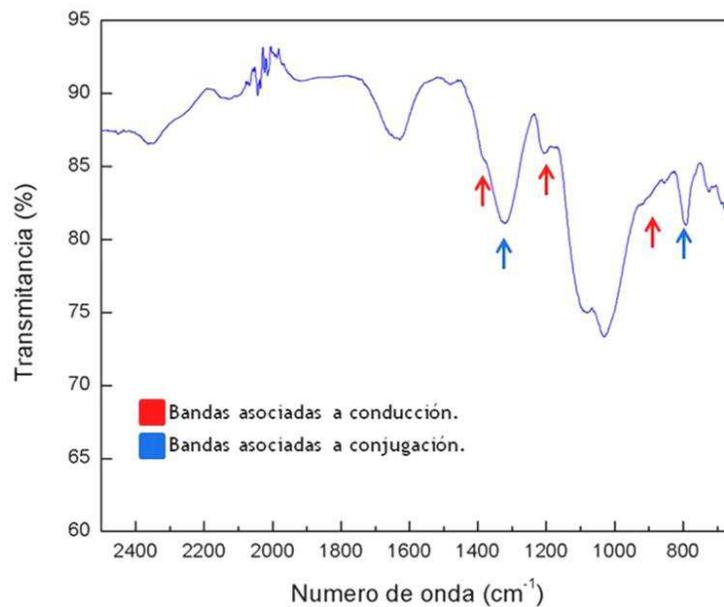


Figura 53. Espectro FTIR para el politiofeno obtenido vía electropolimerización.

La Figura 54 muestra el espectro de absorción para el politiofeno sintetizado mediante electropolimerización.

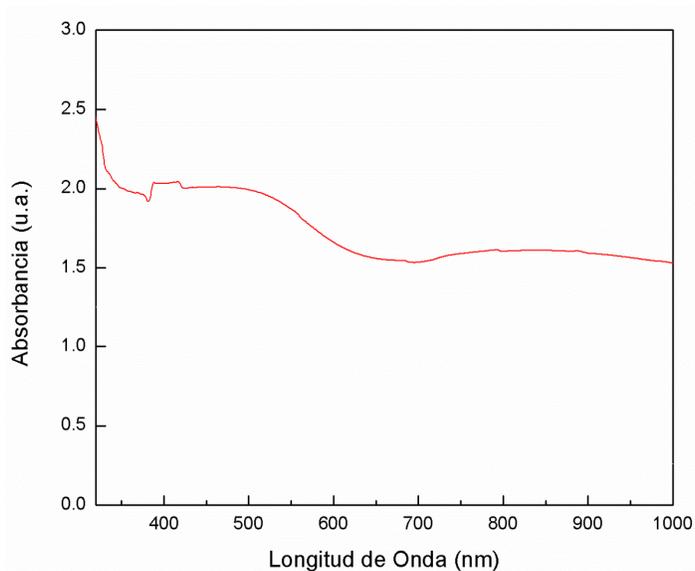


Figura 54. Espectro UV-Vis para el politiofeno obtenido por electropolimerización

La Figura 55 muestra las micrografías SEM para las películas de politiofeno sintetizado vía electroquímica. Éstas fueron obtenidas de canto para observar mejor las características y espesor de las mismas. Se presentan diferentes experimentos después de 10 ciclos, las cuales se diferencian en las concentraciones de monómero inicial.

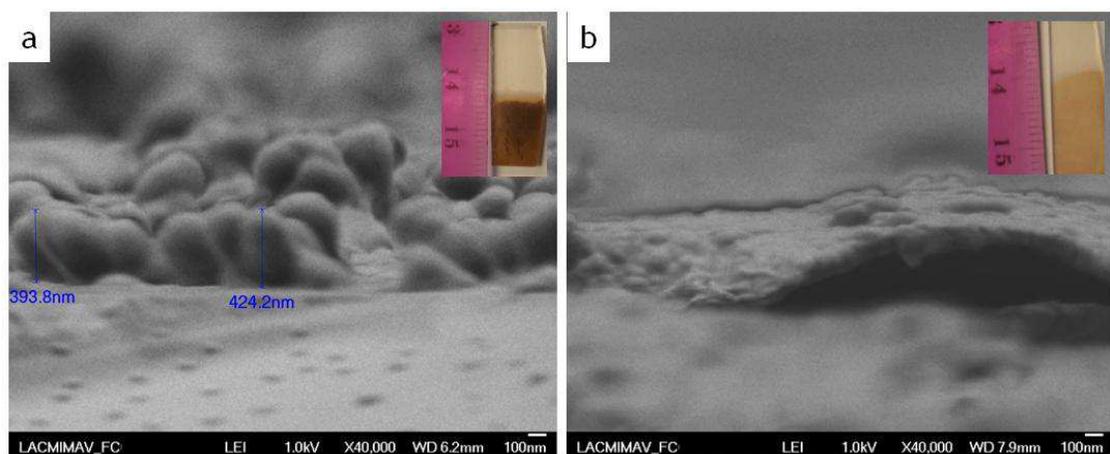


Figura 55. Imagen SEM de las partículas de politiofeno sintetizadas vía electroquímica a) 0.50 M y b) 0.10 M de monómero.

4.4 Deposition de las películas híbridas

4.4.1. Deposition de polímero sintetizado vía oxidación química.

Se realizaron diferentes deposiciones del politiofeno obtenido vía química mediante la técnica de recubrimiento por centrifugación (*spin coating*). La Figura 56 muestra los espectros UV obtenidos de dichas deposiciones, los espectros se realizaron en película sobre un sustrato de vidrio.

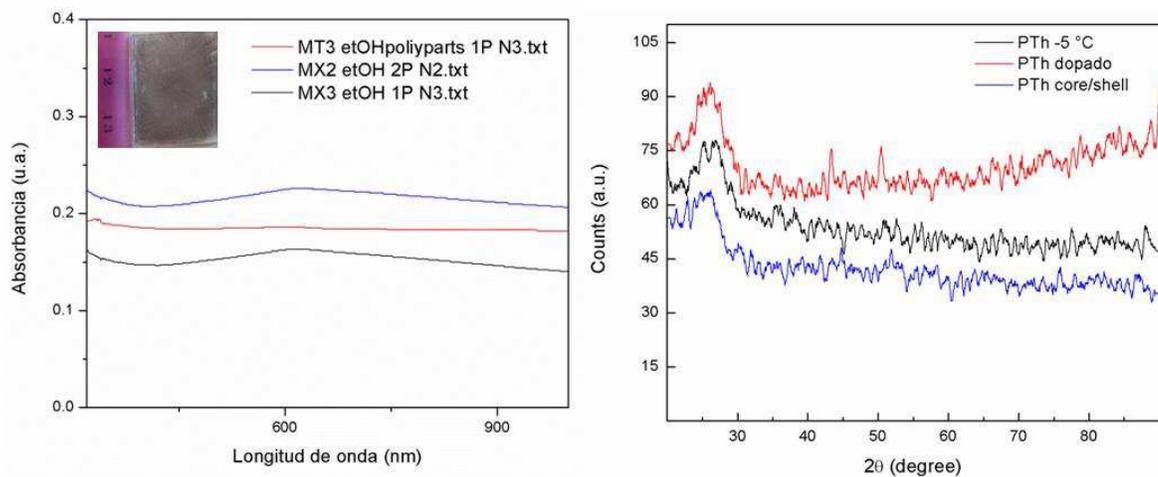


Figura 56. a) Espectros de absorción para diferentes experimentos realizados para la deposición de las partículas de politiofeno conductor. En negro y azul, partículas de politiofeno y en rojo partículas de politiofeno-semiconductor. b) espectros de difracción de rayos X de las partículas de semiconductor previo a la deposición.

4.4.2. Deposición electroquímica.

La Figura 57a muestra las imágenes SEM de diferentes vistas y magnificaciones de las películas obtenidas al agregar partículas de semiconductor al sistema. Esto manteniendo un concentración de monómero de 0.50 M. Además se realizó un espectro UV-Vis de la película, el cual se presenta en la Figura 57b. Además se presenta en un inserto la apariencia de la película obtenida sobre el sustrato de ITO.

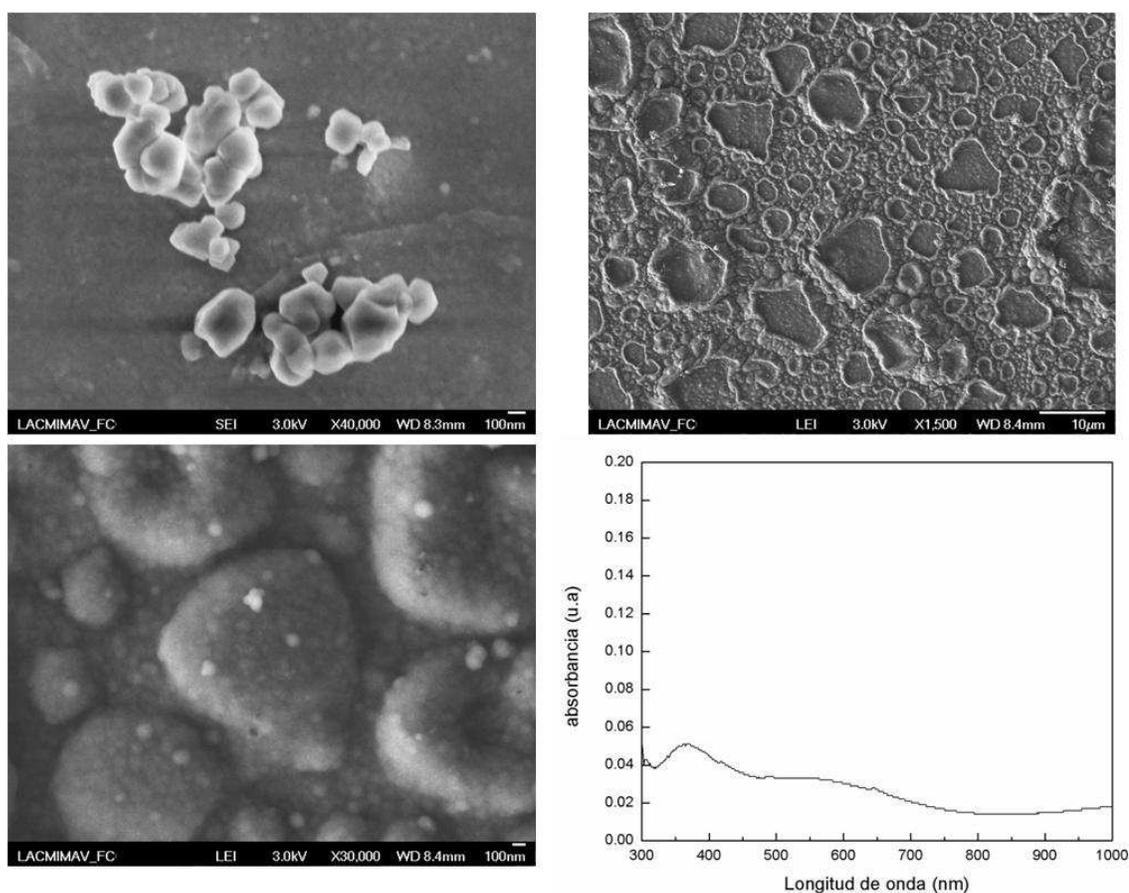


Figura 57. a) Imágenes MEB de diferentes zonas y magnificaciones de la película que contiene partículas semiconductoras dentro de la matriz polimérica sintetizadas vía electroquímica. b) Espectro UV-Vis para politiofeno-partículas depositado electroquímicamente, la concentración inicial del monómero fue 0.5 M.

Se decidió disminuir el contenido inicial de monómero en la mezcla de reacción, la Figura 58a-c muestra las imágenes SEM de diferentes vistas y magnificaciones de las películas obtenidas al agregar partículas de semiconductor al sistema, partiendo de una concentración inicial de monómero de 0.10 M. Además la Figura 59 d presenta un espectro UV-Vis de la película al modificar la concentración de monómero, además se presenta en un inserto la apariencia de la película obtenida sobre el sustrato de ITO esto al añadir nanopartículas de PbS/Cu₂S en la matriz polimérica.

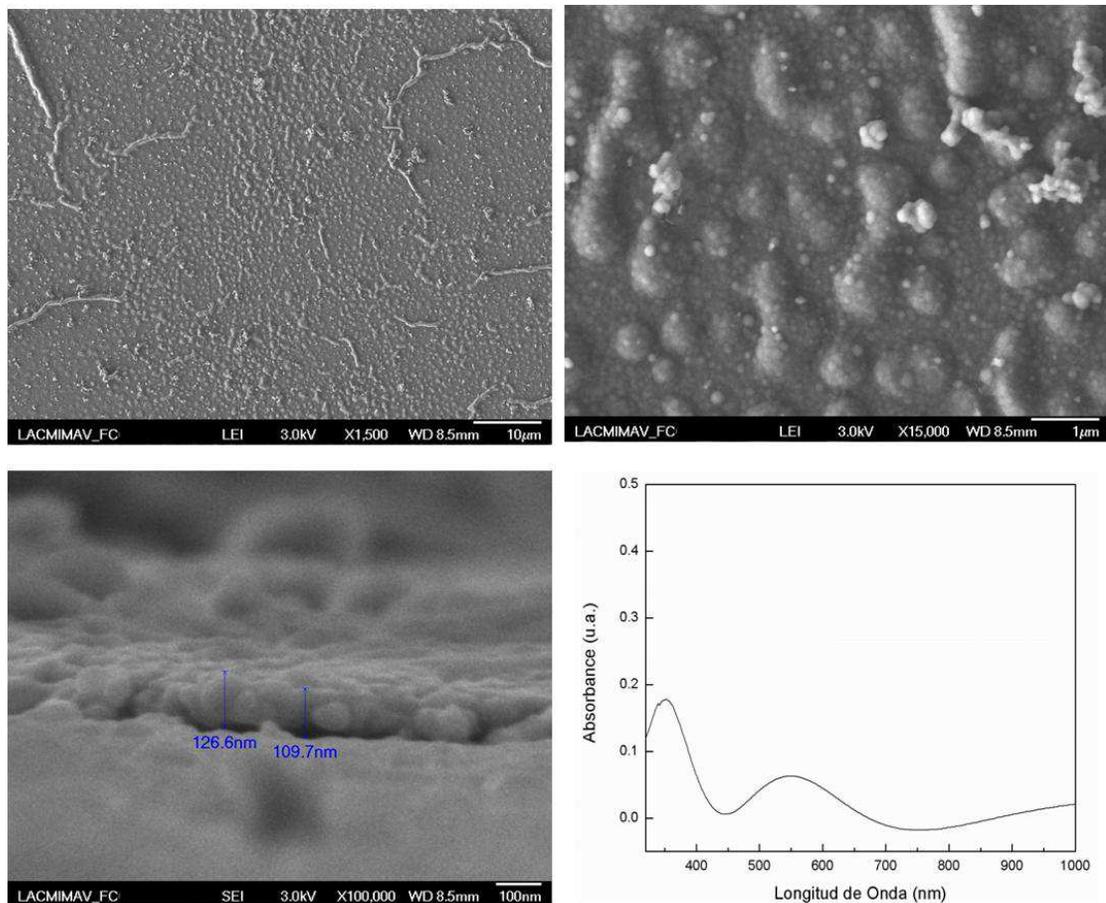


Figura 58. a) Imágenes MEB de diferentes zonas y magnificaciones de la película que contiene partículas semiconductoras dentro de la matriz polimérica sintetizadas vía electroquímica. b) Figura 60. Espectro UV-Vis para politiofeno-partículas depositado electroquímicamente, la concentración inicial del monómero fue 0.05 M.

Finalmente, la Figura 59 presenta los espectros de absorción UV-Vis para las películas de PbS/Cu₂S/ZnS, PbS/Cu₂S/CdS y PbS/ZnS.

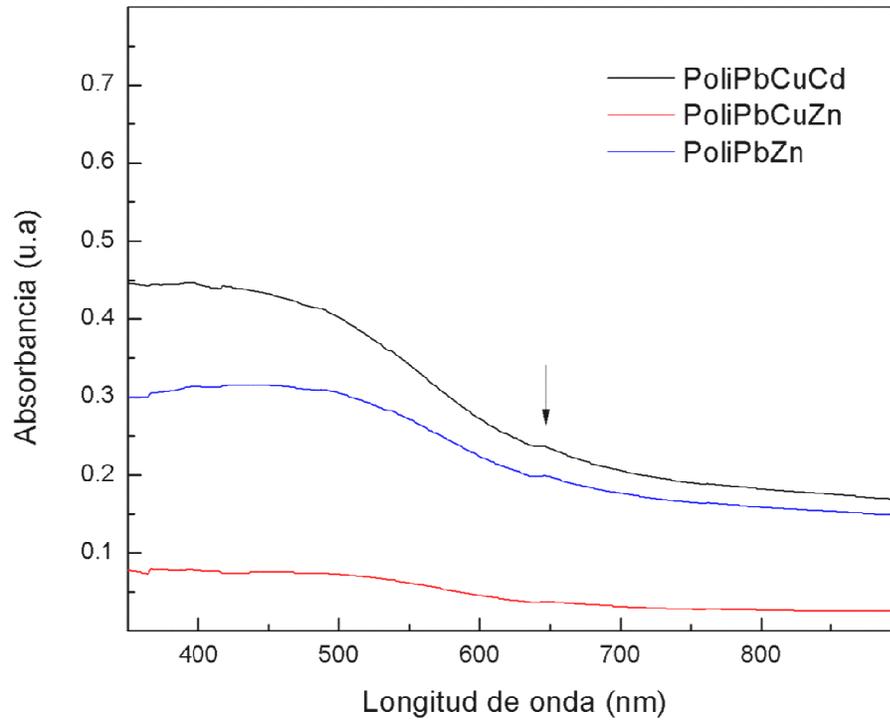


Figura 59. UV-Vis para las películas de PbS/Cu₂S/ZnS, PbS/Cu₂S/CdS y PbS/ZnS.

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

5.1. Síntesis de nanoestructuras semiconductoras

5.1.1 Síntesis de nanopartículas de PbS

Síntesis utilizando mercaptoácidos como estabilizantes (PbS-MAA y PbS-MPA): Para la síntesis de nanopartículas PbS-MAA y PbS-MPA, se observó que físicamente las partículas cambiaban de color dependiendo del tiempo de calentamiento y la concentración de reactivos lo cual se puede observar en los insertos de la Figura 9, dichos cambios en la coloración han sido asociados a posibles cambios en composición química y además modificaciones en el tamaño de partícula. Lo anterior pudo ser comprobado mediante espectroscopía de UV-Vis, la Figura 10 muestra un ejemplo de los resultados experimentales obtenidos para este procedimiento en los que se puede observar un corrimiento hacia el rojo dependiendo del tiempo de reacción de las partículas en el sistema. Lo anterior indica un aumento en el tamaño de la partícula, de acuerdo a lo ya establecido en diferentes reportes de trabajo con nanopartículas.^[19,20] Ambos sistemas (PbS-MAA y PbS-MPA) muestran comportamientos similares, pero el efecto se aprecia en un mayor grado para las partículas estabilizadas con ácido mercaptoacético. Lo anterior se puede atribuir al tamaño del agente estabilizante, ya que

la función del mismo es rodear las partículas de pequeño tamaño para impedir que el material se estabilice por crecimiento. Estabilizantes de mayor tamaño aseguran un mayor impedimento para el crecimiento de las partículas.

Se realizó el seguimiento por medio de espectroscopía UV-Vis de todas las condiciones propuestas en la TABLA 1, resultando el experimento P4P, el más estable de los experimentos estudiados, el espectro final obtenido para dicho experimento se presenta en la Figura 11. En este espectro se puede observar que la curva de absorción se despega de la línea base hasta los 650 nm, lo cual resulta diferente a un espectro de material de tamaño bulto en el cual se observaría que la absorción de radiación desde los 1200 nm. Además, otro hecho que se observa es la presencia de señales a los 375, 425 y 625 nm, los cuales corresponden a las transiciones $1p_e-1p_h$, $1s_e-1p_h$ y $1s_e-1s_h$ respectivamente (ver Figura 10b) [56-58]. Ambos fenómenos se generan debido al efecto de discretización de bandas, generados por los efectos de confinamiento cuántico que se observan en nanocristales cuyo tamaño es inferior al radio del excitón de Bohr, que en el caso de PbS es de 18nm. Por lo anterior, se puede concluir que se tienen nanopartículas de PbS con tamaños inferiores a los 18 nm.

Además de la síntesis utilizando MPA como estabilizante, se pensó en recurrir a estabilizadores con tamaño (volumen) superior al MPA, tales como el óxido de trioctilfosfina (TOPO) o la trioctilfosfina (TOP) para asegurar la estabilización de las partículas y su acoplamiento en esferas concéntricas, sin embargo, ambos compuestos presentan una alta toxicidad, y por lo tanto son agresivos con el medio ambiente. En el grupo de investigación se ha trabajado en los últimos años en sustituir estabilizantes tóxicos o nocivos para el hombre y el medio ambiente, por compuestos nobles con el

medio ambiente, de bajo costo y fácil manejo. Para la síntesis de nanopartículas semiconductoras se ha utilizado el citrato de sodio (CitNa), el cual ha dado buenos resultados para la estabilización y dirección morfológica de compuestos como CdS y ZnS [45-48].

En base a lo anterior, se propuso la síntesis de nanopartículas de PbS en presencia de CitNa, para lo anterior se estudió el efecto del pH en la síntesis del compuesto. La Figura 12 muestra los espectros de absorción para las partículas sintetizadas por este método. En ellos se puede observar que la curva de absorción se despega de la línea base hasta los 700 nm, lo cual como ya fue mencionado con anterioridad, da indicios del confinamiento del sistema. Además, se observa la presencia de señales a los 325, 375 y 700 nm, los cuales se asocian a las transiciones $1p_e-1p_h$, $1s_e-1p_h$ y $1s_e-1s_h$ respectivamente [56-58]. Por lo anterior se puede concluir que se tienen nanopartículas de PbS.

Además se observa que la estabilidad de las partículas depende del pH del medio de reacción, ya que la absorción de radiación se presenta a diferentes longitudes de onda para los distintos experimentos. Se puede observar que a $\text{pH} = 7$ el borde de absorción se presenta alrededor de los 300nm, mientras que para $\text{pH} = 8$ y $\text{pH} = 9$, los bordes de absorción se presentan a 500 y 600 nm, respectivamente. Como se puede observar, cambios en el valor del borde de absorción implican una variación del valor de la energía de banda prohibida y este fenómeno se relaciona con cambio en el tamaño de partícula para los diferentes sistemas, ya que se ha reportado que el valor de E_g cambia de acuerdo a cambios en el tamaño de partícula de acuerdo con la ecuación:

$$E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_b} \right) - \frac{1.786e^2}{\epsilon r} - 0.248 E_{Ry}^* \quad (8)$$

Donde \hbar es igual a $h/2\pi$, m_e y m_b son las masas efectivas del par electrón-hueco, ϵ es la constante dieléctrica (con valor de 0.94) y E_{Ry}^* es la energía efectiva de Rydeberg [45]

En la Figura 11 se puede observar claramente como al incrementar el pH se observa un corrimiento hacia el rojo, lo que de acuerdo a la ecuación 8 significa un aumento en el tamaño de partícula. Lo anterior se explica con los equilibrios de solubilidad presentes para dicho sistema, si se calcula la solubilidad de dicho compuesto en dependencia del pH se puede observar que pH = 9 es el pH óptimo para la síntesis del mismo, y es también el pH al que se esperaría obtener el mayor tamaño de partícula, ya que es la condición que provoca el crecimiento de los núcleos formados.

De la misma manera se estudió el efecto de la concentración de CitNa en el medio de reacción, pudiéndose corroborar que el incremento en la concentración del estabilizante produce un corrimiento hacia el azul, el cual se traduce en una disminución del tamaño de partícula. Lo anterior puede ser explicado mediante cambios en la concentración de carboxilatos en el medio de síntesis. Dichos carboxilatos, son los grupos funcionales responsables de la estabilización del sistema mediante reacciones de acomplejamiento y estabilización por cargas para los iones Cd^{2+} presentes en el medio de reacción. Al aumentar la cantidad de grupos carboxilato, el número de iones Cd_{2+} libre disminuye, por lo que la probabilidad de que un ion Cd^{2+} y un ion S^{2-} se encuentren

y además estén localizados en la posición específica para propiciar una reacción entre ellos es mucho menor, produciendo de esta manera un alto contenido de núcleos y limitando el crecimiento de las mismas.

Otro comportamiento interesante, fue el observado para dichas partículas cuando se siguió el comportamiento de los espectros de absorción para las partículas generadas durante las primeras 3 horas de crecimiento. Al llevar a cabo el experimento en condiciones de iluminación de laboratorio (luz visible) se pudo observar un corrimiento hacia el azul para el espectro de absorción (ver Figura 13), mientras que cuando la reacción se llevó a cabo en oscuridad, dicho efecto no fue observado y los espectros fueron muy similares durante todo el seguimiento. Lo anterior se conoce como fenómeno de fotofragmentación, dicho fenómeno implica la disminución del tamaño de partícula de una especie debido a que se produce la lisis de los aglomerados y/o cristales por efectos de radiación electromagnética. Dicho efecto produce en las partículas un método de autoregulación de tamaño.

De acuerdo a bibliografía el citrato de sodio es una molécula fotosensible, que al ser irradiada con radiación electromagnética y en presencia de algún agente que pueda presentar transiciones electrónicas y/o cambios en el número de oxidación (ej. En presencia de Fe^{3+}), da lugar al medio necesario para llevar a cabo su descomposición a oxoglutarato y finalmente, hasta acetato [59]. En el caso de las nanopartículas de PbS, no se tiene una especie que pueda cambiar de estado de oxidación, pero existen niveles energéticos discretos que permiten el transporte de carga dentro de las bandas generadas al disminuir el tamaño de partícula, dando lugar a el proceso de fotofragmentación y al mismo tiempo, a las variaciones del tamaño de partícula del sistema en cuestión.

Además, en la Figura 14 se puede observar una micrografía SEM para las nanopartículas sintetizadas, en ella se observa que el tamaño de partícula tiene una distribución centrada a las 12 ± 2 nm, por lo que se confirma la presencia de nanopartículas semiconductoras de PbS, las cuales presentan un tamaño de partícula inferior al radio del excitón de Bohr para dicho compuesto, el cual es de 18 nm, por lo tanto se corrobora la presencia de confinamiento en las partículas, tal como se observó mediante los espectros de absorción.

Finalmente, se realizó a determinación del rendimiento cuántico para las partículas sintetizadas. Se realizó mediante el método de diluciones infinitas y utilizando la Rodamina 6G como referencia (rendimiento cuántico de 95% disuelta en etanol). Después de realizar la experimentación mediante UV-Vis y luminiscencia, se encontró que el rendimiento cuántico de las partículas de PbS fue 63 %.

5.1.2. Síntesis de nanopartículas de PbS/Cu₂S

Serie 1: Una vez obtenidas las partículas de PbS-MPA, se procedió a generar la capa de Cu₂S sobre éstas. Durante la síntesis, se observó que la solución iniciaba poco a poco a cambiar de blanco a amarillo y después de 30 min bajo agitación se iniciaba la formación de un precipitado denso color amarillo. Se procedió a observar la morfología del compuesto obtenido por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), la imagen obtenida, la cual se muestra en la Figura 15a, observando la presencia de dos

morfologías: placas y cubos. Las placas presentes en la micrografía tienen un tamaño por encima de los 500 -800 nm de tamaño, mientras que los cubos presentes en la misma imagen muestran tamaños de aproximadamente 100 nm de lado. La Figura 15b muestra un acercamiento a los cubos presentes en el sistema, dicho acercamiento permite observar más claramente el tamaño y la morfología que presentan estas estructuras.

Se procedió a realizar espectros de difracción de electrones (EDS) para la muestra obtenida. En primer lugar, se procedió a realizar dicho análisis para el total del área mostrada en la Figura 15a, el espectro obtenido se presenta en la Figura 15c y en el podemos observar la presencia de Pb, Cu y S, los cuales son los elementos de interés; además se observa la presencia de C y O los cuales pueden provenir de los precursores utilizados. Al realizar el análisis cuantitativo para dicha área de la muestra, se puede observar que la relación Cu:S fue 1.9:1, lo que indica que el compuesto formado se acerca a la estequiometría de interés para este proyecto. La Figura 15d muestra el espectro EDS obtenido para el área comprendida en la Figura 15b, en este caso, al acercarse a un área que contenía una mayor cantidad de cubos, se puede observar que el contenido de Cu en la zona analizada disminuye dramáticamente, mientras que la señal para Pb y S se mantiene, aunque disminuye en intensidad. Lo anterior indica que tanto el PbS como el Cu₂S se lograron sintetizar pero que ambos materiales no se acoplaron en el sistema esperado PbS/Cu₂S.

Para explicar dicho fenómeno, se recurrió a las curvas de solubilidad contra pH para las especies en cuestión. La Figura 60 muestra las curvas de solubilidad contra pH calculadas para los semiconductores que se estudiaron en este trabajo (PbS, Cu₂S, CdS y ZnS). En ellas se puede observar claramente que la solubilidad del Cu₂S es mucho

menor comparada con la del PbS, lo que indica que al añadir la solución del Cu^{2+} el sistema generaría una reacción de competencia entre el Cu^{2+} y el Pb^{2+} del sistema y acoplar e intercambiar iones Cu^{2+} en la superficie de la partícula de Pb^{2+} para generar la capa de Cu_2S . Al encontrarse el MPA en exceso, se tiene una fuente de S^{2-} disponible que evita que se dé el intercambio catiónico y que produce la precipitación inmediata del Cu_2S sin el acoplamiento entre semiconductores, generándose así dos morfologías con composiciones definidas.

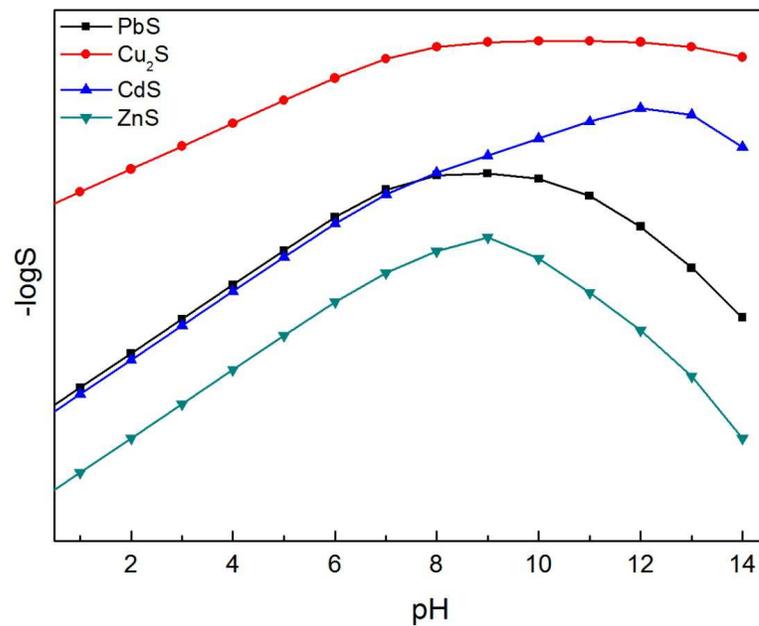


Figura 60. Curvas calculadas de solubilidad contra pH para PbS, Cu_2S , CdS y ZnS.

Serie 2: Debido a lo anterior, se modificó la síntesis para añadir de manera controlada la solución de Cu^{2+} y permitir a los iones difundir en la superficie del PbS, por lo que se agregó la solución de Cu^{2+} gota a gota.

Se realizó un análisis por medio de SEM y se observó que el material presenta un tamaño de partícula inferior que en el caso anterior (ver Figura 16a), además que se pueden observar la presencia de las estructuras cúbicas dentro de las placas de material que se observaron en el caso anterior (ver Figura 16b), lo anterior indica que los materiales se acoplan de una mejor manera, sin embargo no se ha logrado la síntesis de nanoestructuras núcleo/coraza con morfología esférica.

Serie 3: Durante la síntesis, físicamente se observó que el sistema permanecía disperso en el medio de reacción, además que la coloración que se observó fue verde, lo que indicaba que la reacción de reducción para el ion Cu^{2+} a ion Cu^+ para generar Cu_2S no se había efectuado. Lo anterior se confirmó por UV-Vis (Figura 17a) en donde se puede observar que la absorción de la radiación inicia más allá de los 1100 nm, lo cual se reporta para sistemas que contienen CuS [60]. Solamente el espectro a $\text{pH} = 10$ presenta un hombro alrededor de los 400 nm, el cual es una señal de la presencia de Cu^+ , esto debido a que la reducción de Cu^{2+} a Cu^+ se lleva a cabo preferentemente a pH básico [42]. Además la Figura 17b presenta la morfología del sistema, en el cual se observan prismas cuadrangulares con aristas de 800nm y altura de prisma mayor a $3\mu\text{m}$ del material, dichas estructuras se encuentran dispersas entre partículas esféricas con tamaños inferiores a los 100 nm.

Serie 4: Ya que se obtuvieron importantes resultados para la síntesis de PbS en medio citrato de sodio, pero se logró un mejor resultado en la síntesis de Cu_2S en presencia de MPA, se procedió a utilizar un método de síntesis en el que se incluyeran ambas especies. Para esto, se realizó la síntesis de PbS en presencia de CitNa a $\text{pH} = 7$ y posteriormente se añadió MPA para producir un intercambio de estabilizante sobre la

superficie del PbS generado. Posteriormente se añadió gota a gota la solución de Cu^{2+} para producir el Cu_2S .

La Figura 18 muestra el espectro de absorción para las nanopartículas generadas, en el se puede observar que la absorción del material se da a partir de los 600 nm y el espectro presenta familiaridad con el obtenido para PbS sólo que presenta un ligero corrimiento hacia el rojo. La Figura 19 presenta el espectro PL para PbS/ZnS, el cual presenta una fuerte emisión centrada alrededor de los 700 nm y está ligeramente recorrido al azul con respecto al espectro PL del PbS. Además, es notorio el incremento en la intensidad de la luminiscencia del PbS/ Cu_2S en comparación a la del PbS del cual se partió, lo que demuestra un incremento en las propiedades luminiscentes al general el sistema núcleo/coraza.

Se reportó previamente la síntesis de PbS/ZnS [57] para estudiar el efecto de recubrir el PbS con un semiconductor de E_g mayor. Reportan que la adición de una capa ZnS con espesor bajo (menos a 7 nm) no presenta ningún cambio característico en las propiedades ópticas de material, lo que indica que no existe acoplamiento entre los semiconductores, sin embargo, cuando el espesor de la capa de ZnS se incrementa, el coeficiente de absorción del material presenta un desplazamiento hacia el azul, situándose entre 350-500 nm, contrario al del obtenido por el PbS pero que se encontraba a los 450-600 nm. En la misma publicación, se estudia la síntesis del ZnS/PbS, material que contrario a lo observado para el PbS/ZnS, presenta un desplazamiento hacia el rojo mientras que la concentración de PbS en el sistema aumenta. Lo que normalmente se espera al incrementarse el tamaño de partícula. Los espectros de luminiscencia para el PbS/ZnS, también presentan un desplazamiento hacia

el azul, comparado con el PbS original, lo que se atribuyó a una relajación dinámica de los portadores de carga, la cual es influenciada por la pasivación de la superficie del PbS, lo que deriva en un incremento en el tiempo de vida del excitón y por lo tanto, mayores valores de QY.

Se reportó la síntesis del sistema PbS/CdS [61] observándose que la absorción para las partículas de PbS puro se situaba cerca de los 1350 nm, mientras que la absorción del sistema núcleo coraza se situaba alrededor de los 1190 nm, lo es decir un desplazamiento hacia el azul en la longitud de onda de absorción debido a la presencia de un semiconductor con E_g mayor en la coraza. Además, se observó un desplazamiento del espectro de luminiscencias a longitudes de onda menores, explicando esto como la interacción de las superficies de los materiales al llevarse a cabo una sustitución de iones Cd^{2+} del precursor del CdS por los ya presentes Pb^{2+} del PbS, efecto que se incrementaba al aumentar el espesor de la capa de CdS, debido a efectos de confinamiento del núcleo de PbS.

El fenómeno de disminución en la longitud de onda de absorción al crecer una capa de un semiconductor de E_g mayor, se ha observado en sistemas que contienen PbS y PbSe. Dicho fenómeno se atribuye a un incremento en el confinamiento de las partículas del núcleo, lo que cobra mayor importancia, aun sobre el esperado desplazamiento al rojo del espectro de absorción debido al incremento del tamaño de partícula. Las observaciones anteriores sugieren que las funciones de onda de ambos materiales se traslapan debido a un desplazamiento de la banda de conducción a potenciales menores y un desplazamiento de la banda de valencia a potenciales mayores, reduciendo el espaciado entre bandas, lo que da pie a un confinamiento efectivo de los

electrones en el núcleo de PbS y reduce el traslape de las funciones de onda del electrón y el hueco.

Dependiendo del valor de E_g y las posiciones energéticas relativas de las bandas de valencia y conducción, el crecimiento de un material coraza sobre la superficie de núcleos de semiconductores puede tener diferentes objetivos. Las nanopartículas núcleo/coraza tipo-I, se valen de la coraza como un materiales que pasiva la superficie del núcleo con el objetivo de mejorar sus propiedades ópticas. La coraza, actúa como una barrera física de las nanopartículas del núcleo y el medio dispersante, evitando así efectos que modificaciones sobre las propiedades ópticas debido a la presencia de iones o moléculas reactivas (por ejemplo: moléculas de oxígeno o agua) y especialmente, la fotofragmentación del PbS, produciendo así un material que presenta alta resistencia a la fotodegradación. Al mismo tiempo, la coraza reduce el número de enlaces y/o sitio reactivos que pueden actuar como defectos de estado que pueden actuar como trampas cuánticas para los portadores de carga, aumentando de esta manera el valor de rendimiento cuántico de los núcleos [62]. En este caso, la adición de una capa de Cu_2S como coraza induce la pasivación del núcleo de PbS, lo que resulta en la disminución del valor de la longitud de onda de absorción y un ligero desplazamiento al azul del pico de excitación del espectro de luminiscencia.

La determinación del rendimiento cuántico de las nanopartículas de $\text{PbS}/\text{Cu}_2\text{S}$ se efectuó con el fin de confirmar la mejora de las propiedades ópticas para el sistema núcleo/coraza sintetizado. De la misma manera que para la determinación del rendimiento cuántico del PbS, el procedimiento que se siguió fue el método de diluciones infinitas, utilizando la Rodamina 6G disuelta en etanol como referencia. El rendimiento cuántico calculado en base a datos experimentales fue de 0.78 (o 78 %) lo

que resulta en un incremento de 15 puntos porcentuales con respecto al rendimiento cuántico previamente reportado para el PbS puro, el cual fue de 0.63 (o 63%).

Para corroborar las observaciones realizadas en los espectros de absorción y luminiscencia, se realizaron mediciones de Voltametría Cíclica (VC), de las nanopartículas de PbS y PbS/Cu₂S sintetizadas. Debido a que la interacción de los portadores de carga se puede describir como la formación de un par electrón-hueco que no interaccionan directamente, la diferencia de potencial existente entre el pico catódico y el pico anódico del VC se puede correlacionar a la energía entre la banda de valencia y la banda de conducción de una partícula (o quasi-partícula) aislada. La Figura 61a muestra los voltagramas para el PbS y el PbS/Cu₂S sintetizado, se observó la presencia del pico catódico y el anódico bien definidos, aproximadamente a -0.60 V y 1.00 V, respectivamente. Además se observa la presencia de un segundo pico anódico alrededor de los 0.89 V, el cual es complementario a la señal catódica y se atribuye a la reducción de las nanopartículas para la formación de un estado aniónico transitorio y con periodo de vida corto que se produce por la interacción entre la partícula y el solvente utilizado. Este pico complementario se ha observado en estudios similares, siempre que las nanopartículas estudiadas presentan fuertes interacciones con la luz, lo que se aplica para las partículas estudiadas, especialmente para nanopartículas que presentan incrementos importantes de su luminiscencia [63].

Además, aunque los picos catódico y anódico para ambos materiales se centran en valores similares de potencial, se puede observar que las señales para el PbS/Cu₂S, se centra en valores de potencial más negativos para el pico catódico y más positivos para el pico anódico, comparándolos con el voltagrama del PbS puro. Dicho fenómeno se ha observado en sistemas que presentan Fuertes interacciones debido a fenómenos de

confinamiento cuántico [63], lo que nos indica que la adición de la coraza de Cu₂S, efectivamente incrementa la estabilidad del material obtenido y provoca la mejora en las propiedades ópticas observadas previamente.

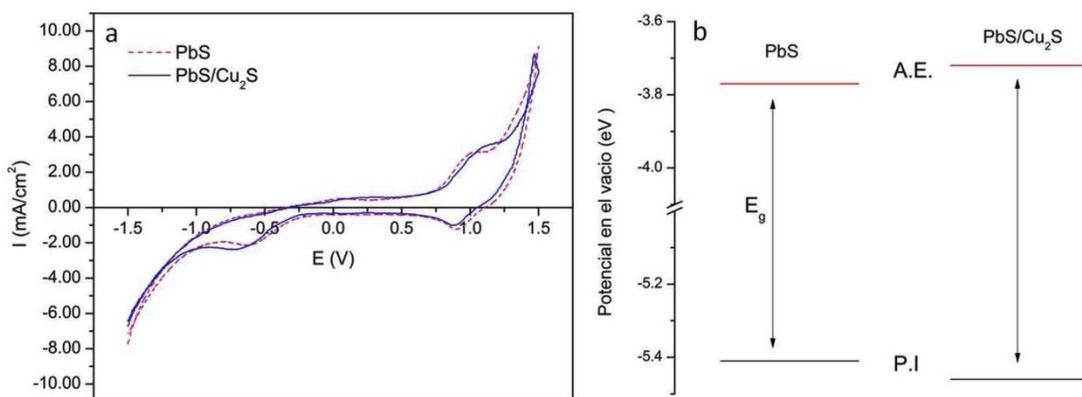


Figure 61. a) Voltametría cíclica para nanopartículas de PbS y PbS/Cu₂S sobre un electrodo de Al para la determinación de el E_g de quasi-partícula b) Representación esquemática de las posiciones en el vacío para la afinidad electrónica (A.E.) y el potencial de ionización (P.I.) para las nanopartículas de PbS y PbS/Cu₂S.

Para determinar las posiciones del potencial de ionización (P.I.) y la afinidad electrónica (A.E.) de las nanopartículas a partir de los ciclos redox obtenidos mediante VC, es necesario relacionar las posiciones de los picos catódico y anódico con sus valores respectivos en el vacío. Dicha estimación se ha efectuado para polímeros conductores [64,65] y semiconductores [66,67] y se tiene que:

$$P.I. = -(E_{ox} + 4.4) \text{ eV} \quad (9)$$

$$A.E. = -(E_{red} + 4.4) \text{ eV} \quad (10)$$

Donde P.I. es el potencial de ionización, A.E. es la afinidad electrónica, E_{ox} y E_{red} son los potenciales de oxidación y reducción de las nanopartículas (determinados por VC) y el valor 4.4 eV es el potencial del electrodo en el vacío, lo que relaciona los parámetros antes mencionados con los valores que estos adquirirían si se realizara el en el vacío y en fase gaseosa [68]. La diferencia entre A.E. y P.I. nos arroja el valor numérico del E_g de la quasi-partícula. La TABLA 9 resume los valores de A.E. y P.I. obtenidos para las nanopartículas estudiadas, además de proporcionar los valores de E_g determinados mediante métodos ópticos y electroquímicos, mientras que la Figura 61b muestra la representación esquemática de las posiciones de los parámetros antes mencionados y dichos valores, así como los valores de E_g obtenidos confirman que la estructura sintetizada corresponde a un sistema núcleo/coraza tipo I. Se puede observar que las determinaciones ópticas y electroquímicas, presentan valores cercanos, sin embargo, la determinación electroquímica presenta resultados más confiables ya que se basa en la determinación del fenómeno de transferencia de carga, sin intervenir fenómenos ópticos que pudiesen arrojar errores en las mediciones de absorción realizadas.

La Figura 20 muestra la morfología del sistema generado para este sistema en la que se puede observar la presencia de aglomerados esféricos de partículas de tamaños aproximados a los 90 nm, los cuales se conforman de la aglomeración de partículas esféricas de tamaños alrededor de los 20 nm. Dichos aglomerados de partículas se aislaron con la ayuda de ultrasonido, y se distribuyeron sobre una rejilla para su análisis para TEM. La Figura 21 muestra una imagen de alta resolución de TEM para el material generado. En ella se puede observar una estructura esférica que tiene el centro en tonalidades más oscura que en las orillas, confirmando de esta manera la estructura

núcleo/coraza de la partícula. Se logró tener toma del acomodo de los átomos en ambas secciones de la partícula, obteniéndose en el área oscura (centro) una distancia interplanar de 4.8 Å, la cual corresponde a la distancia esperada para el plano 110 del PbS cuando cristaliza en una estructura cúbica; el área clara (coraza) presentó una distancia interplanar de 3.0 Å, la cual corresponde a la distancia del plano 101 cuando el Cu₂S cristaliza en una estructura hexagonal característica de la chalcocite β-Cu₂S con tarjeta JCPDS No. 46-1195, y parámetros de red de a = 3.96 Å y c = 6.78 Å.

TABLA 9

PARÁMETROS DE ESTRUCTURAS DE BANDAS PARA

NANOPARTÍCULAS DE PbS Y PbS/Cu₂S OBTENIDOS DE LAS

MEDICIONES DE ESPECTROSCOPIA UV-VIS Y VOLTAMETRÍA

CÍCLICA.

Material	Eg óptico (eV)	Borde de la banda de valencia h₁ (eV)	Borde de la banda de conducción e₁ (eV)	Eg qp (eV)
PbS	1.55	-5.41	-3.77	1.63
PbS/Cu₂S	1.80	-5.46	-3.72	1.74

Además se observa en la Figura 21 que la parte más oscura tiene un diámetro de 11 nm lo cual está en armonía con los datos obtenidos para las partículas que solamente contenían PbS, las cuales se reportaron con una distribución de tamaño de partícula centrada en los 12 nm. Además, la parte clara presenta un espesor uniforme en toda la capa de alrededor de 5 nm, dando de esta manera un tamaño de partícula PbS/Cu₂S de aproximadamente 21 nm. Lo anterior concuerda con los datos observados por SEM del tamaño de las partículas encontradas, las cuales reportaron valores de 20 nm. Además se puede observar la presencia de algunas partículas con un tamaño de partícula de 5 nm, las cuales se encuentran añadiéndose a las partículas ya formadas. Dichas partículas se identificaron como Cu₂S y poseen tamaños similares a los encontrados para la coraza del PbS/Cu₂S.

Con las observaciones realizadas por las diferentes técnicas analíticas, se logró asociar el sistema de crecimiento seguido por las partículas de Cu₂S en la superficie del PbS previamente sintetizado. El esquema en la Figura 62 ilustra el mecanismo de crecimiento por nucleación propuesto para explicar el crecimiento de las partículas en base a los resultados observados en la experimentación. Se propone partir de una partícula semilla, en este caso PbS, sobre la cual se depositan núcleos del segundo material, en este caso Cu₂S, hasta formar una capa sólida de material sobre la semilla [69,70]. Esto permite generar estructuras núcleo / coraza con morfología esférica.

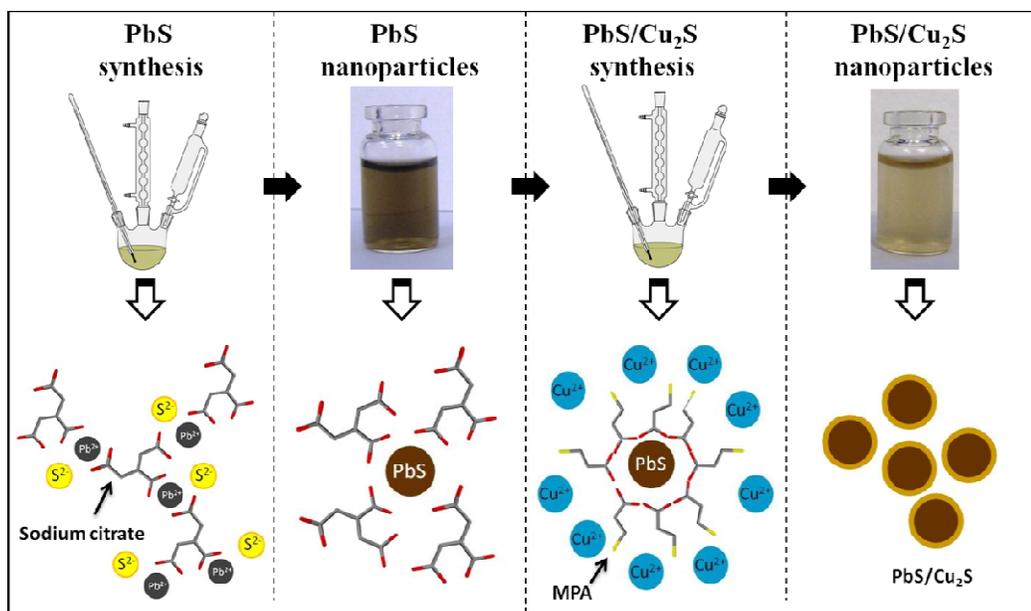
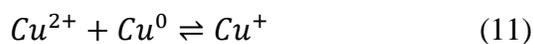


Figura 62. Esquema del mecanismo propuesto de crecimiento seguido por las partículas formadas en base a las observaciones realizadas durante la investigación.

Síntesis utilizando mercaptoácidos como estabilizantes con reducción previa de Cu^{2+} (PbS/ Cu_2S -MPAr): Estudiar la variación en las propiedades del material debido a los precursores y el efecto de realizar una síntesis in-situ del Cu^{2+} , se procedió a experimentar la síntesis del material realizando una reducción previa del Cu^{2+} a Cu^+ y agregar la especie menos oxidada directamente al medio de reacción. Para obtener la solución de iones Cu^+ se llevó a cabo la reacción de anfoterización del Cu^{2+} en presencia de Cu metálico, tal como se muestra en la ecuación 11.



El proceso de reducción debe llevarse a cabo en atmósfera inerte, ya que el ion Cu^+ es sumamente sensible a cualquier compuesto oxidante, tal el caso del oxígeno en el aire, por lo que si no se mantiene en una atmósfera inerte, sufriría la dismutación del

compuesto para formar Cu^{2+} y Cu metálico. En este caso, la síntesis se llevó a cabo en presencia de $\text{N}_{2(g)}$, pudiendo observar una disminución gradual de coloración azul característica para el ion Cu^{2+} mientras avanzaba la reacción, hasta la obtención de una coloración amarillo claro, lo cual indicó que se había llevado a cabo la reducción a ion Cu^+ . Si se toma en cuenta el diagrama pH potencial, para las especies presentes, tal como el que se muestra en la Figura 63 (diagrama calculado a partir de datos termodinámicos tomando en cuenta los diferentes equilibrios presentes), se puede observar que el Cu^+ es un ion inestable, por lo que se puede estabilizar mediante el acomplejamiento del mismo o haciéndolo reaccionar con una especie que le ayude a formar un compuesto estable, como en este caso el S, dando una zona bastante amplia para la predominancia del Cu_2S , sin embargo, cabe destacar la factibilidad de la formación del Cu_2O , por lo que es necesario evitar la presencia de O_2 en el medio de reacción. Además en este caso, al realizar la reacción de anfoterización en medio ácido (HCl) se favorece la formación del complejo $[\text{CuCl}_2]^-$, el cual resulta una especie intermedia y estable entre el Cu^{2+} y Cu metálico.

La Figura 22 muestra el espectro de absorción para el material obtenido bajo el procedimiento de reducción previa del Cu^{2+} , en el se puede observar que la absorción del material se presenta a partir de los 800 nm, además la longitud de onda asociada a la formación del excitón se situó alrededor de los 720 nm, lo cual recorre hacia el rojo la absorción del material con respecto al que fue obtenido sintetizando in-situ, situación que no es favorable para las propiedades ópticas del material.

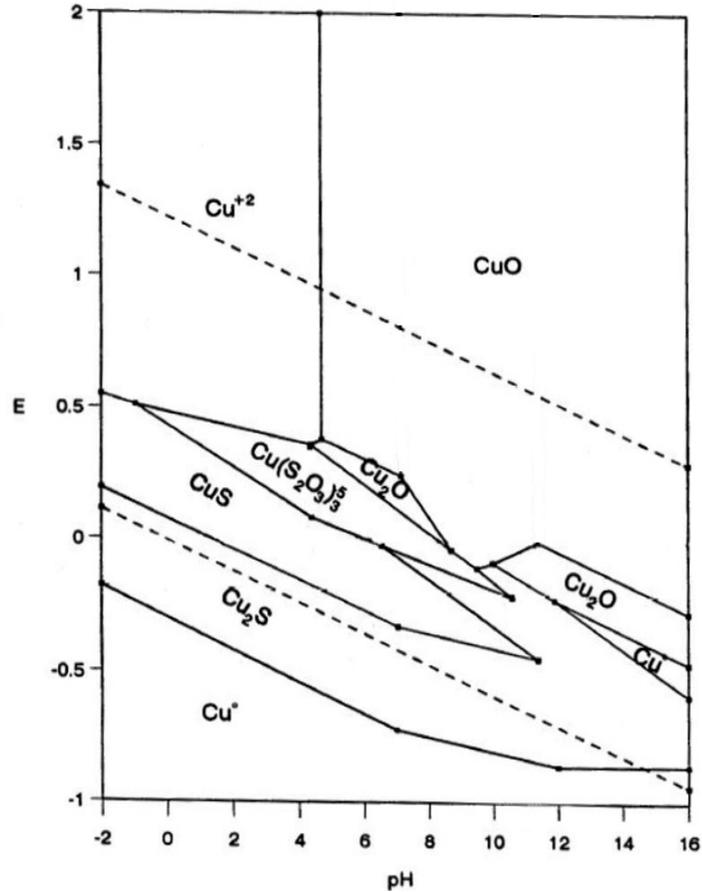


Figura 63. Diagrama pH-potencial Cu en presencia de S (diagrama calculado a partir de datos termodinámicos)

La Figura 23, muestra imágenes de SEM para nanopartículas de PbS/Cu₂S-MPA. En ellas se puede observar la presencia de aglomerados de alrededor de 70 nm conformados por nanopartículas del material de aproximadamente 30 nm. Además se observa el análisis EDS para dichas partículas, donde se encuentran las señales para Pb y Cu, donde el Cu se encuentra en mayor intensidad que la señal de Pb, la cual se ve disminuida en referencia a la señal obtenida para las mismas partículas antes que el Cu²⁺ fuera agregado.

La síntesis con reducción previa de Cu^{2+} permite la formación de aglomerados de menor tamaño, mientras que las partículas poseen tamaños muy similares a los encontrados para las partículas sintetizadas in-situ sin embargo las propiedades ópticas no se ven favorecidas, en base a dichas observaciones, se decidió que no existe ningún beneficio que compense la síntesis en dos pasos ni los requerimientos extra de reactivos y equipos. Por lo tanto, se decidió utilizar la síntesis in situ, para la realización de las nanopartículas de $\text{PbS/Cu}_2\text{S}$ que serán la base para los siguientes experimentos.

5.1.3 Síntesis de nanopartículas de $\text{PbS/Cu}_2\text{S/ZnS}$

Se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de $\text{PbS/Cu}_2\text{S/ZnS}$ mediante el procedimiento experimental de la sección 3.1.3. En la Figura 24 se pueden observar los espectros de absorción para las nanopartículas de $\text{PbS/Cu}_2\text{S/ZnS}$, las cuales fueron sintetizadas a diferentes concentraciones de Zn^{2+} (ver TABLA 3). Se puede observar entre los 300 y 400 nm, una señal doble, la cual puede asociarse a la absorción de las partículas de $\text{PbS/Cu}_2\text{S}$ mas una señal que puede ser asociada a la absorción del ZnS , la cual se presenta alrededor de los 300 nm, tal como se muestra en la Figura insertada. Se observa que mientras aumenta la concentración del Zn^{2+} en la mezcla de reacción la opacidad el sistema se incrementa, así como la transición de la absorción del PbS al ZnS se hace más evidente, lo cual se atribuye a la variación de tamaños en el espesor de la capa de ZnS que se forma sobre las partículas de $\text{PbS/Cu}_2\text{S}$ previamente sintetizadas.

Debido a que entre mayor es la concentración de ZnS el espectro se asemeja más al del material puro, se procedió a observar la morfología de las partículas obtenidas y a realizar análisis EDS en las mismas para definir la concentración que permite obtener el material con las mejores características.

En las Figuras 25 se observa las imágenes SEM para el experimento FZ80, en la que se observan estructuras esféricas densas de tamaño promedio de 100 nm, además se observa la presencia de estructuras planas, las cuales son características de nanoestructuras de Zn como el ZnO y ZnS [71,72]. Con lo anterior, se puede decir que se tiene una mezcla de estructuras en donde se tienen las partículas de PbS/ Cu₂S/ZnS esféricas con un espesor de la capa de ZnS de 70 nm y nanoestructuras planas de ZnS puras. Mientras que al disminuir la concentración de Zn²⁺ a 60 mM, las micrografías SEM para el experimento FZ60 (ver Figura 26), muestran también la presencia de dos sistemas, pero en este caso se tienen nanopartículas esféricas, las cuales se presumen son el sistema núcleo/coraza, embebidas en la matriz plana de ZnS. El análisis EDS de las mismas no arrojó resultados concluyentes acerca de la naturaleza química de las mismas. Mientras tanto, en la Figura 27 se muestran los resultados para el experimento FZ40, el cual parte de una concentración 40 mM de Zn²⁺ durante el procedimiento de síntesis. En dichos resultados, se puede observar el mismo comportamiento que para el experimento anterior, teniéndose estructuras esféricas embebidas en una matriz plana. En estos casos, se observa como la cantidad de estructuras planas, atribuidas a la presencia de ZnS, van disminuyendo conforme se disminuye la concentración de Zn²⁺ en el proceso de síntesis, lo cual apoya la versión de la naturaleza química de las mismas.

Finalmente, en la Figura 28a se pueden observar nanopartículas con morfología esféricas del material sin observar la presencia de estructuras planas de ZnS, lo que indica que se ha encontrado la concentración adecuada para llevar a cabo la síntesis. Para realizar la caracterización del sistema y observar si se logró la formación del sistema PbS/Cu₂S/ZnS, se procedió a realizar un análisis sobre un corte transversal sobre algunas de las partículas formadas, midiendo así el contenido químico de la partícula a través de su diámetro. La Figura 28b muestra un espectro EDS representativo de los resultados obtenidos de los análisis lineales realizados, en donde se puede observar que en el centro de la partícula la concentración de Cu es alta, lo que no ocurre con los bordes de la partícula, dicha señal presenta una contraparte complementaria en la señal del Zn, en donde se puede observar una riqueza en este elemento en los bordes y una disminución del mismo en el centro de la partícula. Lo anterior confirma la presencia del sistema núcleo/coraza esperado, en el que se presenta partículas esféricas con tamaños de partícula de 30-40 nm con distribución centrada los 36 nm.

La Figura 29 presenta el espectro de emisión PL para las nanopartículas de PbS/Cu₂S/ZnS sintetizadas, en el se puede observar el desplazamiento en la longitud de onda de emisión sufrido por el semiconductor en comparación con el obtenido para PbS/Cu₂S, lo que habla de la influencia de la capa de ZnS que generalmente presenta transiciones electrónicas hacia el azul, debido a su activación e interacción predominante con la radiación ultravioleta. Un aspecto importante, es que a pesar de haber diluido las muestras hasta cinco órdenes de magnitud de la concentración obtenida de la síntesis, la intensidad de luminiscencia del sistema permanecía en valores elevados, lo que habla de

la estabilidad del semiconductor y su interesante comportamiento para ser utilizado como un semiconductor en celdas solares.

En base a las observaciones realizadas se sugiere al PbS/Cu₂S/ZnS como un material con características deseables para su aplicación en sistemas fotovoltaicos.

5.1.4. Síntesis de nanopartículas de PbS/Cu₂S/CdS

De manera similar, se estudió la síntesis de nanopartículas de PbS/ Cu₂S/CdS mediante el procedimiento experimental de la sección 3.1.4. En la Figura 30 se pueden observar los espectros de absorción para las nanopartículas de PbS/Cu₂S/CdS, las cuales fueron sintetizadas a diferentes concentraciones de Zn²⁺ (ver TABLA 4). Se puede observar a partir de los 600 nm inicia la absorción del material, presentando un espectro de absorción similar al del PbS/Cu₂S pero con un corrimiento hacia el azul. Dicho comportamiento se puede asociar a la presencia del CdS en la superficie de las partículas, ya que dicho material es un semiconductor que absorbe alrededor de los 450-500 nm. Se observa que mientras aumenta la concentración del Cd²⁺ en la mezcla de reacción la opacidad el sistema se incrementa, sin embargo, se observa que al disminuir la concentración de Cd²⁺ en el medio de reacción el borde de absorción se desplaza hacia el azul, lo que se puede asociar a la disminución del espesor de la capa y del tamaño de partícula que la constituyen, ya que este semiconductor se ha reportado como sensible a variaciones de tamaño de partícula modificando de manera significativa el valor de E_g cuando se encuentra en sistemas confinados, lo que se traduce físicamente como una

interacción con longitudes de onda menores. En base a los resultados obtenidos, se procedió a observar cambios morfológicos en las estructuras resultantes y a realizar microanálisis EDS en las mismas, a fin de definir las condiciones de síntesis para el material que se pretendía obtener.

La Figura 31 muestra las imágenes de SEM para diferentes experimentos realizados variando la concentración de Cd^{2+} en el medio de reacción. La Figura 31a muestra los resultados obtenidos al sintetizar las partículas utilizando como precursor metálico una solución de Cd^{2+} de concentración 40 mM, en ella se observan la presencia de nanopartículas esféricas las cuales presumiblemente son el material $\text{PbS/Cu}_2\text{S/CdS}$ y que tienen una distribución de tamaños que va de los 26 a los 30 nm centrada en 29 nm. Lo anterior sugiere que se formó una capa que va de los 4-5 nm de espesor, lo que apoya las observaciones realizadas mediante espectrofotometría UV-Vis, ya que el CdS presenta efectos de confinamiento cuántico cuando es sintetizado con tamaños de partícula inferiores a los 6 nm. [46] Además, en la Figura 31b se muestra un espectro EDS representativo de los resultados obtenidos de los análisis lineales realizados sobre partículas individuales, al igual que en el caso de las partículas de $\text{PbS/Cu}_2\text{S/ZnS}$, se puede observar que en el centro de la partícula la concentración de Cu es alta, contrario a lo que ocurre con la parte exterior de la partícula, la cual es rica en Cd, disminuyendo dicha señal en el centro de la partícula. Lo anterior confirma la obtención de material en la estructura núcleo/coraza esperado.

La Figura 31c presenta las estructuras obtenidas para la síntesis del material utilizando Cd^{2+} 80 mM, la cual presenta la formación de varas de 40 nm de diámetro, las cuales tienen incrustadas partículas con tamaños alrededor de los 20 nm, lo que sugiere

la formación de varas de CdS el cual tienen a la formación de estructuras con morfología dendrítica [73] las cuales poseen dentro de su estructura las partículas de PbS/Cu₂S o PbS/Cu₂S/CdS. Un comportamiento similar se observó cuando se utilizó Cd²⁺ 60 mM como precursor para la síntesis, solamente que las varas encontradas presentaban menor longitud. Finalmente la Figura 31d presenta la síntesis de las partículas de PbS/Cu₂S/CdS utilizando como precursor Cd²⁺ 20 mM, que contrario a lo que se esperaba, no presentaba una disminución del tamaño de partícula sino que se observó la presencia de estructuras cúbicas de aproximadamente 50 nm de lado.

La Figura 32 muestra el espectro de emisión PL para las nanopartículas de PbS/Cu₂S/CdS, observándose la longitud de onda de emisión en valores similares a los encontrados para las partículas precursoras de PbS/Cu₂S, sin embargo, se presenta un ligero desplazamiento hacia el azul por parte del material en comparación con su precursor. La intensidad de la luminiscencia se ve incrementada admirablemente, lo que habla de la influencia de la capa de CdS y su interacción con la radiación visible. De la misma manera, la muestra tuvo que ser diluida en varias ocasiones para observar la estabilidad de la señal, encontrándose una interesante emisión aun a bajas concentraciones de material.

En base a las observaciones realizadas se sugiere al PbS/Cu₂S/CdS como un material con características interesantes para su aplicación en sistemas fotovoltaicos.

5.1.5. Síntesis de nanopartículas de PbS/ZnS

Como previamente se discutió, la síntesis de PbS/ZnS [57] para estudiar el efecto de recubrir el PbS con un semiconductor de E_g mayor ha sido reportada, sin embargo la experimentación se realizó mediante el uso de sistemas coloidales mediante química suave. Y como ya se mencionó, se reportaron interesantes propiedades ópticas del material, como desplazamientos hacia el azul en los espectros de absorción y luminiscencia de las partículas. En esta sección se realizó la síntesis de dicho material, sin embargo se utilizó un tratamiento vía microondas para la activación de la reacción de síntesis, en lugar del reportado calentamiento en solución, lo anterior con el fin de disminuir el tiempo de reacción y potencializar las propiedades del material obtenido.

En la Figura 33a se muestran los espectros de UV-Vis de las nanopartículas de PbS sintetizadas vía microondas (sección 3.1.4) y se comparan con el espectro UV-Vis para nanopartículas de PbS sintetizadas por el método coloidal (sección 3.1.1). Como se aprecia, las nanopartículas sintetizadas presentan confinamiento cuántico ya que los límites de absorción se encuentran en longitudes de onda que varían de los 300-500 nm, dependiendo del ciclo de calentamiento utilizado para la preparación de las mismas, en contraparte de las partículas de tamaño bulto, que como ya se mencionó con anterioridad, presentan una longitud de onda de máxima absorción alrededor de los 1200 nm. Es interesante observar como el ciclo de calentamiento acelerado que se puede alcanzar mediante el uso de microondas presenta una variable con gran significancia para las propiedades ópticas del material, provocando cambios en fenómenos ópticos, los que pueden ser asociados a cambios en el tamaño y morfología de partícula, en este caso. Sin embargo, la formación de nanopartículas es un mecanismo

controlado por difusión, por lo que si la velocidad de calentamiento es excesiva, se dará lugar a la presencia de defectos superficiales que pueden actuar como trampas de estado y resultar contraproducentes para el mecanismo de conducción.

La Figura 33b presenta los espectros de luminiscencia para las nanopartículas sintetizadas, en las cuales se puede apreciar un incremento en la intensidad en la señal de luminiscencia por aquellas partículas sintetizadas por el método de microondas comparadas con las sintetizadas vía coloidal. Se puede observar un ligero corrimiento hacia el azul en el valor al que se encuentra centrada la señal obtenida por parte de las nanopartículas sintetizadas vía microondas, lo cual se asoció a cambios en el tamaño de partícula. Los efectos observados muestran la importancia de la eficiencia del método de síntesis aplicado al sistema y la eficiencia del agente estabilizante para proteger las estructuras formadas, resultando en espectros que combinan el efecto del tamaño, morfología y defectos superficiales atenuados en las partículas resultantes. [46,74] Además se determinó que en las partículas presentaban morfología esférica con tamaño de 11 nm, además, dichas partículas se aglomeraban en grupos de cuatro partículas con tamaños de 30 nm.

Una vez obtenidas las nanopartículas de PbS, se procedió a recubrirlas mediante la síntesis de ZnS en la superficie de las mismas. Los espectros de UV-Vis de la Figura 34 presentan una comparación de las nanopartículas de PbS/ZnS sintetizadas, contra aquellas conformadas solamente por PbS. Se puede observar un corrimiento hacia el azul por parte de las de PbS/ZnS, lo que se relaciona con una interacción del PbS sintetizado (absorbe a los 500 nm) con el ZnS (absorbe a los 300 nm), dando un solo material con absorción alrededor de los 350 nm. Los espectros que se presentan corresponden a las diferentes síntesis efectuadas, en las que se comparan los

experimentos realizados vía microondas con el realizado vía tradicional, en cuanto a esta comparación, se observa que la influencia del ZnS es mucho mayor para el sistema sintetizado vía coloidal, ya que el espectro de absorción se asemeja más al espectro individual del ZnS (ver el inserto de la Figura 24). Lo anterior se debe a que mientras que se realiza un calentamiento lento y uniforme en el medio de reacción, se favorece al crecimiento de una capa de ZnS de espesor superior en la superficie de las partículas de PbS obtenidas. Al ser el calentamiento vía microondas más rápido y en puntos localizados, se favorece la nucleación superficial de las partículas de ZnS sobre el PbS, formando de esta manera una capa menos espesa del segundo semiconductor. Además se puede observar que al variar la concentración del Zn^{2+} en la mezcla de reacción se modifica la opacidad del sistema debido a las variaciones en el espesor de la capa de ZnS en el material obtenido.

Se realizaron mediciones de PL para comparar la luminiscencia de las nanopartículas sintetizadas. (Figura 35a) al modificar la ruta de síntesis así como la concentración de Zn^{2+} en el medio de reacción. Al comparar los espectros obtenidos entre el método coloidal y el de microondas, se observa una mayor intensidad PL para los sistemas sintetizados por este último método, concordando con las observaciones realizadas mediante UV-Vis. Se comparan los espectros de los sistemas sintetizados vía microondas, el que presentó la intensidad de luminiscencia superior fue el sintetizado vía microondas con relación Pb:Zn de 1:0.1, el cual también presentó las mejores características de absorción en los espectros UV-Vis. Ambos fenómenos pueden explicarse mediante el cambio de espesor de la capa de ZnS en la superficie del PbS, ya que tanto un calentamiento más lento y homogéneo, como una mayor concentración de Zn^{2+} permitirán la obtención de una capa más densa de ZnS. En el caso de la relación

1:0.1 de Pb:Zn se pudo establecer un acoplamiento entre semiconductores mejorando las características ópticas del sistema. La Figura 35b presenta los espectros de luminiscencia para las nanopartículas de PbS sintetizadas vía microondas y las nanopartículas de PbS/ZnS generadas también vía microondas, con el fin de mostrar como la adición de una capa semiconductor con buenas propiedades optoelectrónicas como el ZnS permite la mejora de las características ópticas del PbS al mismo tiempo que elimina el contacto directo de dicho material con el medio circundante y por ende disminuye los factores tóxicos adversos que se relacionan con los compuestos que contienen al metal pesado.

Finalmente, para confirmar la formación del sistema núcleo/coraza, las muestras fueron analizadas por SEM (Figura 35 a), en donde se observó que la distribución de tamaño de las nanopartículas de PbS/ZnS es homogénea y se centra en los 45 nm, sin embargo, se puede constatar que fueron los aglomerados de PbS (33 nm) lo que fueron recubiertos por la capa de ZnS, obteniéndose de esta manera una capa de ZnS de aproximadamente 6 nm de espesor en la superficie de los aglomerados de PbS. Para confirmar que las observaciones realizadas, se analizó la misma zona con un detector de electrones retrodispersados (Figura 35b) para intentar resaltar las características del semiconductor que posee el átomo con mayor número atómico, en este caso, el PbS. Al realizar dicho análisis se pudo corroborar la presencia de las nanopartículas de PbS aglomeradas en grupos de 4 partículas las cuales presentaron tamaños de 30-35 nm.

5.1.6. Síntesis de estructuras CdS-ZnS por microondas

Se realizó la síntesis y caracterización de un sistema mixto que contenía CdS-ZnS. En la Figura 37a se muestra el espectro de UV-Vis para los sistemas mixtos sintetizados con diferentes razones molares de Cd:Zn, así como los sistemas por separado de CdS y ZnS. En éstos se puede observar que las bandas de absorción para los sistemas mixtos son una suma de las bandas de absorción observadas en los sistemas por separado, se aprecia también un corrimiento hacia el azul de los sistemas mixtos en comparación con el CdS presentando el límite de absorción entre 400 y 450 nm aproximadamente para las diferentes relaciones Cd:Zn. Además, la absorbancia máxima de los sistemas mixtos se incrementa en comparación a la que presentan los sistemas por separado, cuando son analizados bajo las mismas condiciones de concentración. Lo anterior indica que se obtuvo un material semiconductor que adquiere las mejores características ópticas de ambos sistemas, observándose una sinergia para el resultado del material obtenido.

La Figura 37b presenta los espectros de absorción para la misma serie de experimentos, en donde resulta claro observar un corrimiento hacia el azul para los sistemas mixtos en comparación de los sistemas por separado, además se observa que los sistemas mixtos presentan una intensidad de luminiscencia superior a la que presentan los sistemas CdS y ZnS individualmente. Lo anterior se atribuye a que al sintetizar las partículas vía microondas y tomando en consideración que el CdS es menos soluble que el ZnS y estando ambos iones metálicos bajo las mismas condiciones de síntesis y en el mismo

reactor, la química indica la formación de CdS en primer lugar, mientras que se da una formación en segundo plano y como una reacción lateral la formación del ZnS. Lo anterior sugiere que se podría encontrar el material como una matriz de ZnS que contiene nanopartículas de CdS embebidas. Algo similar a lo observado en la sección 5.1.2 para la Serie 2 de experimentos en la formación de nanopartículas de PbS/Cu₂S. De entre los experimentos para el sistema mixto de CdS-ZnS sintetizados a diferentes relaciones Cd:Zn, se puede observar (Figura 37b) que el sistema con relación 1:2 de Cd:Zn fue el que presentó las mejores características, incrementando la intensidad considerablemente. Lo anterior se puede atribuir a la presencia de iones Zn²⁺ en exceso ya que se han reportado síntesis de nanopartículas de ZnS las cuales presentan propiedades de alta luminiscencia.

Además la Figura 38 presenta el espectro UV obtenido al mantener la relación 1:2 de Cd:Zn y variando la concentración de citrato de sodio en el medio de reacción y nuevamente se comparan para los sistemas de CdS y ZnS por separado. En ellos se observa que todos los espectros son similares, presentando una absorción máxima a los 450 nm, además se observa que el material que fue estabilizado con CitNa 1.0 mM es el que presenta una mayor intensidad en la absorción. La TABLA 10 enlista los tamaños de partícula obtenidos por DSL para los diferentes sistemas sintetizados. Los tamaños varían de los 20 nm para el CdS-ZnS estabilizado con CitNa 2.0 mM y relación 1:2 de Cd:Zn hasta los 84 nm para el CdS-ZnS sintetizado en CitNa 2.0 mM y relación 2:1 de Cd:Zn. Como se puede observar, la concentración del estabilizante es un parámetro importante para modular el tamaño de partícula adquirido por el sistema, al mismo tiempo, la modificación de la relación molar entre los precursores de los compuestos

sintetizados tiene una influencia muy importante sobre la misma propiedad. Entre mayor es la concentración de CitNa en el medio de reacción, menor es el tamaño de partícula obtenido; de igual manera, al mantener cualquiera de los iones metálicos precursores en exceso se aumenta significativamente el tamaño de partícula, en especial cuando se mantiene en exceso el ion Cd^{2+} , lo cual se puede atribuir a la solubilidad de los compuestos, tal como ya se estableció con anterioridad.

TABLA 10

**TAMAÑOS DE PARTÍCULA OBTENIDOS POR DSL PARA
LOS DIFERENTES SISTEMAS**

Semiconductor	Relación Cd:Zn	Concentración CitNa	Tamaño de partícula
CdS	1:0	1.0 mM	11.13 nm
ZnS	0:1	1.0 mM	13.42 nm
CdS-ZnS	1:1	1.0 mM	36.03 nm
CdS-ZnS	2:1	1.0 mM	83.93 nm
CdS-ZnS	1:2	1.0 mM	63.9 nm
CdS-ZnS	1:2	1.5 mM	21.14 nm
CdS-ZnS	1:2	2.0 mM	19.87 nm

Se analizó mediante SEM la morfología de las partículas para el CdS-ZnS estabilizado con CitNa 1.0 mM y relación 1:2 de Cd:Zn, ya que fue el que presentó mejores propiedades ópticas, encontrándose una muestra homogénea (ver Figura 39a) con tamaños de partícula de 60 nm. La Figura 39b muestra una imagen a mayor magnificación del compuesto obtenido, en donde se puede apreciar la formación de una esfera que contiene embebidas partículas de menor tamaño. Confirmándose el sistema de crecimiento propuesto

5.2 Nanoestructuras metálicas

La investigación en nanomateriales ha prestado especial atención a nanomateriales de oro y plata, ya que poseen propiedades físicas y químicas interesantes desde el punto de vista de la óptica, la electrónica, el magnetismo y la catálisis [69]. Una de las características principales de estas nanoestructuras metálicas es su absorción anisotrópica de la radiación electromagnética, la cual se asocia a oscilaciones colectivas de electrones de la banda de conducción. Este fenómeno se conoce como resonancia plasmónica superficial (SPR) y es la principal característica en la producción de circuitos optoelectrónicos. Lo más importante del SPR para estos nanocompuestos es la marcada sensibilidad que se observa en los espectros de absorción debido a cambios morfológicos y de tamaño. Estos factores, aunados a la composición del nanomaterial, determinan el comportamiento optoelectrónico del nanomaterial. [76]

Existen reportes de cambios morfológicos de nanopartículas esféricas de plata, principalmente debido a cambios térmicos [77,78] y fotoinducidos. [78,79] Xi y col. reportan la formación de nanoprismas triangulares de plata en presencia de polivinil pirrolidona (PVP) y citrato de sodio (CitNa) a alta temperatura. Ellos definen que para la

transformación, la fuente de radiación electromagnética a la que se sometían dichas partículas era factor determinante para la generación del cambio morfológico.

Mirkin y col. [80,81] demostraron que es posible llevar a cabo una transformación morfológica de nanopartículas esféricas de plata a nanoprismas de plata con el uso de radiación electromagnética y la aplicación o no de un tratamiento térmico.

El objetivo de esta sección es presentar los resultados obtenidos mediante la propuesta de un método de inducción fotónica de cambios morfológicos de nanopartículas esféricas de plata, en presencia de citrato de sodio, bajo irradiación de luz visible y a temperatura ambiente.

Al poner en contacto los reactivos se observó un cambio de coloración de la disolución de incoloro a amarillo claro. Al iniciarse con la irradiación de la disolución, se observó una serie de cambios de color hasta obtener una solución verde, después de ser irradiada al menos por 3 h. Además, se remarca que la intensidad de tono de la coloración obtenida, dependía directamente de la concentración de citrato de sodio añadida en el medio. La disolución con relación Ag:CitNa 1:1 mostró una coloración verde claro, la disolución con relación Ag:CitNa 1:1 mostró una coloración verde oscuro y finalmente, la disolución con relación Ag:CitNa 1:1 mostró una coloración azul. Los cambios en coloración se pueden observar en la Figura 40.

De acuerdo a los reportes bibliográficos [76,78], la coloración amarilla se atribuye a la presencia de nanopartículas de plata esféricas de baja calidad, mientras que la coloración azul se aprecia cuando existe la presencia de nanoprismas triangulares de plata.

La Figura 41a muestra el espectro UV-Vis para nanopartículas de Ag antes de ser irradiadas, en él se puede observar claramente una señal alrededor de los 400 nm, la cual se atribuye a la resonancia plasmónica superficial para nanoesferas de plata [76]. La Figura 41b, muestra una micrografía de las nanopartículas de plata obtenidas con el método y confirma lo observado por espectrofotometría UV-Vis, ya que muestra nanopartículas esféricas de aproximadamente 20 nm de diámetro.

Además, en la Figura 42a se presentan los espectros UV-Vis para la muestra con relación Ag:AgCl 1:1 para las nanoestructuras de plata a diferentes tiempo de irradiación. En el espectro para cero horas de irradiación, se puede observar únicamente la señal a 400 nm, debido a la presencia de nanopartículas esféricas de plata. Después de 24 horas de irradiación se observa la presencia de una señal a 750 nm, la cual indica un cambio morfológico en el sistema, dicha señal está reportada como la señal típica para nanoprismas triangulares de plata y corresponde a la resonancia para el dipolo en el plano. Dicha señal es sumamente sensible a cambios en la morfología de las puntas de los triángulos, ya que se ha observado que si los triángulos presentan puntas redondeadas, la señal sufre un corrimiento a 670 nm, sin que lo anterior provoque algún otro cambio para las demás señales presentes en el espectro.

Además en las Figuras 42b-42d se pueden observar las diferentes etapas de crecimiento de las nanoestructuras. La Figura 42b muestra las nanoestructuras después de 8 horas de irradiación, en este caso se puede observar la presencia de estructuras planas con morfología no definida que se generan de la adición de las nanopartículas esféricas iniciales. La Figura 42c muestra la morfología final de las nanoestructuras de plata después de 24 horas de irradiación, en donde se puede observar la presencia de

nanoprismas triangulares de plata de aproximadamente 80 nm de largo. Finalmente, la Figura 42d muestra claramente el mecanismo de adición de partículas esféricas que siguen los discos formados después de 8 horas de irradiación para dar lugar a la formación de nanoprismas triangulares. Se puede observar como las partículas esféricas se añaden en las aristas de los discos para formar los vértices de los triángulos y generar sitios de alta energía en las nanoestructuras.

La Figura 43a muestra los espectros de absorción para las nanoestructuras de plata generadas a diferentes tiempo para la relación Ag: CitNa 1:2. A 0 horas de radiación se puede observar la presencia de una señal a los 416 nm, la cual está asociada a las nanopartículas esféricas iniciales. Después de 8 horas de irradiación, se puede observar la señal de nanoesferas así como una señal alrededor de los 787 nm, el cual está asociado a la resonancia del dipolo en el plano para nanoprismas triangulares de plata. Finalmente, después de 24 horas de irradiación se observan las 3 señales que se presentaban en el espectro de 24 horas de irradiación a los 400, 332, y 787 nm. La señal a 400 nm corresponde a la resonancia de nanopartículas esféricas de plata, la resonancia de baja intensidad a 332 nm se asocia al cuadrupolo fuera del plano para nanoprismas triangulares de plata y finalmente la señal a 787 nm se asocia al dipolo en el plano para nanoprismas triangulares de plata. Además se observar, a 550nm, una resonancia que es la suma de dos señales, el cuadrupolo en el plano (410 nm) y el dipolo fuera del plano (470 nm) de nanoprismas triangulares de plata [79]. Además, el ancho que muestra la señal a 787 nm da una idea de la irregularidad de la morfología de las puntas de los nanoprismas triangulares, esto indica la presencia de tamaños superiores de los prismas

y el agregado de prismas, lo que induce un fuerte acoplamiento entre prismas individuales.

La Figura 43b -43d se muestran imágenes del HRSEM de las diferentes etapas de crecimiento para las nanoestructuras de plata generadas en el transcurso del experimento. A las cuatro horas (Figura 43b) algunos nanoprismas triangulares con morfología irregular se pueden observar, además de que se observa como la adición de fragmentos irregulares planos de plata se agregan para producir los nanoprismas de plata. Los átomos que se encuentran en las esquinas de los nanoprismas triangulares tienen un número de coordinación inferior al de los átomos que se encuentran en el plano del prisma, lo que genera áreas con alta energía superficial en las esquinas del prisma, y es esta barrera energética la que dirige el crecimiento y morfología final del sistema. Después de 24 hora de irradiación (Figura 43c y 43d) se puede observar la presencia de nanoprismas triangulares con puntas redondeadas, tal y como se predijo con anterioridad por espectrofotometría UV-Vis, esto genera una mayor estabilidad en el sistema, ya que los átomo que se encuentran en las aristas del prisma poseen una energía superficial mayor a la que se genera en las puntas del nanoprisma, pero esta condición podría suponer la absorción de nuevas partículas para producir vértices agudos en los nanoprismas.

La Figura 44a muestra los espectros de absorción para las nanoestructuras de plata generadas a diferentes tiempo para la relación Ag:CitNa 1:3. Al igual que en el caso anterior, a 0 horas de radiación se puede observar la presencia de una señal a los 400 nm, la cual está asociada a las nanopartículas esféricas iniciales. En este caso, a las 4 horas de irradiación se puede observar la aparición de una señal de baja intensidad

alrededor de los 650 nm. Después de 8 horas de irradiación, se puede observar la señal de nanoesferas así como una señal alrededor de los 800 nm, correspondiente al dipolo en el plano para nanoprismas triangulares. Finalmente, después de 24 horas de irradiación se observan las 3 señales que se presentaban en el espectro de 24 horas de irradiación a los 400, 376, y 800 nm. La señal a 400 nm corresponde a la resonancia de nanopartículas esféricas de plata, la resonancia de baja intensidad a 376 nm se asocia al cuadrupolo fuera del plano para nanoprismas triangulares de plata y finalmente la señal a 800 nm se asocia al dipolo en el plano para nanoprismas triangulares de plata, en este caso el pico se encuentra mucho más definido, lo cual se puede explicar a un cambio morfológico en las puntas de los triángulos. Además se observa de la misma manera que en caso anterior, se observa a 550nm el traslape de las resonancias del cuadrupolo en el plano y el dipolo fuera del plano.

Finalmente, las Figuras 44b y 44c muestran la morfología final de los nanoprismas de plata que se obtienen para la relación 1:3 Ag: CitNa. Se pueden observar prismas triangulares con vértices agudos, con tamaño y concentración que para los experimentos anteriores. Se observan prismas con tamaños alrededor de los 100 nm de longitud y con un espesor de aproximadamente 10 nm.

Para que se presente el fenómeno de fotoconversión es necesaria la presencia de las moléculas de citrato de sodio en el medio [82]. En las Figuras 42a, 43a y 44a se puede observar que los picos del cuadrupolo en el plano para los espectros con tiempo de irradiación de 24 horas, sufren un corrimiento hacia el rojo (750, 787 y 800 para las relaciones Ag:CitNa 1:1, 1:2 y 1:3, respectivamente), el cual puede relacionarse con un incremento en el tamaño y la morfología de los nanoprismas generados, ya que dicha

señal es sensible a estos cambios. Además se observó que el proceso de formación de los nanoprismas se vio favorecido con el aumento de concentración de citrato, lo anterior debido a que la excitación del plasmón induce la separación de carga en cualquier superficie plana formada por las nanoesferas y favorece la conversión a nanoprismas de plata.

5.3. Síntesis de politiofeno conductor.

5.3.1. Síntesis vía oxidación química:

La Figura 45 muestra el espectro FTIR para el material obtenido mediante la oxidación química del tiofeno, de acuerdo a el procedimiento experimental expuesto en la sección 3.3.1. En él se pueden observar las vibraciones características de elongación C=C del anillo de tiofeno a 1384 cm^{-1} , la elongación C-C del anillo a 1323 cm^{-1} , las deformaciones C-H a 1194 , 1080 y 787 cm^{-1} y la elongación C-S 721 cm^{-1} [16,77] lo que confirma la obtención del polímero deseado. En rojo se señalan algunas vibraciones que se asocian en bibliografía a la obtención de un politiofeno que presenta conductividad, mientras que en azul se señalan algunas bandas que tienen relación estrecha con la conjugación de la cadena del polímero, lo que le confiere la propiedad de conducir la corriente al polímero. Finalmente, la señal presente a 786 cm^{-1} atribuida a la

vibración de tensión C – H fuera del plano, indica un la presencia de un enlace en la posición α de los anillos de tiofeno [84].

La Figura 46 muestra el difractograma obtenido para las partículas de polímero sintetizadas, en él se puede observar la presencia de dos señales, las cuales se centran a los 18.7° y 26.7° de 2θ . La Figura 42 muestra el espectro de DRX del politiofeno sintetizado. Estas reflexiones son similares a las reportadas por Jeon y col [83]. Además, estos picos corresponden a señales características de politiofeno no sustituido con alta conductividad eléctrica. El pico en 18.7° puede corresponder a una estructura intermolecular $\pi - \pi$ apilada con un espaciado de 0.4744 nm. La señal en 26.7° puede ser atribuida a la estructura longitudinal de la cadena polimérica, con una distancia de conjugación π larga [85]. La presencia de ambos picos nos confirma una estructura más cristalina con respecto al politiofeno no conductor, el cual no presenta picos en un difractograma [83].

La Figura 47 presenta el espectro de absorción del politiofeno sintetizado. La absorción que se presenta a una longitud de onda de 330 nm corresponde a la transición $\pi - \pi^*$ de cada unidad de monómero tiofeno [86]. La absorción del monómero por sí solo sería a 273 nm, sin embargo, el corrimiento hacia el rojo que se presenta en el espectro de absorción del polímero se debe precisamente a la conversión de la pequeña longitud de conjugación π de la unidad monomérica a la larga longitud de conjugación π del polímero. La absorción que se presenta a los 560 nm corresponde a una transición $\pi-\pi^*$, indicativo de una larga estructura π conjugada en la cadena del politiofeno [85]. Además, se considera que esta señal corresponde a un polarón. Finalmente, la señal a

una longitud de onda de 790 nm corresponde a la señal de la formación de un bipolarón [86], confirmado de esta manera la obtención de un sistema conductor.

La Figura 49 muestra el análisis térmico del politiofeno sintetizado vía oxidación química, en el que se observa tanto el análisis termogravimétrico como el análisis térmico diferencial. En el TG, la primera pérdida de peso es de alrededor del 5 % y corresponde a la liberación de solventes que pudieron quedar atrapados en la matriz polimérica. De los 225 a los 300 °C se observa una pérdida de peso del 25 %, la cual se atribuye a la liberación del FeCl₃ que sirvió como agente de dopado durante la síntesis del material, y que le proporciona las características de conductividad. Finalmente después de 300 °C se observa una pérdida de peso de 30 % la cual se asocia a la degradación de la matriz polimérica. Dichas pérdidas de peso pueden además asociarse a procesos exotérmicos (en el gráfico de ATD) los cuales concuerdan con las diferentes propuestas de reacción en cada etapa [83,86].

Finalmente se realizó un análisis SEM sobre las partículas de politiofeno, la Figura 49 muestra una micrografía del material obtenido, en donde se puede observar la presencia de partículas con morfología esferoide las cuales tienen tamaños de partícula que van de los 50-100 nm centrando su distribución de tamaño en los 80 nm.

Síntesis de polímero-PbS/Cu₂S/MS (M = Cd, Zn): La Figura 50 presenta el gráfico DTA-TG del material obtenido mediante la polimerización vía oxidación química de politiofeno-semiconductor donde se observa la primera pérdida de peso alrededor del 2 % que corresponde a la liberación de solventes que pudieron quedar atrapados en la matriz polimérica. De los 250 a los 350 °C se observa una pérdida de peso del 53 %, la cual se atribuye a la liberación del FeCl₃ que sirvió como agente de

dopado durante la síntesis del material. Finalmente después de 350 °C se observa una pérdida de peso de 30 % la cual se asocia a la degradación de la matriz polimérica. En este análisis no fue posible observar la degradación del semiconductor como evento aislado, pero se observa como los diferentes eventos térmicos ocurren a temperatura superior en comparación con el politiofeno puro [86,87].

La Figura 51 muestra las micrografías SEM para las partículas de politiofeno-semiconductor sintetizado vía oxidación química utilizando. La Figura 51a se adquirió utilizando electrones secundarios y se observa la presencia de las partículas de semiconductor tal como se apreciaba en la imagen del polímero puro, en donde se observan partículas de alrededor de 80 nm del material. La Figura 51b muestra una toma de la misma sección pero utilizando electrones retrodispersados, con lo cual fue posible establecer un contraste entre las partículas de polímero y las del semiconductor, constatándose la presencia de la fase inorgánica dentro de la matriz polimérica, en interacción dentro del mismo material.

Con lo anterior, se estableció que la síntesis del polímero en presencia del semiconductor es posible de realizar bajo el esquema planteado, produciéndose partículas híbridas de los materiales en cuestión los cuales presentan actividad óptica.

5.3.2. Síntesis electroquímica de politiofeno:

Para la síntesis del material mediante métodos electroquímicos, se inició estableciendo las variables que debían de considerarse para tratar de optimizar la síntesis. Entre las variables estudiadas estuvo el electrolito soporte a utilizar, las concentraciones de monómero durante la síntesis, el barrido de potencial al cual se sometería la muestra, el electrodo de trabajo más apropiado y el número de ciclos necesarios para la obtención de la película deseada.

Dentro de los electrolitos soporte más comunes para esta síntesis, se encuentra el hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆), el perclorato de litio (LiClO₄) y el perclorato de sodio (NaClO₄), y aunque el uso del TBAPF₆ se ha extendido en los últimos años, el objetivo de la generación de la película polimérica es establecer la base para la generación de películas híbridas, y el uso de dicho electrolito no era útil en nuestro ensayo. La movilidad de los iones presentes en el medio de reacción requiere que todas las especies presentes puedan migrar para su activación química sobre el electrodo de interés, debido al tamaño que presentan los iones generados y su interacción con las partículas semiconductoras, el potencial Z de estas últimas variaría de forma que las partículas se verían forzadas a migrar al contraelectrodo (Pt) en lugar de migrar al electrodo de trabajo y depositar junto con la película generada. Debido a esa razón, se optó por utilizar el perclorato de sodio como electrolito soporte. Dicho compuesto sea utilizado por diversos grupos de investigación, dando buenos resultados en cuanto a propiedades del polímero resultante y en base a bibliografía se ha establecido que la concentración del mismo sería 0.1 M en acetonitrilo.

El segundo parámetro estudiado fue el barrido de potencial a utilizar, en base a bibliografía se estableció que el rango de trabajo del sistema deberá de encontrarse entre los 0 a 1.5 eV. Durante la síntesis se varió el potencial de -0.2 a 2 V. Además se estableció que el número de ciclos modifica las características finales del material, sobre todo el espesor de la película por las características deseadas en el material se estableció que una variación de 5 a 10 ciclos era la adecuada para producir una película de cientos de nanómetros que permita mantener el material semiconductor embebido en la matriz polimérica al mismo tiempo de permitir el paso de la luz.

Finalmente se estudió el efecto del electrodo de trabajo sobre el que depositaría se propuso el uso de sustratos metálicos como Cu, Au o Pt, sin embargo, el uso de sustratos de vidrio ha sido ampliamente utilizado ya que proporciona la transparencia adecuada para permitir el paso de la luz, sin embargo la nula conductividad que comúnmente presenta limita su aplicación como electrodo de trabajo. Sin embargo, se tienen sustratos de vidrios que han sido modificados con películas de compuestos que les aportan un grado de conductividad al mismo tiempo que transparencia. Uno de esos sistemas de “vidrios conductores” es el vidrio ITO (*indium tin oxide*) el cual es un vidrio que contiene una película de óxido de estaño dopado con indio, lo que le proporciona conductividad y alta transparencia. Debido a esas características fue que se decidió utilizar dicho sustrato como electrodo de trabajo.

La electropolimerización se realizó mediante voltametría cíclica utilizando un barrido de potencial de 50 m/Vs, el CV obtenido durante la experimentación se presenta en la Figura 52, en ella se puede observar que el pico anódico se encuentra alrededor de los 1.20 V, y dicha señal corresponde a la oxidación del polímero generado, generalmente se obtiene durante el segundo ciclo [88]. Se puede observar como el pico

migra a potenciales más elevados a medida que el número de ciclos avanza y por ende el espesor de la capa de polímero depositado se incrementa, dicho comportamiento se atribuye a procesos cinéticos asociados a una transferencia de carga heterogénea, a la caída de potencial debido a la resistencia del material ($V_{\text{total}} = V_{\text{película}} + I(R_{\text{película}} + R_{\text{solución}})$), y a una disminución de la conductividad del material. Además, se puede observar la presencia de pico complementario de reducción alrededor de los 0.67 V, el cual se atribuye a el dopaje del polímero; físicamente este proceso se puede observar como un cambio de coloración en la película, adquiriendo una coloración rojiza cuando se mantiene a dicho potencial [87].

Una vez obtenido el material, una de las películas se despegó del sustrato para realizar la caracterización del mismo mediante FTIR, la Figura 53 muestra el espectro obtenido, en el que se puede observar las vibraciones características de elongación C=C del anillo de tiofeno a 1389 cm^{-1} , la elongación C-C del anillo a 1321 cm^{-1} , las deformaciones C-H a 1208, 1092, 103180 y 787 cm^{-1} y la elongación C-S 725 cm^{-1} [16, 83] lo que confirma la obtención del polímero deseado. Nuevamente, en rojo se señalan algunas vibraciones que se asocian en bibliografía a la obtención de un politiofeno que presenta conductividad, mientras que en azul se señalan algunas bandas que tienen relación estrecha con la conjugación de la cadena del polímero, lo que le confiere la propiedad de conducir la corriente al polímero. Se encuentra la señal presente a 790 cm^{-1} la cual ha sido atribuida a la vibración de tensión C – H fuera del plano, indica un la presencia de un enlace en la posición α de los anillos de tiofeno [84].

La Figura 54 presenta el espectro de absorción del politiofeno sintetizado vía electroquímica. La absorción esperada a los 330 nm correspondiente a la transición $\pi - \pi^*$ de las unidades de monómero en la cadena del polímero no se observa, lo que puede indicar una disminución en la longitud de la cadena ya que la señal a 330 nm se debe precisamente a la conversión de la pequeña longitud de conjugación π de la unidad monomérica a la larga longitud de conjugación π del polímero [86]. La absorción que se presenta entre los 450-500 nm corresponde a una transición $\pi - \pi^*$, indicativo de una larga estructura π conjugada en la cadena del politiofeno [86]. Además, se considera que esta señal corresponde a un polarón. Finalmente, la señal a una longitud de onda de 850 nm corresponde a la señal de la formación de un bipolarón [85].

La Figura 55 muestra las micrografías SEM para las películas de politiofeno sintetizado vía electroquímica. Las imágenes fueron obtenidas de canto para observar mejor las características y el espesor de las mismas. Se presentan imágenes de diferentes concentraciones de monómero y ambas obtenidas después de 10 ciclos. En ella se puede observar la homogeneidad de la partícula y que la variación de la concentración de monómero es importante al establecer los espesores de las muestras. En dicha imagen se puede observar que al partir de una concentración inicial 0.5 M de monómero se obtiene una película con espesor de 400 nm, mientras que si la concentración se disminuye a 0.1 M de monómero, el espesor de la película disminuye hasta los 150 nm.

5.4 Deposición de las películas híbridas

5.4.1. Deposición de polímero sintetizado vía oxidación química

Se realizó la deposición del politiofeno con partículas semiconductoras mediante la técnica de recubrimiento por centrifugación (*spin coating*) con lo cual se logró obtener una película uniforme que presentaba una coloración negra y con una transparencia media a la luz, sin embargo, al depositar las partículas sobre sustratos de vidrio que solamente recibieron un lavado con agua jabonosa, agua destilada e isopropanol, la película presentaba baja adherencia del material.

La Figura 56a muestra el espectro de absorción de las películas de material puro a diferentes concentraciones de soluto (líneas negra y azul) sí como el espectro para las partículas híbridas de material generado (línea roja). Como se puede observar en los espectros de material puro se puede observar una absorción a los 650 nm, la cual como ya se mencionó se puede relacionar con la conductividad del material polimérico debido a la conducción en sistemas $\pi - \pi^*$, indicativo de una larga estructura π conjugada en la cadena del politiofeno. Además, se considera que esta señal corresponde a un polarón. También se observa que entre mayor es la concentración del soluto añadida durante la preparación del material, se disminuye la transparencia de la película. En el caso de la película que contenía el material híbrido, no se obtuvo señal de interacción con la radiación electromagnética, lo cual puede deberse a una disminución de la conductividad del material, lo cual se corrobora en los difractogramas obtenidos para las películas antes de ser depositadas, el cual se presenta en la Figura 56b, en el claramente se puede

observar como la presencia de nanopartículas de semiconductor en la matriz polimérica disminuye la cristalinidad del sistema, lo cual produce una disminución de la conductividad. Debido a estas observaciones no se trabajó mas con el material depositado por dicha técnica, sin embargo se podría modificar la técnica de deposición y/o generación de películas para obtener mejores resultados.

5.4.2. Deposición electroquímica.

Para intentar las películas por métodos electroquímicos se procedió de acuerdo a lo establecido en la sección 3.4.2. La Figura 57a muestra las imágenes SEM de diferentes vistas y magnificaciones de las películas obtenidas al agregar partículas de semiconductor al sistema, esto manteniendo un concentración de monómero de 0.50 M y un 10 % de partículas semiconductoras de PbS/Cu₂S. En las imágenes a baja magnificación se puede observar la formación superficial de aglomerados de partículas con tamaños superiores a los 400 nm, al aumentar la magnificación, se obtiene película la cual presenta la formación de islas de material sobre la superficie del sustrato, finalmente al obtener una magnificación mayor, se puede observar que el depósito se constituye por partículas que tienen tamaños cercanos a los 100 nm. Además se realizó un espectro UV-Vis de la película, el cual se presenta en la Figura 57b, en él se observa que presenta dos absorciones, la primera centrada a los 600nm, cual se puede atribuir a la conductividad de la cadena de polímero y se asocia a la señal del polarón formado,

mientras que la segunda absorción inicia a los 500 nm y es similar a la obtenida en el espectro de absorción del PbS/Cu₂S. Además se presenta en un inserto la apariencia de la película obtenida sobre el sustrato de ITO.

Aunque fue posible obtener las absorciones correspondiente al material, los valores de absorbancia son bajos, por lo que se procedió a modificar las concentraciones de monómero en el medio de reacción, disminuyendo su concentración a 0.1 M y manteniendo la concentración de partículas de PbS/Cu₂S al 10 %. La Figura 58a muestra las imágenes MEB para las películas sintetizadas en las que se observa una mejoría en la homogeneidad de la película. En las imágenes a baja magnificación ya no se observa la formación superficial de aglomerados de partículas, mientras que al aumentar la magnificación, se obtiene película homogénea que no presenta más la cual presenta la formación de islas de material sobre la superficie del sustrato, mientras que el depósito se constituye por las mismas partículas esféricas que tienen tamaños cercanos a los 90 nm, disminuyendo el tamaño de partícula al disminuir la concentración del monómero. Además se obtuvo la imagen de canto de la película, lo cual nos permitió evaluar el espesor de la misma, observándose este valor alrededor de los 120 nm. El espectro UV-Vis de la película, el cual se presenta en la Figura 58b, presenta también dos absorciones, la primera centrada a los 560nm, cual se puede atribuir a la conductividad de la cadena de polímero y se asocia a la señal del polarón formado, mientras que la segunda absorción inicia a los por debajo de los 500 nm y es similar a la obtenida en el espectro de absorción del PbS/Cu₂S. Además se presenta en un inserto la apariencia de la película obtenida sobre el sustrato de ITO, la cual a simple vista presenta una mayor transparencia y homogeneidad que la obtenida en la Figura 57.

Finalmente, la Figura 59 presenta el espectro de absorción para las películas de politiofeno-PbS/Cu₂S/ZnS, politiofeno-PbS/Cu₂S/CdS y politiofeno-PbS/ZnS, generadas mediante electrodeposición manteniendo concentración de monómero inicial en concentración 0.1 M, sin embargo, en este caso se incrementó la concentración de partículas al 20 %. En el espectro se puede observar que todas las películas presentan una señal en forma de hombro a los 650 nm, ya que las películas estudiadas contienen diferentes sistemas semiconductores, los cuales no concuerdan en las especies químicas que los constituyen, se puede concluir que dicha señal se debe a la presencia del polímero en la película, además la longitud de onda a la que se presenta dicha señal concuerda con la longitud de onda en donde se espera la señal del polarón debido a la conductividad del sistema. Por otra parte, el espectro presenta la absorción del material a partir de los 600 nm, la cual está asociada a la absorción de los sistemas semiconductores presentes en la película [87]. Cabe destacar que en este caso se obtuvieron mejores resultados ópticos para las el sistema politiofeno- PbS/Cu₂S/CdS que para los otros dos sistemas generados, sin embargo el sistema politiofeno-PbS/ZnS presentó resultados interesantes que si es posible mejora permitirían ahorrar un paso en la síntesis con resultados similares. Es necesario realizar algunos análisis adicionales sobre las películas para concluir con la elucidación de resultados, sin embargo, la obtención de una interacción de las mismas con la radiación electromagnética dentro del espectro visible, permite augurar resultados positivos para su aplicación dentro de celdas solares híbridas.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

Se logró obtener la formación de nanopartículas de PbS tanto utilizando MPA como CitNa como estabilizantes. En ambos casos se observó la formación de nanopartículas que presentaban confinamiento cuántico, lo cual se corroboró mediante los espectros de absorción y emisión realizados sobre el material. En el caso de las nanopartículas de PbS estabilizadas con CitNa, se observó un efecto de variación de tamaño de partícula debido a la presencia de luz visible sobre el material, lo que se atribuye a la fotoactividad del CitNa y se refleja sobre el material como un efecto autoregulador de tamaño de partícula. Las nanopartículas de PbS estabilizadas con CitNa presentaron un tamaño de partícula de 13 nm y fueron el sistema precursor para el resto de los compuestos sintetizados.

Tomando como base las nanopartículas de PbS estabilizadas con CitNa y mediante el uso de estabilizantes mixtos (Citrato y MPA) se logró sintetizar el sistema PbS/Cu₂S por medio de la reducción *in situ* del Cu²⁺ que actuó como precursor para la obtención del Cu₂S. Las nanopartículas obtenidas presentaron la morfología núcleo/coraza, la cual se confirmó mediante microscopía electrónica de transmisión obteniéndose partículas de 22 nm de diámetro donde el centro presentó tamaños de 11 nm mientras que la capa de Cu₂S presentaba 5 nm de espesor. La misma técnica permitió confirmar la naturaleza química de las especies presentes. El compuesto presentó una buena estabilidad química y fotoquímica, observándose espectros de absorción dentro de la región visible, sin

embargo la propiedad que resulto afectada en mayor proporción fue la luminiscencia del sistema, la cual se observó con una ligera variación hacia el azul con respecto al PbS precursor y que aumentó a intensidad del mismo considerablemente. Las propiedades que presentó el material son características de una estructura núcleo/coraza tipo I la cual se obtuvo mediante un crecimiento tipo semilla de núcleos de Cu_2S en la superficie de las partículas de PbS.

Se logró la síntesis del sistema $\text{PbS}/\text{Cu}_2\text{S}/\text{ZnS}$ cuya naturaleza química fue corroborada mediante el uso de MEB así como del análisis EDS sobre las partículas. Esta partículas presentaron espectros de absorción que mostraba las características de absorción de luz visible del sistema precursor $\text{PbS}/\text{Cu}_2\text{S}$ al mismo tiempo que presentó señales dentro de la región UV debido a la presencia de la capa de ZnS, lo que permitió modificar la longitud de onda a la que se activa el material y mejorar sus propiedades fotoluminiscentes. Las características presentadas por el material son deseables para su uso en sistemas de conversión de energía.

A la par, se llevó a cabo la síntesis del sistema $\text{PbS}/\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ cuya naturaleza química fue corroborada mediante el uso de la MEB así como análisis EDS sobre las partículas. Estas partículas presentaron espectros de absorción que magnificaban las características de absorción de luz visible del sistema precursor $\text{PbS}/\text{Cu}_2\text{S}$ debido a la presencia de la capa de CdS, propiedad que resultó sensible al espesor de la capa de este último material. La presencia de la capa de CdS permitió potencializar las propiedades fotoluminiscentes del material, convirtiéndolo en un interesante candidato para su uso en sistemas de fotovoltaicos.

Se obtuvo el PbS/ZnS mediante el uso de un sistema de microondas, lo que permitió realizar la síntesis en 15 min de calentamiento, contrario al tiempo necesario para su preparación mediante el método coloidal. La síntesis vía microonda, propició deposición de pequeños núcleos de ZnS sobre las partículas precursoras (núcleo de PbS) lo que modificó las características ópticas del PbS/ZnS de manera que el compuesto se volvió sensible a cambios en el espesor de la capa. Se obtuvieron espectros de absorción que presentan actividad en los límites entre la región visible y la ultravioleta, mientras que la luminiscencia del material se incrementa considerablemente. Debido a sus características ópticas y la rapidez de su síntesis, es un material con amplias expectativas para utilizarse como sistema de conversión de energía.

Se observó una serie de conversiones de nanoesferas a nanoprismas de plata. La concentración de citrato de sodio fue crucial para que se diera dicha transformación. La modificación de la morfología de las puntas de los nanoprismas triangulares se controló mediante la variación de la concentración de citrato de sodio en el medio, obteniéndose prismas triangulares con puntas agudas y bien definidas para altas concentraciones de citrato en el medio. Se obtuvieron nanoprismas de plata que varían en tamaño de los 80 - 100 nm de longitud, dependiendo de la concentración de citrato de sodio.

Se sintetizó politiofeno mediante oxidación química de tiofeno utilizando como agente dopante FeCl_3 . Los análisis realizados mediante FTIR mostraron la obtención del politiofeno con características conductoras, cuya cadena se encuentran unidos por los átomos de carbono en posición α del anillo de tiofeno. El análisis por UV-Vis proporciona las absorciones características del polaron y bipolaron, lo cual confirma la conductividad del sistema generado, el cual presenta tamaños de partículas de 90 nm, lo

cual se confirmó por MEB. Además, se sintetizó el politiofeno con partículas semiconductoras dentro de la matriz del mismo, observándose que se obtuvo un buen mezclado de ambos sistema, sin embargo, la presencia del semiconductor durante la síntesis del material afectó las características conductoras del mismo al disminuir el tamaño de la cadena, y por ende romper con la conjugación del sistema π .

Por otra parte, se sintetizó politiofeno mediante electropolimerización de tiofeno sobre sustratos de ITO. El análisis por UV-Vis mostró las absorciones características del polaron y bipolaron, confirmando la conductividad del sistema generado. Los análisis realizados por FTIR confirmaron obtención del politiofeno con características conductoras, cuya cadena se encuentra unida a través de los átomos de carbono en posición α del anillo de tiofeno. El tamaño de partícula obtenido fue de 90 nm, lo cual se confirmó por MEB. Del mismo modo, se obtuvo el politiofeno con partículas semiconductoras de los diferentes sistemas sintetizados en el presente trabajo, por electropolimerización sobre sustratos de ITO, lo que proporcionó una película uniforme cuyo espesor dependía de la concentración de monómero y el número de ciclos durante la síntesis.

Se obtuvieron películas híbridas de 120-150 nm de espesor para los diferentes sistemas semiconductores las cuales fueron analizadas mediante espectroscopía UV-Vis, encontrándose dos señales, la primera a 600 nm y que se relaciona con el sistema π de la fase orgánica, y la segunda señal a partir de los 550 nm que está relacionada con los diferentes sistemas semiconductores. Dicho comportamiento mostró que las películas híbridas generadas presentan actividad óptica dentro de la región ultravioleta y visible

que coincide con las del semiconductor que se encuentra presente al mismo tiempo que se mantiene la flexibilidad que aporta la matriz polimérica al sistema.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kalogirou S. SOLAR ENERGY ENGINEERING: Processes and Systems. Academic Press. 2009. ISBN-13: 978-0-12-374501-9.
- [2] Fuente: Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía. Disponible en: http://www.conae.gob.mx/wb/procalsol/energia_solar2
- [3] Fuente: Instituto de Investigaciones Eléctricas. Disponible en: <http://genc.iie.org.mx/genc/siger/frames.asp?mcontador=21336&url=mapasl%20Ehtm>
- [4] Callister, W. D., Materials science and engineering: an introduction, 7th ed, USA, Wiley, (2007), 665-721.
- [5] Kittel, C., Introduction to solid state physics, 8th ed., EUA, Wiley,(2005), 161-217.
- [6] Zhang, X., Xion, G. Metal nanoparticle-induced variation of non-linear optical susceptibility of a CdTe semiconductor quantum dot. Physica E: Low-dimensional system and nanostructures. (2009), 41,1258-1262.
- [7] Ratanatawanate, C., Xiong, C., Balkus, KJ. Fabrication of PbS Quantum Dot Doped TiO₂ Nanotubes. ACS Nano, (2008), 2, 1682-1888.
- [8] Ji, M., Park, S., Connor, S., Mokari, T., Cui, Y., Gaffney, K. J. Efficient Multiple Exciton Generation Observed in Colloidal PbSe Quantum Dots with Temporally and Spectrally Resolved Intraband Excitation. Nano Lett. (2009), 9,3.
- [9] Cao, G. Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Singapore, Imperial College Press, (2004).
- [10] Prasad, P.N., Nanophotonics, EUA,Wiley,(2004), 9-37.
- [11] Trchová, M., Morávková, Z., Šeděnková, I., Stejskal, J. Spectroscopy of thin polyaniline films deposited during chemical oxidation of aniline. Chemical Papers, (2012), 66, 5, 415-445.
- [12] Tran. H., D'Arcy, J., Wang, Y., Beltramo, P., Strong, V., Kaner, R. The oxidation of aniline to produce “polyaniline”: a process yielding many different nanoscale structures. J. Mater. Chem., (2011),21, 3534-3550.
- [13] Morozan, A., Jégou, P., Campidelli, S., Palacin, S., Joussetme, B. Relationship between polypyrrole morphology and electrochemical activity

- towards oxygen reduction reaction. *Chem. Commun.*, (2012),48, 4627-4629.
- [14] Liu, X., Zhang, L., Li, Y., Bian, L., Su, Z., Zhang, L. Electropolymerization of aniline in aqueous solutions at pH 2 to 12. *Journal of Materials Science.* (2005), 40, 17, 4511-4515.
- [15] 1. Yu, W., Yao, T., Li, X., Wang, T., Gao, H., Zhang, J., Yang, B. Electropolymerization of highly hydrophobic polythiophene films with high adhesion force. (2011), 119, 2, 1052–1059.
- [16] Liu R C, Liu Z P. Polythiophene: Synthesis in aqueous medium and controllable morphology. *Chinese Sci Bull*, 2009, 54: 2028-2032.
- [17] Maldonado, J. L., Ramos-Ortiz, G., Miranda, M. L., Vázquez-Córdova, S., Meneses-Nava, M. A., Barbosa-García, O. and Ortiz-Gutiérrez, M. Two examples of organic opto-electronic devices: Light emitting diodes and solar cells. *Am. J. Phys.* (2008),76, 1130-1136.
- [18] Herrmann, F., Würfel, P. The semiconductor diode as a rectifier, a light source, and a solar cell: a simple explanation. *Am. J. Phys.* (2006), 74, 591-594.
- [19] Hoppe, H. and Sariciftci, N. S. Polymer solar cells. *Adv. Polym. Sci.* (2008),214, 1-86.
- [20] Günes, S., Neugebauer, H. and Sariciftci, N. S. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem. Rev.* (2007), 107, 1324-1338.
- [21] Solar Photon Conversion. *Chem. Rev.* (2010), 110, 11.
- [22] Schanzel, K. ACS Cross-Journal Virtual Special Issue on Photovoltaic Materials. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2. Recuperado de <http://pubs.acs.org/page/vi/2010/photovoltaic.html>; <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am100400m>. Consultado: Enero 2012
- [23] Hardin, B. E., Hoke, E. T., Armstrong, P. B., Yum, J.-H., Comte, P., Torres, T., Fréchet, J. M. J., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M. and McGehee, M. D. Increased light harvesting in dye-sensitized solar cells with energy relay dyes. *Nature Photonics*, (2009), 406-411.
- [24] Tang, C. W. and Albrecht, A. C. Photovoltaic effects of metal-chlorophyll-a-metal sandwich cells. *J. Chem. Phys.* (1975), 62, 2139-2149.
- [25] Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* (1986), 48, 183-185.

- [26] Kim, J. Y., Kim, S. H., Lee, H. H., Lee, K., Ma, W., Gong, X. and Heeger, A. J. New architecture for high efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer. *Adv. Mater.* (2006), 18, 572-576.
- [27] Park, S. H., Roy, A., Beaupré, S., Cho, S., Coates, N., Moon, J. S., Moses, D., Leclerc, M., Lee, K. and Heeger, A. J. Bulk heterojunction solar cell with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics* 3: (2009), 297-302.
- [28] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y. and Warta, W. *Prog. Photovoltaics.* (2011), 19, 84.
- [29] Nelson, J. *Materials Today* (2011), 14, 462.
- [30] R. F. Service. *Science* (2011), 332, 293.
- [31] Zhou, H., Yang, Z. and You, W. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic solar Cells. *Macromolecules* (2012), 45, 607–632.
- [32] Skompska, M. Hybrid conjugated polymer/semiconductor photovoltaic cells. *Synthetic Metals* (2010), 160, 1-15.
- [33] Shockley, W., Queisser, H.J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *J Appl Phys.* (1961), 32, 510.
- [34] Hanna, M.C., Nozik, A.I. Solar conversion efficiency of photovoltaic and photoelectrolysis cells. *J Appl Phys.* (2006), 100, 074510.
- [35] Beard, M.C., Ellingson, R. Multiple exciton generation in semiconductor nanocrystals: Toward efficient solar energy conversion. *J. Laser Photonics Rev.* (2008), 2, 377-99.
- [36] McGuire, J.A., Joo, J., Pietryga, J.M., Schaller, R.D., Klimov, V.I. New Aspects of Carrier Multiplication in Semiconductor Nanocrystals. *Acc Chem Res.* (2008), 41, 1810-9.
- [37] Park, Y., Dmytruk, A., Dmitruk, I., Kasuya, A., Takeda, M., Ohuchi, N., Okamoto, Y., Kaji, N., Tokeshi, M., Baba. Size-Selective Growth and Stabilization of Small CdSe Nanoparticles in Aqueous Solution. *ACS Nano.* (2010), 4, 1, 121-128.
- [38] Sambandam, B., Manoharan, P.T. Davydov Split PL Emission and EPR Correlation in β -MnS Layered CdS Nanorods. *J. Phys. Chem. C.* (2009),

113, 22, 9486-9496.

- [39] Portehault, D., Cassaignon, S., Baudrin, E., Jolivet, J.P. Twinning Driven Growth of Manganese Oxide Hollow Cones through Self-Assembly of Nanorods in Water. *CRYSTAL GROWTH & DESIGN*. (2009), 9, 6, 2562-2565.
- [40] Xi, L., Lam, Y. M. Controlling Growth of CdSe Nanowires through Ligand Optimization. *Chem. Mater.* (2009), 21, 3710-3718.
- [41] Singh, V.P., Singh, R.S., Sampson, K.E. en *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion* T. Soga (editor) Elsevier B. V. (2006).
- [42] Hillhouse, H.W., Beard, M.C. *Current Opinión in Colloid & Interface Science*. (2009), 14, 245-259.
- [43] Wu, Y., Wadia, C., Ma, W.L., Sadtler, B., Alivisatos, A.P. Synthesis and Photovoltaic Application of Copper(I) Sulfide Nanocrystals. *Nano Lett.* (2008), 8, 2551-2555.
- [44] Neo, M. S., Venkatram, N., Li, G. S., Chin, W. S., Wei, J. J. *Phys.Chem. C* (2009), 113, 19055.
- [45] Martínez, S., Serrano, T., Gómez, I., Hernández, A. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, (2007), 46, 2, 97-101.
- [46] Serrano, T., Gómez, I., Colas, R., Cavazos, J. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. (2009), 338, 20-24.
- [47] Vázquez, A., Aguilar, Garib. J. *REVISTA MEXICANA DE FÍSICA* (2009), S55, 1, 57-60.
- [48] Vázquez, A., Gómez, I., Aguilar, J., Kharisov, B.I. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, (2009), 39,109-115.
- [49] Xu, P., Han, X., Wang, C., Zhao, 11., Wang, J., Wang, X., Zhang, B. Synthesis of Electromagnetic Functionalized Barium Ferrite Nanoparticles Embedded in Polypyrrole. *J. Phys. Chem. B*, (2008), 112, 10, 2775-2781.
- [50] Narayanaswamy, A., Feiner, L. F., Meijerink, A., van der Zaag P. J. The Effect of Temperature and Dot Size on the Spectral Properties of Colloidal InP/ZnS Core_Shell Quantum Dots . *ACS NANO*. (2009) 3, 9, 2539-2546.
- [51] Bang, J., Park, j., Lee, J.H., Won, N., Nam, J., Lim, J., Chang, B.Y., Lee,

- H.J., Chon, B., Shin, J., Park, J.B., Choi, J.H., Cho, K., Park, S.M., Joo, T., Kim, S. ZnTe/ZnSe (Core/Shell) Type-II Quantum Dots: Their Optical and Photovoltaic Properties. *Chem. Mater.* (2010), 22, 1, 233-40
- [52] Aldeek, F., Balan, L., Medjahdi, G., Roques, Carmes T., Malval, J.P., Mustin, C., Ghanbaja, J. Schneider R. Enhanced Optical Properties of Core/Shell/Shell CdTe/CdS/ZnO Quantum Dots Prepared in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. C* (2009), 113, 19458-19467.
- [53] Zhang, W., Chen, G., Wang, J., Ye, B-C., Zhong, X. Design and Synthesis of Highly Luminescent Near-Infrared-Emitting Water-Soluble CdTe/CdSe/ZnS Core/Shell/Shell Quantum Dots. *Inorg. Chem.* (2009), 48, 9723-9731
- [54] Neville, R.C. SOLAR ENERGY CONVERSIÓN: The Solar Cell. (1995), Elsevier Science. ISBN: 978-0-444-89818-0.
- [55] Bedeloglu, A., Demir, A., Bozkurt, Y., Sariciftci, N. A flexible textile structure based on polymeric photovoltaics using transparent cathode. *Synthetic Metals.* (2009),159, 2043-2048.
- [56] Jin, R. C., Cao, Y. W., Mirkin, C. A., Kelly, K. L., Schatz, G. C., Zheng, J. G. *Science*, (2001), 294, 1901.
- [57] Kumar, A., Jakhmola, A. *Langmuir*, (2007), 23, 6, 2918.
- [58] Wang, S., Yang, S. *Langmuir*, (2000), 26,2, 389-397
- [59] Valliere-Douglass J., Connell-Crowley L., Jensen R., Schnier P., Trilisky E, Leith M, Follstad B, Kerr J, Lewis N, Vunnum S, Treuheit M, Balland A., Wallace A. Photochemical degradation of citrate buffers leads to covalent acetonation of recombinant protein therapeutics. *PROTEIN SCIENCE*, (2010), 19, 2152—2163
- [60] Fotouhi, L., Rezaei, M. *Microchim Acta* (2009), 167,247–251
- [61] Reiss P., Protiere M and Li L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *small* (2009), 5, No. 2, 154–168
- [62] Lim, Y.T. *Journal of Colloid and Interface Science* (2003), 263, 449–453.
- [63] Bae, Y.; Myung, N.; Bard, A. J. *Nano Lett.* 2004, 4 (6), 1153–1161.
- [64] Zhao X and Zhan X. Electron transporting semiconducting polymers in organic electronics. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3728-3743

- [65] Balan A, Baran D and Toppare L. Benzotriazole containing conjugated polymers for multipurpose organic electronic applications. *Polym. Chem.*, 2011, **2**, 1029-1043
- [66] Cordones A, Scheele M., Alivisatos P., and Leone S. Probing the Interaction of Single Nanocrystals with Inorganic Capping Ligands: Time-Resolved Fluorescence from CdSe–CdS Quantum Dots Capped with Chalcogenidometalates. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134** (44), pp 18366–18373
- [67] Haram S., Kshirsagar A., Gujarathi Y, Ingole P, Nene O, Markad J, and Nanavati S. Quantum Confinement in CdTe Quantum Dots: Investigation through Cyclic Voltammetry Supported by Density Functional Theory (DFT). *J. Phys. Chem. C* (2011), **115**, 6243–6249
- [68] Kucur E, Riegler, Urban G, and Nann T. Determination of quantum confinement in CdSe nanocrystals by cyclic voltammetry. *J. Chem. Phys.* (2003);**119**, 2333
- [69] Karel, Lambert, *Chem. Mater.*, (2009) **21**, 5.
- [70] Kharisov B. A Review for Synthesis of Nanoflowers. *Recent Patents on Nanotechnology* 2008, **2**, 190-200
- [71] Zhao J; Qin L; Zhang L. Fabrication of ZnS/ZnO hierarchical nanostructures by two-step vapor phase method. *Materials Research Bulletin* (2009), **44** (5), pg. 1003-1008
- [72] Yan S, Sun L, Yun Sheng, Huang N and Xiao Z. Novel regrowth mechanism of CdS nanowire in hydrothermal synthesis. *New J. Chem.*, (2011),**35**, 299-302
- [73] Samia A.S.C., Schlueter J.A., Jiang J.S., Bader S.D., Qin C.J, Lin X.M, *Chem Mater.*, **16** (2006) 5203-5212.
- [74] Tang, B., Xu, S., An, J., Zhao, B., Xu, W. *J. Phys. Chem. C*, (2009), **113** , 7025–7030.
- [75] Tang, B., An, J., Zheng, X., Xu, S., Li, D., Zhou, J., Zhao, B., Xu, W. *J. Phys. Chem.* (2008), **112**, 18361–18367
- [76] Chen, S. H., Fan, Z. Y., Carroll, D. L. *J. Phys.Chem. B* (2002), **106**, 10771.
- [77] Wiley, B. J., Sun, Y., Xia, Y. *Acc. Chem. Res.* (2007), **40**, 1067.
- [78] An, J., Tang, B., Ning, X., Zhou, J., Xu, S., Zhao, B., Xu, W., Corredor, C., Lombardi, J.R. *J. Phys. Chem. C* (2007), **111**, 18055-18059.

- [79] Sun, Y., Mayers, B., Xia, Y. *Nano Lett.* (2003), 3, 675.
- [80] Xue, C., Mirkin, C. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* (2007), 46, 2036
- [81] Jin, R. C., Cao, Y. W., Mirkin, C. A., Kelly, K. L., Schatz, G. C., Zheng, J. *G. Science*, (2001), 294, 1901
- [82] Jeon S, Yang S, Lee K J, Im S. A facile and rapid synthesis of unsubstituted polythiophene with high electrical conductivity using binary organic solvents. *Polymer* 51 (2010) 4069-4076
- [83] X. G. Li, J. Li, M. R. Huang. Facile Optimal Synthesis of Inherently Electroconductive Polythiophene Nanoparticles. *Chemistry, A European Journal*. 15, (2009), 6446 – 6455.
- [84] X. G. Li, J. Li, Q. K. Meng, M. R. Huang. Interfacial Synthesis and Widely Controllable Conductivity of Polythiophene Microparticles. *Journal of Physical Chemistry B*. 113, (2009), 9718 – 9727
- [85] Z. Wang, Y. Wang, D. Xu, E. S. Kong, Y. Zhang. Facile Synthesis of Dispersible Spherical Polythiophene Nanoparticles by Copper(II) Catalyzed Oxidative Polymerization in Aqueous Medium. *Synthetic Metals*. 160, (2010), 921 – 926.
- [86] Dayal S, Kopidakis N, Olson D, Ginley D and Rumbles G. Direct Synthesis of CdSe Nanoparticles in Poly(3-hexylthiophene). *J. AM. CHEM. SOC.* (2009), 131, 17726–17727
- [87] Chuanjun Xia, Xiaowu Fan, Mi-kyoung Park, and Rigoberto C. Advincula. Ultrathin Film Electrodeposition of Polythiophene Conjugated Networks through a Polymer Precursor Route. *Langmuir* (2001), 17, 7893-7898
- [88] Jin Young Park, Prasad Taranekara and Rigoberto Advincula. Polythiophene precursor electrochemical nanolithography: highly local thermal and morphological characterization. *Soft Matter*, (2011), 7, 1849-1855