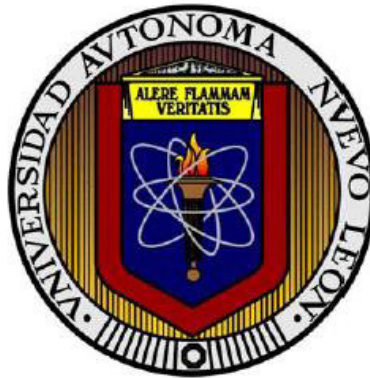


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**ESTUDIO DE LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PbS  
BAJO DISTINTAS CONDICIONES DE SÍNTESIS**

**PRESENTA:**

**L.Q.I. LAURA PATRICIA HERNÁNDEZ CASILLAS**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**CD. UNIVERSITARIA**

**DICIEMBRE DE 2013**

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



**ESTUDIO DE LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PbS**  
**BAJO DISTINTAS CONDICIONES DE SÍNTESIS**

**PRESENTA:**

**L.Q.I. LAURA PATRICIA HERNÁNDEZ CASILLAS**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE**  
**MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**  
**MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**CD. UNIVERSITARIA**

**DICIEMBRE DE 2013**

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

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “ESTUDIO DE LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PbS BAJO DISTINTAS CONDICIONES DE SÍNTESIS”, realizada por la alumna LAURA PATRICIA HERNÁNDEZ CASILLAS, con número de matrícula 1303474, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis

---

Director de tesis  
Dr. Domingo I. García Gutiérrez

---

Revisor  
Dra. Selene Sepúlveda Guzmán

---

Revisor  
Dr. Miguel Ángel Gracia Pinilla

---

Vo.Bo.  
Dr. Moisés Hinojosa Rivera  
Subdirector de la División de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, N. L. Diciembre 2013

## **DEDICATORIA**

**Dedico este trabajo a aquellas personas que estando cerca o lejos siempre encontraron la manera de mostrarme su apoyo incondicional y me impulsaron a seguir mis sueños sin importar las dificultades.**

**Muchas Gracias:**

**A mi novio: Fernando Blanco**

**A mis padres: Miguel y Emma**

**A mis hermanos: Héctor y Adriana**

**A mis amigas: Norma y Cecilia**

**Muchas gracias por su apoyo y comprensión.**

## **AGRADECIMIENTOS**

**Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada para la realización de mis estudios de Maestría y por el apoyo otorgado a los proyectos de 148691 y 154303.**

**A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) por permitirme realizar mis estudios de posgrado.**

**A mi asesor el Dr. Domingo García Gutiérrez por guiarme en mi formación académica.**

**Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) de la UANL.**

**Al Departamento de Química de la Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC), en Córdoba, Argentina, en especial al Dr. Fernando Fungo y su grupo de investigación.**

**A mis sinodales la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán y el Dr. Miguel Ángel Gracia Pinilla, por el tiempo empleado en la revisión de este documento y sus valiosas aportaciones.**

**A mis compañeros de grupo de investigación por su apoyo en el laboratorio.**

**A mi familia y amigos por el apoyo, paciencia y comprensión mostrados a lo largo de estos dos años.**

**A Fernando Antonio por estar siempre a mi lado apoyándome e impulsándome a continuar.**

## ÍNDICE

### Capítulo 1.

Resumen.....	1
Introducción.....	2
1.1 Semiconductores.....	2
1.2 Excitones.....	5
1.3 Confinamiento cuántico.....	9
1.4 Sulfuro de plomo.....	14
1.5 Hipótesis.....	25
1.6 Objetivo general.....	25
1.7 Objetivos específicos.....	25

### Capítulo 2.

Metodología experimental.....	26
2.1 Reactivos y Materiales.....	26
2.2 Síntesis de Nanopartículas de PbS.....	27
2.3 Caracterización.....	29
2.3.1 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano .....	29
2.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier.....	30
2.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	31
2.3.4 Voltamperometría Cíclica.....	32

### Capitulo 3.

Resultados y Discusiones.....	34
3.1 Caracterización de las nanopartículas por UV-Vis-NIR.....	34
3.2 Caracterización de las nanopartículas por TEM.....	39
3.3 Caracterización de las nanopartículas de PbS por FTIR.....	59
3.4 Caracterización de las nanopartículas por Voltametría cíclica.....	63

### Capitulo 4

Conclusiones.....	70
Referencias.....	72

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representación esquemática del desdoblamiento de los niveles energéticos en un sólido con n componentes.	...3
Figura 2	Representación esquemática de la estructura de bandas para un a) conductor, b) semiconductor y c) aislante.	...4
Figura 3	Representación esquemática de la transición de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción a partir de la excitación con un fotón de energía igual o mayor a $E_g$ .	...5
Figura 4	Representación del excitón como un sistema hidrogenoide similar a un átomo positrón, con el electrón y el hueco en una órbita estable alrededor de cada uno de ellos.	...6
Figura 5	Esquema representativo del a) excitón tipo Wannier-Mott y b) excitón tipo Frenkel.	...6
Figura 6	Representación esquemática de transición interbanda a) directa e b) indirecta para sólidos semiconductores.	...8
Figura 7	Representación de nanoestructuras de a) 3D, b) 2D, c) 1D y d) 0D.	..10
Figura 8	Representación esquemática de la densidad de estados para un sistema en 3D, 2D, 1D y 0D.	..10
Figura 9	Imágenes reproducidas de las síntesis acuosas realizadas por a) Yu <i>et al.</i> , b) Bhatt <i>et al.</i> , y Jiao <i>et al.</i> c) sin EDTA y d) con EDTA.	..18
Figura 10	Imagen reproducida de a) nanopartículas no recubiertas y b) nanopartículas estabilizadas de PbS-AO.	..20
Figura 11	Imagen reproducida de a) los espectros de absorción e b) Imagen TEM de los nanocristales de PbS con una absorción excitónica a 1440 nm.	..21
Figura 12	Imagen reproducida de a) y b) espectros de absorción de las nanopartículas obtenidas entre 40°C y 130°C e imágenes TEM de las muestras obtenidas a c) 40°C y d)130°C.	..22
Figura 13	Imagen reproducida de a) espectros de absorción de PbS a tiempos de reacción de 30,60,120, 180 segundos, b)muestra de PbS de 30s, c)HRTEM de la muestra de 120s, d)TEM de la muestra de 180s, e) Patrón de difracción de nanopartículas de PbS.	..23
Figura 14	Esquema del procedimiento seguido para la obtención de nanopartículas de PbS.	..28
Figura 15	Imagen del equipo de UV-Vis-NIR utilizado para la caracterización de las propiedades ópticas de las nanopartículas de PbS.	..30
Figura 16	Imagen del equipo FTIR utilizado para la caracterización de las nanopartículas de PbS.	..31



Figura 17	Imagen del Microscopio electrónico de transmisión utilizado para la caracterización de las nanopartículas de PbS.	..32
Figura 18	Imagen del Potenciostato Epsilon utilizado para la caracterización de las propiedades redox de las nanopartículas de PbS.	..33
Figura 19	Espectro de absorción de UV-Vis-NIR de las muestras obtenidas bajo la condición R1 a diferentes tiempos de reacción.	..35
Figura 20	Espectro de absorción de UV-Vis-NIR de las muestras obtenidas bajo la condición R2 a diferentes tiempos de reacción.	..36
Figura 21	Espectro de absorción de UV-Vis-NIR de las muestras obtenidas bajo la condición R3 a diferentes tiempos de reacción.	..38
Figura 22	a) Imagen TEM y b) espectro EDAX de la muestra PbS-R3-600seg.	..39
Figura 23	Patrón de difracción de la muestra de PbS-R1-10seg.	..40
Figura 24	Imágenes de Microscopia Electrónica de Transmisión de las nanopartículas sintetizadas bajo la condición R1 a 10 segundos.	..41
Figura 25	Imágenes a) TEM y b) STEM tomadas de la muestra de PbS-R1-600seg.	..42
Figura 26	Patrón de difracción de la muestra de PbS-R2-600seg.	..43
Figura 27	Imágenes a) TEM/HRTEM y b) STEM tomadas de la muestra PbS-R2-10seg.	..44
Figura 28	Imágenes a) TEM/HRTEM y b) STEM tomadas de la muestra PbS-R2-600seg.	..45
Figura 29	Patrón de difracción de la muestra de PbS-R3-10seg.	..45
Figura 30	Gráfica de distribución de tamaño de partículas para la muestra PbS-R3-10seg.	..47
Figura 31	Imágenes a) TEM/HRTEM y b)TEM, c) y d) STEM tomadas de la muestra PbS-R3-10seg.	..48
Figura 32	Imágenes a) TEM/HRTEM y b)TEM, c) y d) STEM tomadas de la muestra PbS-R3-60seg.	..49
Figura 33	Grafica de distribución de tamaño de partícula para la muestra PbS-R3-60seg.	..50
Figura 34	Imágenes a) y b)TEM, c) y d) STEM tomadas de la muestra PbS-R3-120seg.	..51
Figura 35	Grafica de distribución de tamaño de partícula para la muestra PbS-R3-120seg.	..52

Figura 36	Grafica de distribución de tamaño de partícula para la muestra PbS-R3-300seg.	..53
Figura 37	Imágenes a) TEM/HRTEM y b)TEM, c) y d) STEM tomadas de la muestra PbS-R3-300seg.	..54
Figura 38	Figura 38. Imágenes a) TEM/HRTEM y b)TEM, c) y d) STEM de la muestra PbS-R3-600seg.	..55
Figura 39	Grafica de distribución de tamaño de partícula para la muestra PbS-R3-600seg.	..56
Figura 40	Diagrama representativo del sistema de reacción inmediatamente después de agregar el precursor de azufre para la condición a)R2 y b)R3.	..58
Figura 41	Espectro de FTIR de las partículas obtenidas bajo la condición de síntesis R1.	..59
Figura 42	Espectro de FTIR de las partículas obtenidas bajo la condición de síntesis R2.	..60
Figura 43	Espectro de FTIR de las partículas obtenidas bajo la condición de síntesis R3.	..60
Figura 44	Espectro representativo de la síntesis de nanopartículas de PbS.	..61
Figura 45	Imagen a)HAADF-STEM reproducida de una nanopartícula de PbTe donde la línea roja indica la región escaneada de estudio y b) EDXS.	..63
Figura 46	Voltagramas cíclico de la muestra de PbS-R3-10s, medido a una velocidad de barrido de 100 mV/s, iniciando en la dirección hacia potencial positivo a)Ciclo 1 y b)Ciclo 2-6.	..65
Figura 47	Voltagrama cíclico de la muestra de PbS-R3-10s, medido a una velocidad de barrido de 100 mV/s, iniciando en dirección hacia potencial positivo.	..66
Figura 48	Voltagrama cíclico de la muestra de PbS-R3-10s, medido a una velocidad de barrido de 100 mV/s, iniciando en dirección hacia potencial positivo	..67
Figura 49	Voltagrama cíclico de la muestra de PbS-R3-300s, medido a una velocidad de barrido de 100 mV/s, iniciando en dirección hacia potencial positivo.	..68
Figura 50	Voltagrama cíclico de la muestra de PbS-R3-600s, medido a una velocidad de barrido de 100 mV/s, iniciando en dirección hacia potencial positivo.	..68

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1	Estructura dimensional y densidad de estados de cada material.	..11
Tabla 2	Radios de excitón, electrón y hueco de Bohr de semiconductores típicos utilizados para preparar puntos cuánticos coloidales.	..13
Tabla 3	Porcentaje de átomos en la superficie, de puntos cuánticos de CdSe y PbSe para valores dados de radio de la partícula sobre radio de excitón de Bohr ( $R/R_{ex}$ ).	..16
Tabla 4	Condiciones de reacción para las tres síntesis.	..29
Tabla 5	Valores de band gap ópticos calculados para cada una de las muestras de las tres síntesis realizadas.	..36
Tabla 6	Valores de tamaños de partículas calculados y de absorción onset para cada una de las muestras de R3.	..57
Tabla 7	Tabla con los valores de picos de absorción de FTIR y su grupo funcional correspondiente.	..62
Tabla 8	Tabla de valores de potencial del primer pico de reducción de las muestras de PbS-R3 con tiempos de reacción de 10, 300 y 600 segundos.	..67
Tabla 9	Tabla de valores de HOMO calculados a partir del LUMO y el band gap óptico de las muestras de PbS-R3 con tiempos de reacción de 10, 300 y 600 segundos.	..69

## **RESUMEN**

Con el objetivo de aportar conocimiento científico entorno al semiconductor sulfuro de plomo (PbS), en este trabajo de tesis se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de PbS cuasiesféricas bajo tres distintas condiciones, por el método de inyección rápida a diferentes tiempos de reacción en un rango de tiempos desde 10 segundos hasta 600 segundos. La síntesis se realizó partiendo de óxido de plomo, ácido oleico y Sulfuro de bis-trimetilsilil (TMS) en medio Aceite de Oliva (condición R1), en medio Octadeceno (condición R2), o en medio octadeceno, agregando además difenilfosfina en la solución del precursor de azufre (condición R3). Esto llevó a la obtención de nanoestructuras FCC con distribución de tamaño en un rango de 2 a 12 nm dependiendo del tiempo de reacción y de las condiciones de síntesis utilizadas. Se estudiaron las propiedades y características de las nanopartículas obtenidas mediante los métodos de espectroscopía de FTIR y UV-Vis-NIR, además de Microscopía Electrónica de Transmisión, y Voltamperometría Cíclica.

# CAPITULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Semiconductores

En la actualidad diversos materiales semiconductores, como los elementos semiconductores Si, Ge y compuestos semiconductores como PbS, PbSe, PbTe, CdS, GaAs y CdTe, entre otros, han sido importante objeto de estudio debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, y a su potencial aplicación en diversos dispositivos optoelectrónicos.<sup>1</sup>

Los semiconductores son materiales que presentan conductividad media entre un conductor y un aislante. La diferencia energética que requieren para que ocurra la conducción eléctrica es lo suficientemente grande para que el proceso no ocurra de manera espontánea, pero no tanto para que el proceso pueda ocurrir con el apoyo de alguna excitación externa, como la presencia de un campo eléctrico, magnético o un aumento en la temperatura.<sup>2</sup>

La estructura electrónica que presentan los sólidos semiconductores y que influye en el proceso de conducción eléctrica puede ser explicada a partir de la teoría de bandas. La figura 1 muestra la representación esquemática de esta teoría que establece que las bandas de energía por las cuales los electrones pueden moverse libremente son producto de la superposición de

los niveles atómicos de los constituyentes del cristal y surgen debido a que, al acercar varios átomos, sus orbitales sufren un “desdoblamiento” en una cantidad igual al número de átomos cercanos, ocasionando que haya un conjunto de orbitales con energías muy próximas entre sí (banda).<sup>3,4</sup>

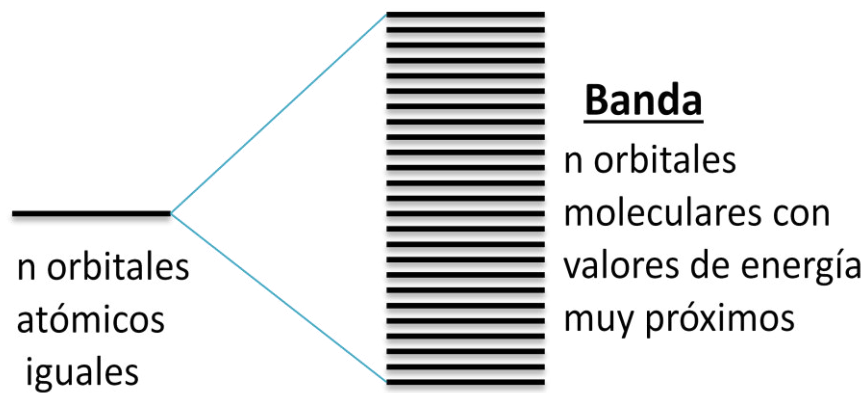


Figura 1. Representación esquemática del desdoblamiento de los niveles energéticos en un sólido con n componentes.

Los niveles energéticos del material son ocupados por sus electrones, empezando por los de menor energía a los de mayor energía. En semiconductores y aislantes a la última banda de energía llena se le denomina banda de valencia y a la siguiente banda vacía se le denomina banda de conducción. Entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se encuentra la región de banda prohibida ó  $E_g$ , y varía de un material a otro como se puede apreciar en la figura 2. Por ejemplo, en el caso de materiales semiconductores se pueden encontrar valores de energía de banda prohibida entre 0.01 eV y 3 eV.<sup>5</sup>

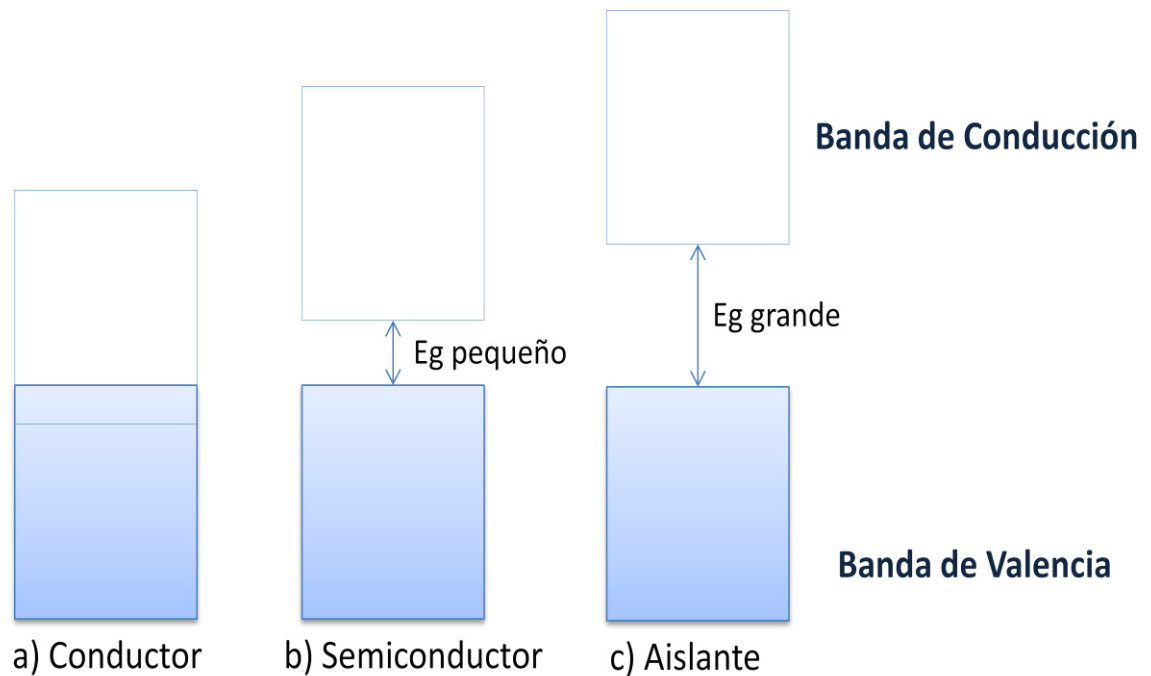


Figura 2. Representación esquemática de la estructura de bandas para un a) conductor, b) semiconductor y c) aislante.

Por lo tanto, en un semiconductor el proceso de conducción eléctrica ocurrirá cuando los electrones sean excitados con la suficiente energía para que puedan pasar de un estado basal en la banda de valencia a un estado excitado en la banda de conducción, siendo la energía mínima requerida del valor del  $E_g$  (figura 3). Al pasar un electrón a la banda de conducción deja un estado vacío en la banda de valencia que se denomina hueco. Dado que los huecos pueden ser considerados como “partículas” con un valor de carga igual a la carga de los electrones pero positiva, en un semiconductor puede haber tanto corriente de electrones en la banda de conducción como de huecos en la banda de valencia.<sup>3</sup>

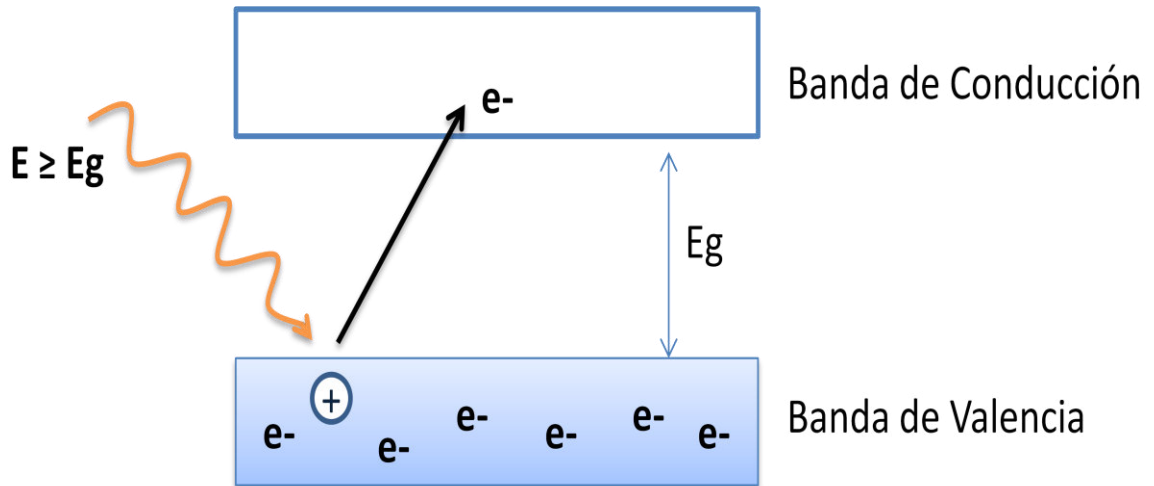


Figura 3. Representación esquemática de la transición de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción a partir de la excitación con un fotón de energía igual o mayor a  $E_g$ .

## 1.2 Excitones

El proceso de transición que sufre el electrón al pasar de la banda de valencia a la banda de conducción, lleva a la formación de un par neutro enlazado denominado excitón. La formación del excitón se debe al enlace por la interacción coulombica entre la carga negativa del electrón y la carga positiva del hueco. Esta interacción coulombica lleva a la formación de una órbita estable que puede ser representada como un sistema hidrogenoide, como se muestra en la figura 4, y cuyo valor se define como Radio de excitón de Bohr.

El radio de excitón de Bohr es el equivalente a la suma de los radios de las órbitas de mayor probabilidad de localización del electrón y del hueco. Sin embargo, a pesar de que la transición de los electrones depende principalmente de que se le aplique la cantidad mínima de energía necesaria,



la generación de excitones depende también del tamaño del material por lo que ocurrirá mayoritariamente en los casos en los que exista confinamiento cuántico en alguna de sus dimensiones.<sup>6</sup>

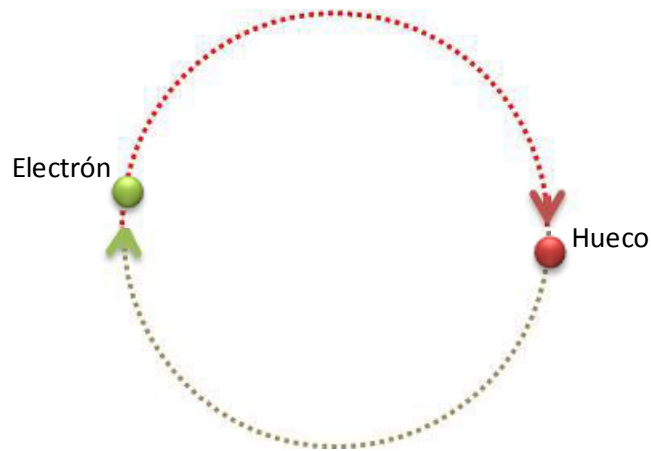


Figura 4. Representación del excitón como un sistema hidrogenoide similar a un átomo positrón, con el electrón y el hueco en una órbita estable alrededor de cada uno de ellos.

Basándose en la energía de enlace, pueden existir dos tipos de excitones en materiales cristalinos, los excitones tipo Wannier-Mott y los excitones tipo Frenkel.<sup>6</sup>

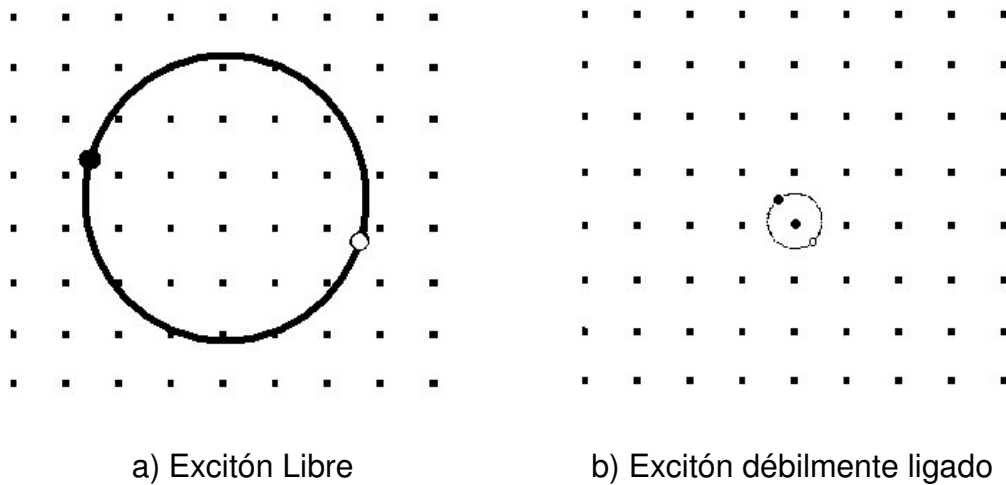


Figura 5. Esquema representativo del a) excitón tipo Wannier-Mott y b) excitón tipo Frenkel.<sup>6</sup>

La presencia de un tipo de excitón u otro se determina principalmente por el tipo de material, por ejemplo, los excitones tipo Frenkel (figura 5 b) se presentan en materiales con baja constante dieléctrica, lo que hace que tengan estados más localizados y radios menores que son comparables al tamaño de la celda unitaria. Los excitones de Wannier-Mott también conocidos como excitones libres (figura 5 a) se presentan en materiales con mayores constantes dieléctricas y tienen estados deslocalizados y radios más grandes que abarcan mayor cantidad de átomos, lo que provoca que los electrones y huecos estén más débilmente enlazados.<sup>6,7</sup>

La estabilidad de enlace en los excitones depende considerablemente de la energía térmica de excitación a la que esté sometido el material y del potencial de atracción del excitón. Esta condición de estabilidad se cumplirá cuando la energía de enlace del excitón sea mayor que la energía máxima del fonón, la cual a una temperatura  $T$  es aproximadamente igual a  $k_b T$ , donde  $k_b$  es la constante de Boltzmann. Dado que a temperatura ambiente la energía máxima del fonón es de aproximadamente 0.025 eV, y la energía del excitón tipo Wannier-Mott es de 0.01 eV, este tipo de excitones son solo observados claramente a temperaturas criogénicas en muchos materiales. Por otro lado, los excitones de Frenkel son más estables a temperatura ambiente, con energías de enlace en el orden de 0.1 eV a 1 eV.<sup>6</sup>

La estabilidad de los excitones libres también dependerá fuertemente de la pureza de la muestra, ya que, las impurezas presentes pueden liberar

electrones o huecos libres en el medio, que apantallarán las interacciones coulómbicas en el excitón y por lo tanto reducirán fuertemente su energía de enlace. Es debido a esto que los materiales metálicos y semiconductores dopados, no presentarán regularmente excitones, ya que además, el exceso de cargas libres puede generar campos eléctricos que tienden a ionizar al excitón.<sup>6</sup>

Cuando un electrón en la banda de conducción sufre una pérdida de energía, ocurre el proceso de recombinación de cargas. La energía liberada por los electrones puede llevarse a cabo mediante dos procesos, un proceso radiativo en el cual se libera un fotón, o el proceso no radiativo que involucra además la formación de un fonón, como se representa en los incisos a) y b) de la figura 6 respectivamente. Que ocurra un proceso u otro en mayor medida está determinado por el tipo de semiconductor, es decir si es un semiconductor de brecha directa o indirecta.<sup>8</sup>

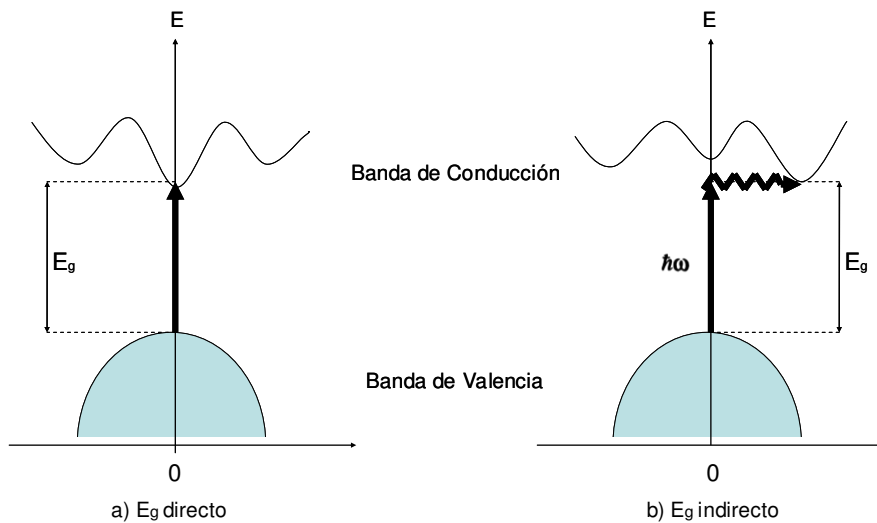


Figura 6. Transición interbanda a) directa e b) indirecta para sólidos semiconductores.<sup>8</sup>

Sin embargo, en ambos tipos de semiconductores es posible modificar la magnitud de energía de la banda prohibida simplemente con la variación del tamaño de las partículas y del grado de confinamiento cuántico conseguido.

### **1.3 Confinamiento cuántico**

La reducción en dimensiones del material hasta escalas nanométricas lleva a los electrones de las partículas a un estado de movimiento restringido en una región muy pequeña de espacio, a esto se le conoce como confinamiento cuántico.<sup>9</sup>

El grado de confinamiento que presente cada material va a depender de la cantidad de dimensiones que se vean reducidas, por ejemplo, en materiales “voluminosos” en los que todas sus dimensiones se encuentran por encima de la escala micrométrica, no existe restricción alguna en el movimiento de los electrones, por lo tanto, estos materiales no presentan confinamiento cuántico. Sin embargo, si se reduce una dimensión del material a un orden nanométrico y el movimiento de los electrones se limita a solo dos dimensiones, se obtiene lo que se conoce como pared cuántica, mientras que la reducción en dos dimensiones y en tres provoca la obtención de hilos cuánticos y puntos cuánticos, respectivamente<sup>9</sup>, como se muestra en la figura 7.

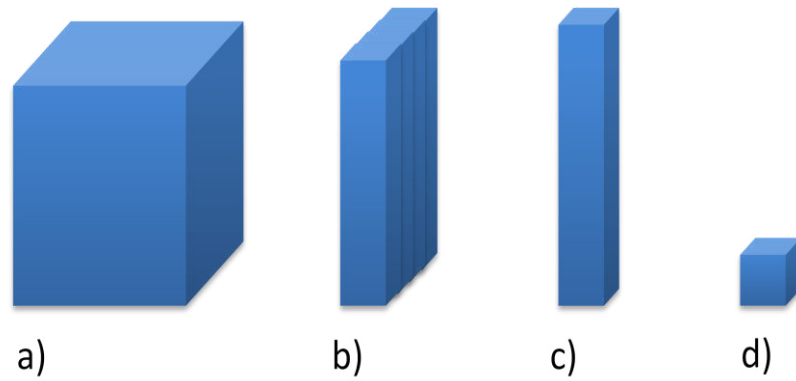


Figura 7. Representación de nanoestructuras de a) 3D, b) 2D, c) 1D y d) 0D.

La reducción en las dimensiones de los materiales provoca cambios en su estructura electrónica que pueden ser explicados apoyándonos en el concepto de densidad de estados. La densidad de estados electrónicos en un sistema físico caracteriza el número existente de estados de energía disponibles por unidad de energía<sup>10</sup> y puede ser representado de manera esquemática como se muestra en la figura 8.

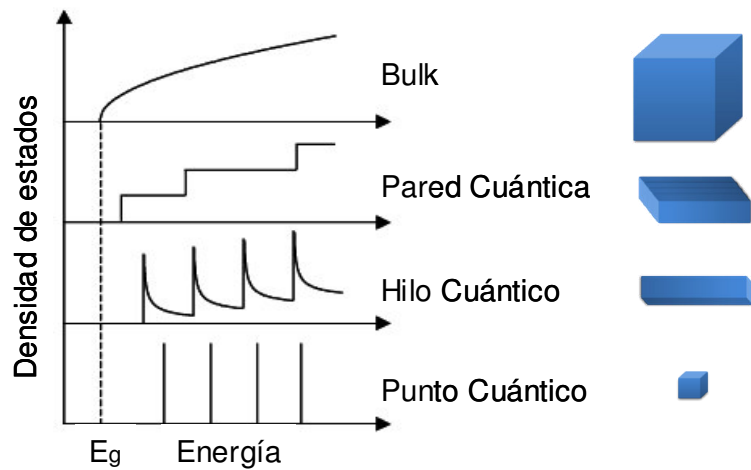


Figura 8. Representación esquemática de la densidad de estados para un sistema en 3D, 2D, 1D y 0D.

Para un sistema en tres dimensiones (Bulk) el electrón puede ocupar un continuo de niveles de energía, y su densidad de estados electrónicos disponibles es directamente proporcional a la raíz cuadrada de su energía. Mientras que para una pared cuántica, que presenta ya confinamiento en una dirección, la densidad de estados exhibe un comportamiento escalonado y cada escalón en la densidad de estados está descrito por la ecuación representada en la tabla 1 para un sistema de 2D. Para el caso de los hilos cuánticos, y puntos cuánticos la densidad de estados se asemeja a una serie de picos, y niveles de energía discretos respectivamente, donde cada uno representa un estado electrónico cuantizado en la dirección de confinamiento.<sup>7</sup>

Tabla 1. Estructura dimensional y densidad de estados de cada material.<sup>7,11</sup>

<b>Estructura</b>	<b>Confinamiento cuántico en</b>	<b>Dimensiones libres</b>	<b>g(E)</b>	<b>Ecuación de g(E)</b>
Bulk	Ninguno	3	$E^{1/2}$	$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$
Pared Cuántica	1-Dimensión	2	$E^0$	$g(E) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2}$
Hilo Cuántico	2-Dimensiones	1	$E^{-1/2}$	$g(E) = \frac{1}{\hbar \pi} \sqrt{\frac{m^*}{2E}}$
Punto Cuántico	3-Dimensiones	0		

Densidad de estados electrónicos: g(E)

Una clasificación de los efectos del tamaño de las nanopartículas fue dada por Efros y Efros en el año de 1982, consistente en la identificación de tres

diferentes grados de confinamiento cuántico, débil, intermedio y fuerte, comparando el radio (R) de los puntos cuánticos contra el radio de excitón, electrón ( $a_e$ ) y hueco ( $a_h$ ) de Bohr en bulk.<sup>12</sup> Donde los radios de electrón y hueco de Bohr se refieren a la órbita de mayor probabilidad de localización de los mismos y el radio de excitón de Bohr se define como la suma de los radios de la órbita de mayor probabilidad de localización del electrón y del hueco.

$$a_{e,h} = \frac{4\pi\epsilon(\infty)\hbar^2}{m_{e,h}e^2} \quad 1.1$$

Donde  $\epsilon(\infty)$  es la constante dieléctrica de frecuencia óptica y  $m_{e,h}$  son las masas efectivas del electrón y del hueco.

El confinamiento débil se presentará cuando el radio de la partícula sea más grande que el radio de excitón de Bohr ( $R > a_e, a_h$ ), es decir, el excitón no verá restringido su movimiento y por lo tanto, no se verá afectado de ninguna manera por el confinamiento cuántico. El caso completamente contrario ocurrirá, si tanto el radio del electrón, como el radio del hueco son más grandes que el radio de la partícula ( $R < a_e, a_h$ ), en este caso la partícula presentará un confinamiento fuerte y sus energías, tanto del electrón como del hueco, se verán significativamente incrementadas.<sup>11</sup>

El confinamiento intermedio ocurrirá sí el radio de la partícula es menor al radio del electrón de Bohr, pero mayor que el radio de hueco de Bohr ( $a_e > R$

$>a_h$ ), en este caso solo el electrón es cuantizado y como resultado, solo él experimentará un aumento en su energía de confinamiento.<sup>11</sup>

Existen tablas que reportan los valores de radios de excitón, hueco y electrón de Bohr para algunos semiconductores típicos utilizados en la preparación de puntos cuánticos coloidales como la que se muestra a continuación.

Tabla 2. Radios de excitón, electrón y hueco de Bohr de semiconductores típicos utilizados para preparar puntos cuánticos coloidales.<sup>11</sup>

	$a_B$ (nm)	$a_e$ (nm)	$a_h$ (nm)
<b>II-VI: CdSe</b>	3	3	<1
<b>II-VI: CdS</b>	2	2	<1
<b>III-V: InP</b>	9	7	2
<b>III-V: GaAs</b>	10	8	1
<b>IV-VI: PbS</b>	20	10	10
<b>IV-VI: PbSe</b>	47	23	24

En un punto cuántico con confinamiento fuerte, los estados de electrones y huecos están completamente cuantizados, por lo tanto sus niveles energéticos son líneas discretas y simulan a los niveles energéticos de un átomo aislado, es por esto que los puntos cuánticos son conocidos algunas veces como “átomos artificiales”.<sup>13</sup>



Esta característica de niveles discretos en lugar de bandas es lo que provoca que la cantidad de energía requerida para que ocurra la transición electrónica de un estado basal a un estado excitado se vea incrementada, y por lo tanto que el material tenga un valor de  $E_g$  más grande. Gracias a esta propiedad, diversos materiales semiconductores tienen la capacidad de variar la región del espectro electromagnético en la cual absorben, solo cambiando su tamaño de partícula, como es el caso de los calcógenos de plomo, más particularmente el sulfuro de plomo.

#### **1.4 Sulfuro de plomo**

El sulfuro de plomo es un material semiconductor IV-VI, con potencial para una gran variedad de aplicaciones en el campo de la optoelectrónica debido a los altos valores de radio de excitón, hueco y electrón de Bohr que presenta, comparado contra semiconductores tipo II-VI y III-V, como se muestra en la tabla 2. La semejanza entre los radios de electrón y hueco de Bohr suponen, además, una mayor ventaja sobre los otros semiconductores para la obtención de puntos cuánticos con un fuerte confinamiento, ya que no se requiere reducir de 2 a 8 veces más la dimensión de la partícula por debajo del radio de electrón de Bohr, para que los huecos también presenten confinamiento cuántico.

Debido a lo anteriormente mencionado, en los últimos años gran cantidad de investigadores se han dedicado al estudio de diversas rutas de síntesis que llevan a la obtención de estructuras de PbS con diferentes tamaños y

morfologías; de entre las cuales destacan las estructuras de PbS en forma de películas delgadas, nanohilos, nanotubos y nanoestructuras con forma de flor, estrella, cubos y esferas, donde cada una de estas partículas presentará una estructura electrónica característica según sus propiedades y morfología.<sup>14-20</sup>

En los puntos cuánticos estas propiedades (ópticas y electrónicas) del semiconductor pueden verse afectadas debido a que las dimensiones menores del material provocan que el porcentaje de átomos superficiales se incremente, ocasionando que haya estados adicionales dentro del band gap. Sin embargo, dado que el sulfuro de plomo puede ser fuertemente confinado en dimensiones relativamente más grandes, va a presentar un menor porcentaje de átomos en su superficie y por lo tanto será menos propenso a ser influenciado por efectos superficiales como las trampas y los defectos.<sup>21</sup>

En la tabla 3 podemos apreciar un ejemplo de qué porcentaje de átomos que constituyen al punto cuántico se encuentran en la superficie del material para los semiconductores CdSe y PbSe, y estimar en base a esto los efectos superficiales que pueden presentarse en el PbS.

Tabla 3. Porcentaje de átomos en la superficie, de puntos cuánticos de CdSe y PbSe para valores dados de radio de la partícula sobre radio de excitón de Bohr ( $R/R_{ex}$ ).<sup>22</sup>

$R/R_{ex}$	CdSe	PbSe
1	30%	5%
0.3	90%	15%
0.1	--	45%

Además de un valor mayor en la relación radio de la partícula/radio de excitón de Bohr para disminuir la cantidad de átomos superficiales y brindarle mayor estabilidad a la partícula, es posible llevar a cabo la pasivación de la superficie para disminuir los efectos superficiales, esto se logra utilizando un material orgánico o inorgánico con un valor de band gap más grande que el del semiconductor a estabilizar, y que además puede funcionar como auxiliar durante el proceso de obtención de las partículas de interés mediante las distintas rutas de síntesis.<sup>11</sup>

La gran variedad de rutas de síntesis existentes a la fecha pueden clasificarse en dos grupos, según el medio en el cual se lleve a cabo la reacción, es decir si se trata de un medio orgánico o un medio acuoso.

Yu *et al.* en el año 2011 realizaron la síntesis de nanopartículas de PbS en medio acuoso utilizando la L-cisteína como agente estabilizador, obteniendo puntos cuánticos con distribución de tamaño alrededor de los 7 nm (figura 9 a). Las variables a controlar que plantearon fueron el tiempo de reacción, la

relación molar L-Cys/Pb y S/Pb, el valor de pH y diferentes fuentes de S. En su investigación reportan además la estabilidad de sus partículas hasta treinta días después de su síntesis.<sup>23</sup>

En ese mismo año Jiao *et al.* obtuvieron puntos cuánticos con tamaños promedios entre 3 y 5 nm por el método de síntesis por baño químico en solución acuosa. Utilizaron dodecil sulfato de sodio (SDS) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como agentes estabilizadores de puntos cuánticos (figura 9c) y en otro caso agregaron además ácido etilendiaminatetraacético (EDTA) que facilita la formación de complejos estables con el ion metálico  $Pb^{2+}$ , e impide la aglomeración de puntos cuánticos de PbS (figura 9 d), por lo tanto mejora la distribución de tamaños de las nanopartículas obtenidas.<sup>24</sup>

Bhatt *et al.* (2011) realizaron la síntesis de nanopartículas de PbS utilizando soluciones acuosas de acetato de plomo como fuente de Pb y tiurea como fuente de S, mezclaron ambas soluciones y ajustaron el pH a 10. Después de algunos minutos la solución se tornó oscura indicando la obtención de las nanopartículas de PbS que se encontraban en un rango de tamaños entre 27-45nm, predominando las de 35 nm de diámetro como se muestra en la figura 9 b).<sup>25</sup>

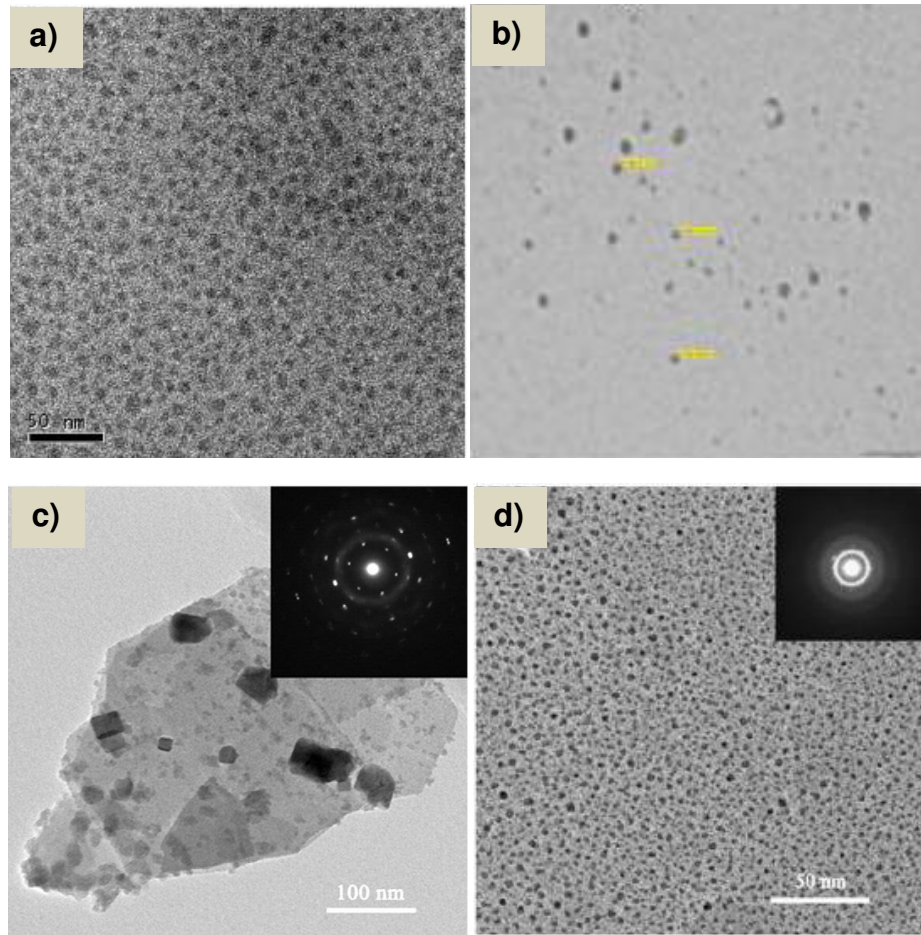


Figura 9. Imágenes reproducidas de las síntesis acuosas realizadas por a) Yu *et al.*<sup>23</sup>, b) Bhatt *et al.*<sup>25</sup>, y Jiao *et al.* c) sin EDTA y d) con EDTA.<sup>24</sup>

Como podemos apreciar en los casos anteriores de síntesis en medio acuoso, existen distintos grados de control en las síntesis para la obtención de las nanopartículas de PbS con las características deseadas. Siendo el método realizado por Yu *et al.* el que mostró mejores resultados en cuanto a distribución de tamaño de partículas.

El ácido oleico es un ácido graso mono-insaturado que ha destacado como agente estabilizador en la obtención de partículas de calcógenos de plomo, tanto en síntesis en medio acuoso como en medio orgánico. Entre las

síntesis de nanopartículas de PbS realizadas en medio acuoso se encuentra la de co-deposición química realizada por Chen y Liu en el 2006. Ellos agregaron en una mezcla homogénea de etanol-agua las soluciones de sulfuro de sodio y ácido oleico y calentaron a 60°C con agitación continua para después agregar gota a gota la solución de acetato de plomo. La reacción se detuvo después de tres horas de agitación, se filtro el precipitado y se lavo con etanol-agua y etanol.

En este mismo artículo se reporta que se realizó con fines comparativos el mismo procedimiento pero sin utilizar el ácido oleico como estabilizador, y muestran entre sus resultados imágenes de TEM en las que se puede apreciar una mejora en cuanto a tamaños y morfologías de las nanopartículas obtenidas por la técnica con ácido oleico sobre la que no lo utiliza.<sup>26</sup> Sin embargo, aún a pesar de que es muy evidente la importancia del ácido oleico como agente protector y estabilizador de las nanopartículas, es importante destacar que esta técnica no proporciona un buen control sobre las características finales de las nanopartículas como se muestra en la figura 10.

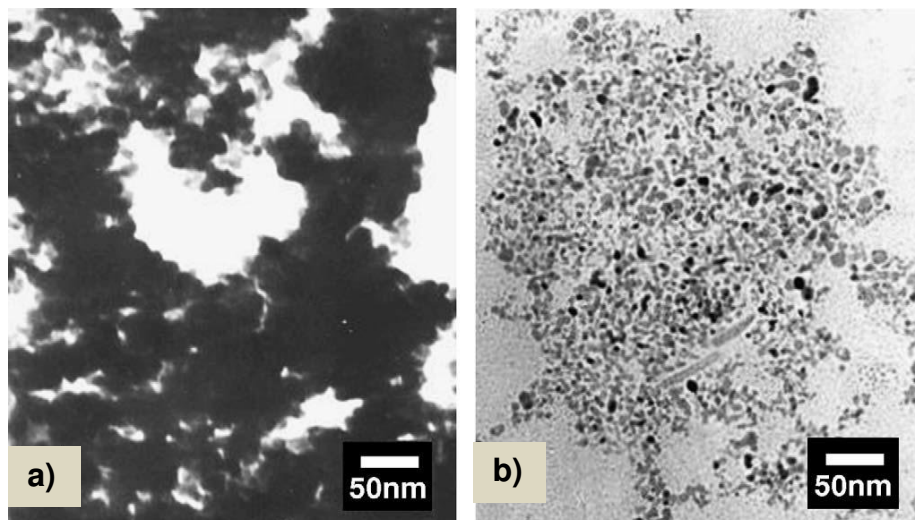


Figura 10. Imagen reproducida de a) nanopartículas no recubiertas y b) nanopartículas estabilizadas de PbS-AO.<sup>26</sup>

El ácido oleico también es muy utilizado para la obtención de otros calcógenos de plomo como lo reportan Yu *et al.*, que en el año 2004 lograron obtener por el método de inyección rápida y de manera controlada nanopartículas de PbSe con tamaños desde 3 nm hasta 13 nm, variando el tiempo de reacción y con regiones de absorción óptica entre 1100 nm - 2520 nm determinadas por la técnica de espectroscopia de UV-Vis-NIR.<sup>27</sup>

Este método de inyección rápida ha sido ampliamente utilizado para la obtención de calcógenos de plomo debido a las ventajas que presenta, como bajo costo, reproducibilidad de resultados, tiempos cortos de reacción y buen control en morfología y tamaño de las partículas. Hines y Scholes en el año 2003 lograron obtener nanopartículas de PbS ), partiendo de óxido de plomo y TMS en medio octadeceno y como agente estabilizador el ácido oleico, en una proporción de AO/Pb/S de 4:2:1 respectivamente, siendo la temperatura la única variable utilizada para el control en el tamaño de los nanocristales

(80°C – 140°C).<sup>28</sup> Las nanopartículas de PbS presentaron regiones de absorción comprendidas entre 800 nm hasta 1800 nm (figura 11). Estos valores corresponden a la absorción del primer pico excitónico y concuerdan con los resultados reportados en otras investigaciones de calcógenos de plomo.<sup>29</sup>

De igual manera Warner *et al.* tomando como referencia la síntesis realizada por Hines y variando el precursor de azufre de TMS a H<sub>2</sub>S, lograron obtener nanopartículas de PbS con tamaños entre 1 nm y 2 nm regiones de absorción óptica de 580 nm a 900 nm, utilizando temperaturas de crecimiento en un rango de 40°C-130°C.<sup>30</sup>

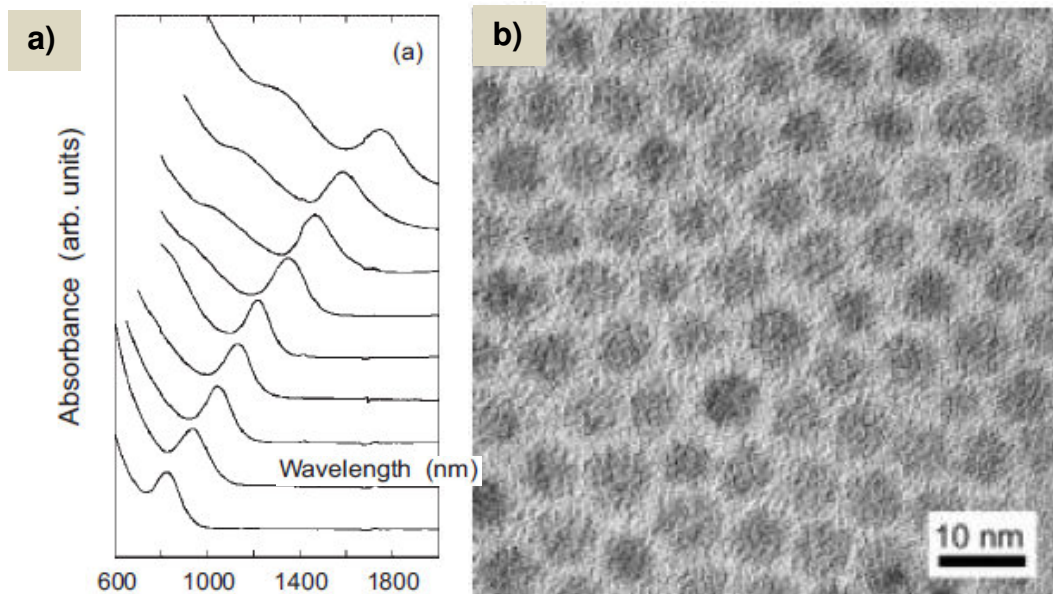


Figura 11. Imagen reproducida de a) los espectros de absorción e b) Imagen TEM de los nanocristales de PbS con una absorción excitónica a 1440 nm.<sup>28</sup>



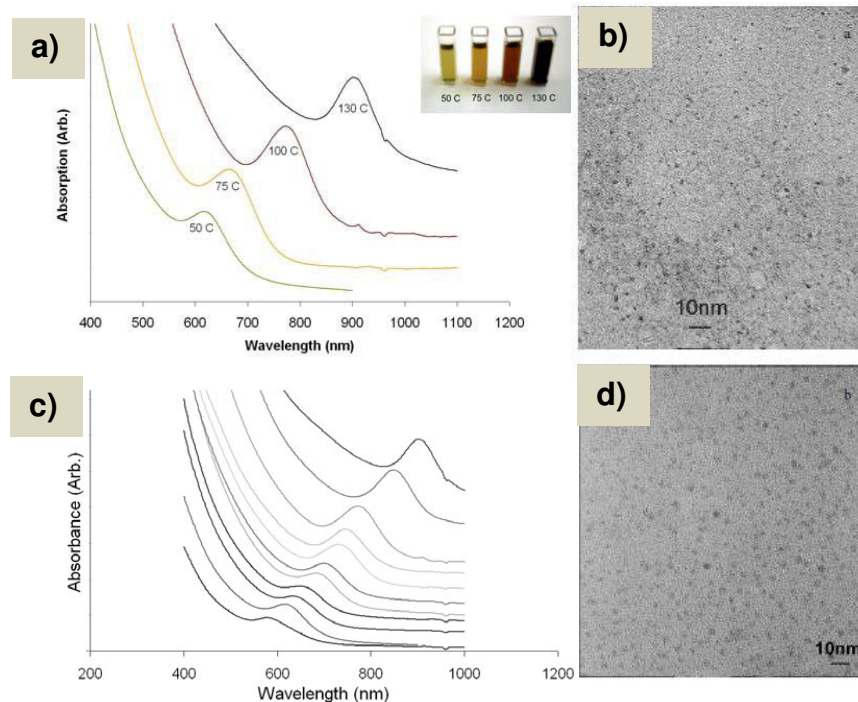


Figura 12. Imagen reproducida de a) y b) espectros de absorción de las nanopartículas obtenidas entre 40°C y 130°C e imágenes TEM de las muestras obtenidas a c) 40°C y d) 130°C.<sup>30</sup>

Otra variación al método es la realizada por Akhtar *et al.*, que tratando de disminuir el impacto ambiental por la síntesis de este tipo de nanopartículas reemplazaron como medio de reacción el solvente octadeceno por el aceite de oliva y que puede estar constituido hasta en un 75% por ácido oleico. Como resultado de su investigación reportan la obtención de partículas de distribución de tamaño homogéneo, con diámetros desde 2.5 nm hasta 5.3 nm para diferentes tiempos de reacción.<sup>31</sup>

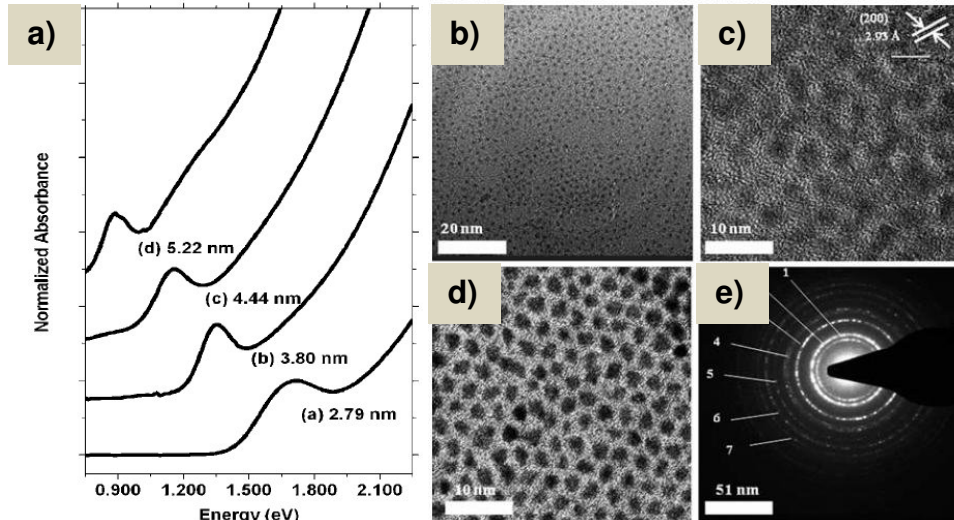


Figura 13. Imagen reproducida de a) espectros de absorción de PbS a tiempos de reacción de 30,60,120, 180 segundos, b)muestra de PbS de 30s, c)HRTEM de la muestra de 120s, d)TEM de la muestra de 180s, e) Patrón de difracción de nanopartículas de PbS.<sup>31</sup>

Posterior a la obtención de nanopartículas de PbS con recubrimiento de ácido oleico, existe además la posibilidad de remplazar el ácido oleico por otra molécula estabilizadora que les confiera otras propiedades como solubilidad en solución acuosa, como lo reportan Deng *et. al.*, (2011), para ello utilizaron cinco tipos de ligandos tiol hidrofílicos como agentes modificadores de superficie de las moléculas de la capa protectora primaria (ácido oleico), confiriéndoles así la posibilidad de ser utilizados en una mayor cantidad de aplicaciones.<sup>32</sup>

Debido a la sencillez y reproducibilidad de la técnica además de una buena distribución de tamaño de las nanopartículas sintetizadas se plantea la utilización del método de inyección rápida en medio orgánico, como fuente de obtención de nanopartículas de PbS, bajo tres distintas condiciones de

síntesis, siendo la variable entre cada una de ellas el medio de reacción utilizado, y para la tercera condición, además la utilización de la difenilfosfina junto con el precursor de azufre, como auxiliar en la formación de centros de nucleación.

## **1.5 HIPÓTESIS**

Es posible mejorar la dispersión y control del tamaño de las nanopartículas de PbS mediante un estudio del método de inyección rápida bajo distintas condiciones de síntesis.

## **1.6 OBJETIVO GENERAL**

Determinar las propiedades de nanopartículas de PbS sintetizadas bajo tres distintas condiciones, por el método de inyección rápida.

## **1.7 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Obtener nanopartículas de PbS bajo las tres distintas condiciones de síntesis (en medio aceite de oliva, octadeceno y octadeceno/DFP).
- Caracterizar por espectroscopia de UV-Vis-NIR y espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) las nanopartículas obtenidas.
- Caracterizar por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Voltametría cíclica (VC) cada una de las muestras sintetizadas.

## **CAPITULO 2**

### **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

En el presente capítulo se describen los reactivos y materiales utilizados, así como el procedimiento empleado para la obtención de nanopartículas de PbS bajo tres distintas condiciones de síntesis, y las técnicas utilizadas para su caracterización

#### **2.1 Reactivos y Materiales**

Para la síntesis de las nanopartículas de PbS se utilizaron los reactivos y solventes: óxido de plomo (99,999%), sulfuro de bis trimetilsilil (grado reactivo), ácido oleico (90%), difenilfosfina (98%), y octadeceno (90%) comprados de Aldrich; además de aceite de oliva extra virgen comercial. Posterior a la obtención de las nanopartículas se realizó un proceso de limpieza de las mismas, utilizando acetona (99.9%) comprada de Tedia y tolueno (99.9%) comprado de CTR.

Para la caracterización se utilizaron los solventes tetracloroetileno (99%), hexano anhidro (95%) y tetrahidrofurano anhidro (99.9%) y Ferroceno (98%) comprados de Aldrich y la sal tetrabutilamonio hexafluorofosfato (99%) comprada de Fluka.

La limpieza del material necesario para la síntesis o caracterización se realizó con solución de permanganato de potasio preparada con Permanganato de potasio (97%) e Hidróxido de sodio (98%) y solución piraña preparada con Ácido sulfúrico (95-98%) de Aldrich, y Peróxido de Hidrógeno (30%) Fermont. Todos los reactivos anteriormente mencionados se utilizaron sin purificación previa a su uso.

## **2.2 Síntesis de Nanopartículas de PbS**

La obtención de nanopartículas de sulfuro de plomo por las tres distintas condiciones de síntesis se llevó a cabo en un sistema conformado por un matraz bola de tres bocas conectado a un condensador con flujo de agua fría constante. Se cerró el sistema por la parte superior del condensador con un guante de látex. Se adaptó con ayuda de un tapón monohoradado en una de las bocas laterales del matraz un termómetro con escala desde -10°C a 260°C para el monitoreo de la temperatura y por la otra boca lateral se conectó una fuente de Nitrógeno para mantener la atmósfera inerte.

Para la preparación del precursor de Plomo como se muestra en la figura 14, se colocaron dentro del matraz, el óxido de plomo, ácido oleico (AO) y el medio de reacción: octadeceno (ODE) o aceite de oliva (A. Oliva), en las proporciones mencionadas en la tabla 4 para cada una de las condiciones de síntesis, siendo las condiciones de R1 las reportadas por Akthar *et al.*<sup>31</sup> Después de sellar por completo el sistema se inició con el proceso de

agitación constante y calentamiento a una temperatura de 150°C la cual se mantuvo controlada por un periodo de 120 minutos.

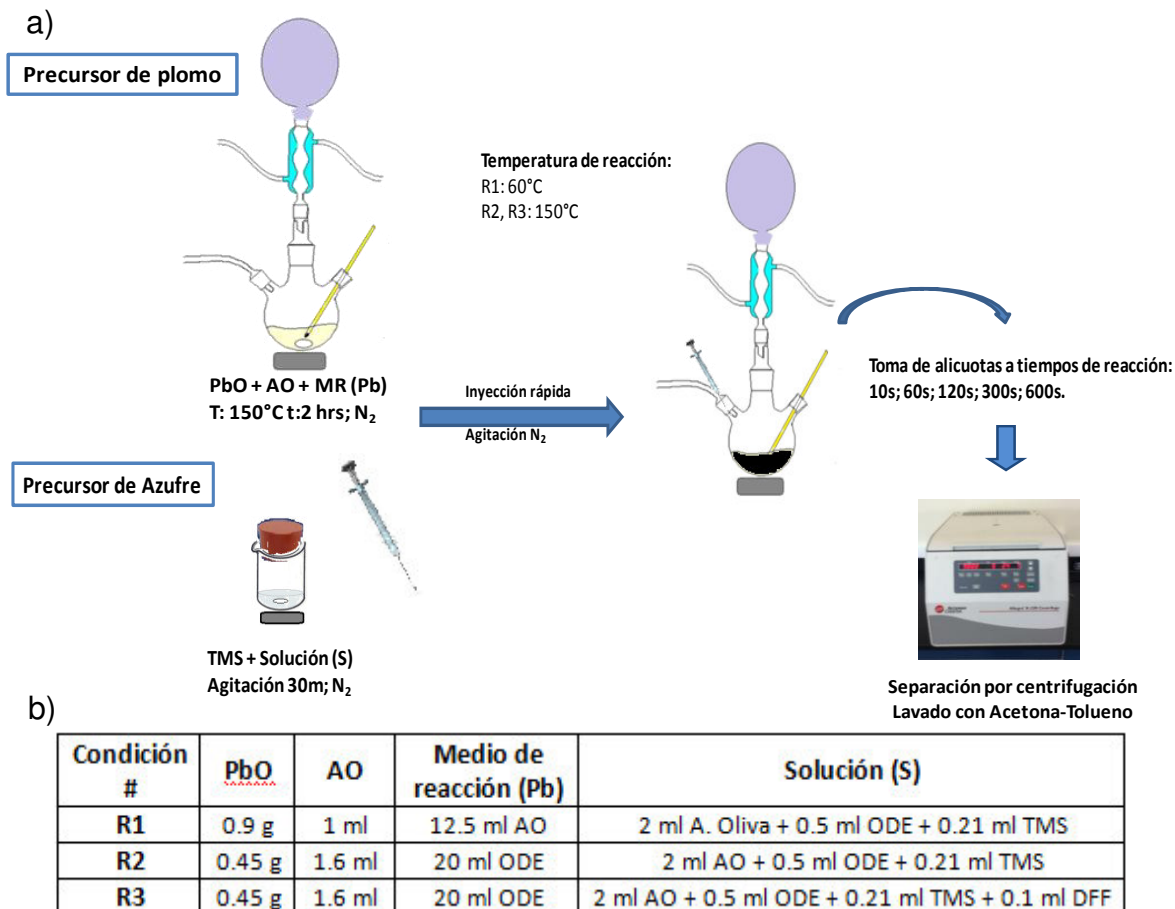


Figura 14. a) Esquema del procedimiento seguido y b) tabla con cantidades de reactivos utilizados para la obtención de nanopartículas de PbS.

A la par se llevó a cabo la preparación del precursor de azufre en atmosfera inerte ( $N_2$ ) dentro de una caja de guantes. En un vaso de precipitado de 10 ml con agitación, se vertieron 0.5 ml de octadeceno, 0.21 ml de sulfuro de bis-trimetilsilil (TMS), ácido oleico o aceite de oliva y para la R3 se agregó además difenilfosfina (DFF), según lo descrito en la figura 14 b) y en la tabla

4, se dejó en agitación durante 30 minutos para después de esto pasarlo a una jeringa. Se estabilizó la temperatura del matraz contenedor del precursor de plomo a la temperatura de reacción establecida para cada una de las condiciones de síntesis y se inyectó el precursor de azufre sin perder la atmosfera inerte dentro de él. Se tomaron muestras de nanopartículas a diferentes tiempos de reacción como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de reacción para las tres síntesis.

Condición #	Medio de reacción	Pb:AO	T de reacción (°C)	Pb:S	t de reacción (s)
R1	12.5 ml de A.Oliva	1 : 1.8 (1 : 8)*	60 ° C	4 : 1	10, 60, 120, 300, 600
R2	20 ml de ODE	1 : 2.5	150°C	2 : 1	10, 60, 120, 300, 600
R3	20 ml de ODE	1 : 2.5	150°C	2 : 1	10, 60, 120, 300, 600

A.Oliva: Aceite de Oliva; ODE: Octadeceno

\* Proporción Pb:AO si se considera el AO contenido en el A. Oliva.

## 2.3 Caracterización

### 2.3.1 Espectroscopía de Ultravioleta-Visible-Infrarrojo Cercano

La caracterización por espectroscopía UV-Vis-NIR (por sus siglas en inglés) de cada una de las muestras de nanopartículas de PbS sintetizadas, se realizó en el equipo Cary 5000 UV-Vis-NIR, en un intervalo de medición de 300 nm a 3000 nm, con una velocidad de barrido de 600 nm/min. Las muestras fueron dispersadas en Tetracloroetileno.





Figura 15. Imagen del equipo Cary 5000 UV-Vis-NIR utilizado para la caracterización de las propiedades ópticas de las nanopartículas de PbS.

A partir de los espectros de absorción obtenidos se realizó la determinación de los valores de band gap óptico de cada una de las muestras. Estos valores se obtuvieron trazando una tangente al inicio de la absorbancia “onset” del espectro y se sustituyó el valor en la ecuación de Planck,.

$$Eg = \frac{hc}{\lambda} \quad 2.1$$

### 2.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis por espectroscopía FTIR de las muestras obtenidas, fue realizado en un espectrofotómetro Thermo Nicolet 6700, a una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , realizando 32 barridos por muestra de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . La preparación de la muestra para el análisis se realizó dispersando previamente las nanopartículas de PbS en tetracloroetileno, para posteriormente poner una gota en la pastilla de Bromuro de Potasio y ser analizada.



*Figura 16. Imagen del equipo FTIR Thermo Nicolet 6700 utilizado para la caracterización de las nanopartículas de PbS.*

### *2.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión*

Para la obtención de imágenes, patrones de difracción y análisis de composición por EDXS, se utilizó un MET FEI Titan G2 80-300 en las modalidades de Transmission Electron Microscope (TEM), Scanning Transmission Electron Microscope (STEM) y Difracción. Este equipo cuenta con una fuente de electrones de emisión de campo y se operó a un voltaje de aceleración de 300kV. Las imágenes en modo TEM fueron tomadas con una cámara CCD marca Gatan con resolución de 1024 x 1024, mientras que las imágenes de modo STEM fueron adquiridas con un detector de High Angle Annular Detector (HAADF) marca Fischione. Se utilizaron los modos de análisis de Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDXS), STEM, High Resolution TEM (HRTEM) y Bright Field (BF). En la figura 17 se presenta una imagen del MET FEI Titán G2 80-300. La preparación de la muestra a analizar se realizó dispersando las nanopartículas en Hexano anhidro y se

vertió una gota de esta solución en una rejilla de cobre ultradelgada con recubrimiento de carbón, dejando secar el solvente de manera natural.



*Figura 17. Imagen del Microscopio electrónico de transmisión FEI Titan G2 80-300 utilizado para la caracterización de las nanopartículas de PbS.*

#### *2.3.4 Voltamperometría cíclica*

El análisis electroquímico se llevo a cabo en un potenciostato Epsilon. Previo al análisis de las muestras se realizaron las pruebas de dispersabilidad de las nanopartículas de PbS en Acetonitrilo, Tolueno, Dicloroetano y Tetrahidrofurano. Los mejores resultados para el análisis se obtuvieron con Tetrahidrofurano de acuerdo a la dispersabilidad de las partículas en el medio y a la ventana de potencial permitida. Se utilizó la sal de tetrabutilamonio hexafluorofosfato (TBAHFF) como electrolito soporte, permitiendo una ventana de potencial en un rango desde 1200 mV a -2200 mV. La celda fue conformada por un sistema de tres electrodos, trabajo,

pseudo-referencia y contra-electrodo. Como electrodo de referencia se utilizó un alambre de plata, como contra-electrodo un alambre de platino en espiral y como electrodo de trabajo se utilizó un disco de platino. Se procedió a analizar un blanco de solvente/electrolito antes de cada muestra analizada. Los barridos de potencial se realizaron todos a una velocidad de 100 mV/s. Al final de cada medición se utilizó Ferroceno para referenciar las mediciones realizadas.

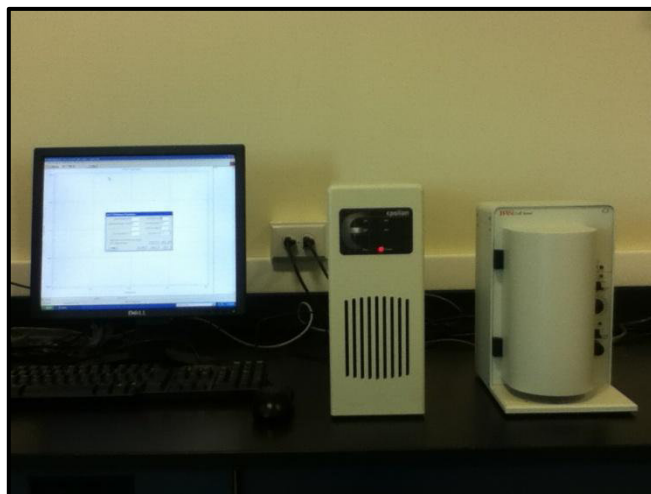


Figura 18. Imagen del Potenciostato Epsilon utilizado para la caracterización de las propiedades redox de las nanopartículas de PbS.

## **CAPITULO 3**

### **RESULTADOS Y DISCUSIONES**

#### **3.1 Caracterización de las nanopartículas por espectroscopia de UV-Vis-NIR**

Una buena interpretación de resultados de espectroscopia de UV-Vis-NIR consiste en considerar la simetría de la curva para determinar el grado de homogeneidad en la muestra, y el corrimiento de una muestra con respecto a otra para poder predecir diferencias en sus propiedades.

En la figura 19 se muestran los espectros de absorción de UV-Vis-NIR obtenidos de las nanopartículas de PbS sintetizadas por la condición R1. En este espectro podemos observar que las nanopartículas obtenidas a los cinco diferentes tiempos de reacción presentan bandas de absorción del primer excitón amplias y muy parecidas entre sí en longitud de onda, presentando valores “onset” de absorción entre 1192 nm y 1221 nm como se muestra en la tabla 5.

Analizando los espectros de absorción obtenidos, nos es posible obtener información sobre el crecimiento que sufren las partículas bajo estas condiciones de síntesis conforme avanza el tiempo de reacción. Observando

que para el periodo de crecimiento completo, comprendido desde 10 segundos hasta 600 segundos, no ocurre ningún desplazamiento de la región de absorción, y por lo tanto no existen cambios significativos en cuanto al tamaño de las nanopartículas entre cada una de las muestras. Además, bajo estas condiciones de síntesis, no se logran obtener nanopartículas con una distribución de tamaño homogénea ni controlada. Estos resultados no concuerdan con lo obtenido por Akhtar *et al.* que muestran espectros de absorción con una señal del primer pico excitónico mas marcada que sugiere una mejor distribución de tamaños.<sup>31</sup>

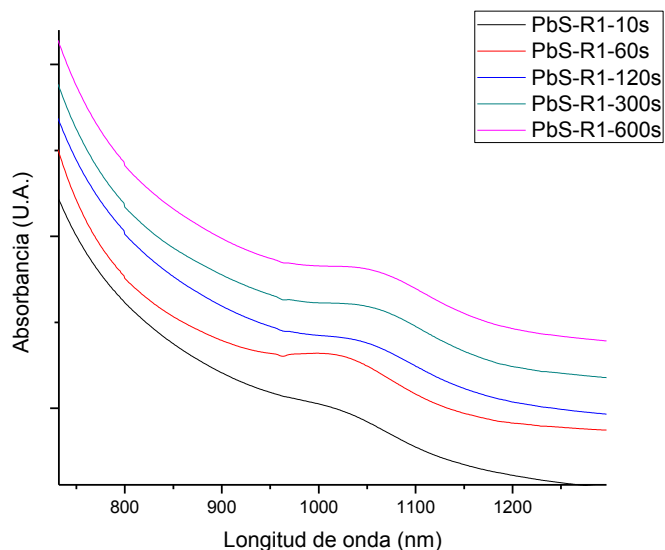


Figura 19. Espectro de absorción de UV-Vis-NIR de las muestras obtenidas bajo la condición R1 a diferentes tiempos de reacción.

Tabla 5. Valores de band gap ópticos calculados para cada una de las muestras de las tres síntesis realizadas.

Muestra	Eg (eV)	$\lambda$ (nm)
PbS-R1-10s	1.04	1192
PbS-R1-60s	1.05	1176
PbS-R1-120s	1.02	1214
PbS-R1-300s	1.02	1221
PbS-R1-600s	1.02	1214
PbS-R2-10s	0.72	1720
PbS-R2-60s	0.73	1695
PbS-R2-120s	0.73	1690
PbS-R2-300s	0.70	1773
PbS-R2-600s	0.68	1823
PbS-R3-10s	1.08	1150
PbS-R3-60s	1.00	1234
PbS-R3-120s	0.94	1324
PbS-R3-300s	0.92	1352
PbS-R3-600s	0.86	1437

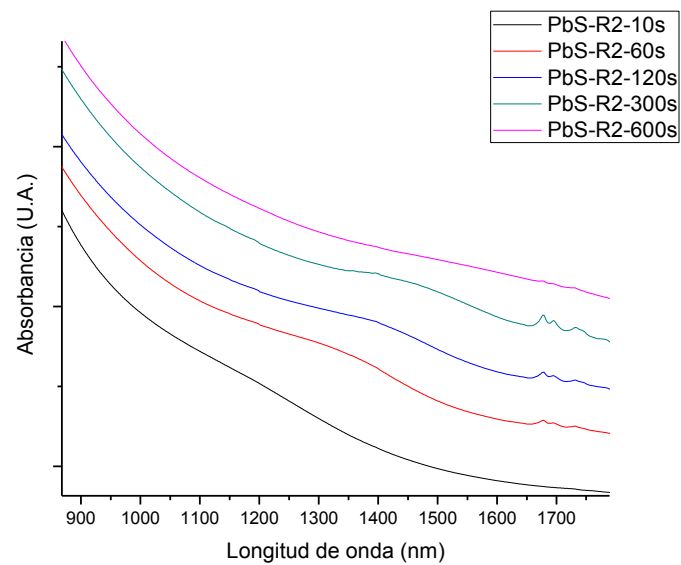


Figura 20. Espectro de absorción de UV-Vis-NIR de las muestras bajo la condición R2 a diferentes tiempos de reacción.

La figura 20 muestra los espectros de absorción óptica para las nanopartículas obtenidas mediante R2. En estos se puede apreciar un desplazamiento hacia el rojo con respecto a las partículas obtenidas por R1 con valores de absorción “onset” desde 1690 nm hasta 1823 nm. Sin embargo, al igual que los resultados de R1, estos espectros no presentan desplazamientos evidentes en longitud de onda conforme avanza el tiempo de reacción, como se observa en la tabla 5. Sin embargo las bandas de absorción obtenidas para R2 muestran una mayor amplitud que las obtenidas para R1, y su absorción excitónica para el primer y el último tiempo de reacción es muy débil. Esto sugiere una distribución de tamaños muy poco homogénea.

A diferencia de las dos primeras condiciones de síntesis, como se muestra en la figura 21 la condición R3 presenta una mejor monodispersidad y por lo tanto muestra bandas de absorción más intensas con valores “onset” desde 1150 nm hasta 1437 nm. En este caso se puede apreciar una relación directa entre el tiempo de reacción de las nanopartículas y la región en la cual empiezan a absorber, indicando que hay un crecimiento más uniforme de las partículas en la muestra conforme avanza el tiempo.

Se destaca además la presencia de un doble pico a los tiempos de reacción de 120 segundos y de 300 segundos, los cuales pueden atribuirse a la presencia de dos tamaños distintos de partículas que contribuyen ampliamente en la absorción en esas regiones del espectro



electromagnético. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Hines *et al.* que trabajaron bajo condiciones de síntesis similares pero sin utilizar la DFF como agente auxiliar reductor, además de llevar a cabo el crecimiento de las nanopartículas a temperaturas de reacción menores comprendidas entre 80°C y 140°C.<sup>28</sup>

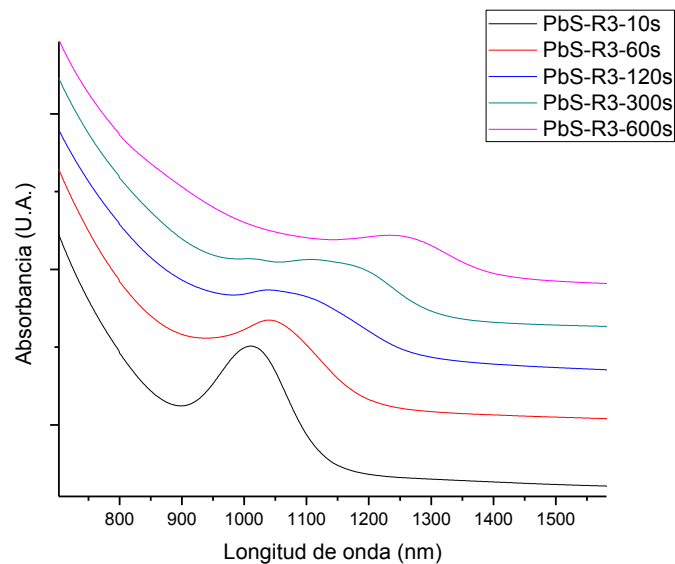


Figura 21. Espectro de absorción de UV-Vis-NIR de las muestras obtenidas bajo la condición R3 a diferentes tiempos de reacción.

Finalmente, comparando los resultados de espectroscopia de UV-Vis-NIR de R2 y R3, se puede apreciar claramente el impacto que tiene el utilizar la DFF en R3, ya que se lograron correr las regiones de absorción de las nanopartículas hacia longitudes de onda menores, lo que se puede interpretar como la obtención de nanopartículas más pequeñas, y se lograron

bandas de absorción más estrechas que implican una mejor distribución de tamaño y morfología de las nanopartículas.<sup>33</sup>

A partir de los espectros de absorción obtenidos también podemos calcular los valores de band gap óptico de cada una de las muestras analizadas, como se reportó anteriormente en la Tabla 5. Los valores de band gap calculados para los distintos tamaños de nanopartículas, corresponden con los valores reportados por otros investigadores para nanopartículas de PbS obtenidas a partir de distintas rutas de síntesis.<sup>34,35</sup>

### 3.2 Caracterización de las nanopartículas por TEM

En la figura 22 se muestra un espectro EDAX característico de las nanopartículas de PbS obtenidas mediante las tres distintas condiciones de síntesis y la imagen correspondiente de la región de la muestra donde se tomaron las mediciones. Los resultados obtenidos comprueban la presencia del plomo y del azufre que componen a las nanopartículas en una proporción de 57% y 43% respectivamente. Esto concuerda con los resultados obtenidos anteriormente por el grupo de investigación para sistemas de PbTe.<sup>36</sup>

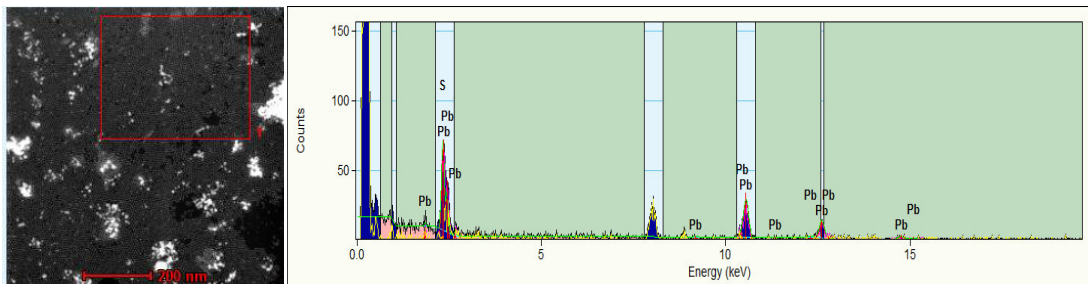


Figura 22. a) Imagen TEM y b) espectro EDAX de la muestra PbS-R3-600seg.

Además del análisis EDAX para determinar la composición de las nanopartículas, se tomaron los patrones de difracción de electrones de cada una de las muestras sintetizadas para la determinación de la estructura cristalina que presentan, reportando un ejemplo para cada síntesis.

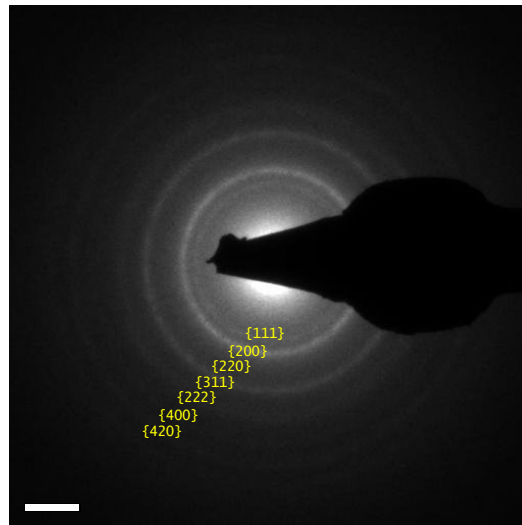


Figura 23. Patrón de difracción de la muestra de PbS-R1-10seg.

En la figura 23 se presenta el patrón de difracción indexado obtenido de una muestra sintetizada mediante R1. Los resultados muestran que las nanopartículas de PbS obtenidas presentan una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC por sus siglas en inglés), que corresponde con los valores reportados en la tarjeta JCPDS 781058.

Las nanopartículas de PbS en las tres síntesis realizadas tienden a formas cuasiesféricas desde los primeros segundos de reacción, sin embargo, no todas las partículas logran mantenerse en esa forma debido a la poca

estabilidad que presentan, lo que provoca que tiendan a la coalescencia y a aglomerarse.

Un ejemplo de ello son las nanopartículas obtenidas mediante la síntesis R1 con un tiempo de crecimiento de 10 segundos, donde se logran apreciar muy pocas nanopartículas con forma cuasiesférica con diámetros entre los 3 y 6 nm. Esta tendencia a la coalescencia y a aglomerarse dificultó la obtención del cálculo de distribución de tamaños de partículas de manera adecuada, ya que además los aglomerados obtenidos no presentaron ningún orden aparente, como se muestra en la figura 24.

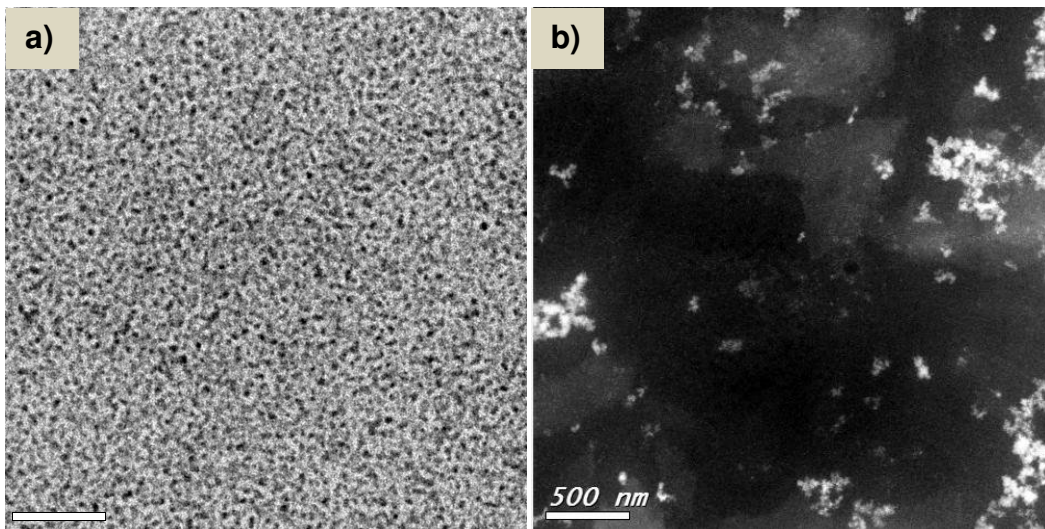


Figura 24. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de las nanopartículas sintetizadas bajo la condición R1 a 10 segundos.

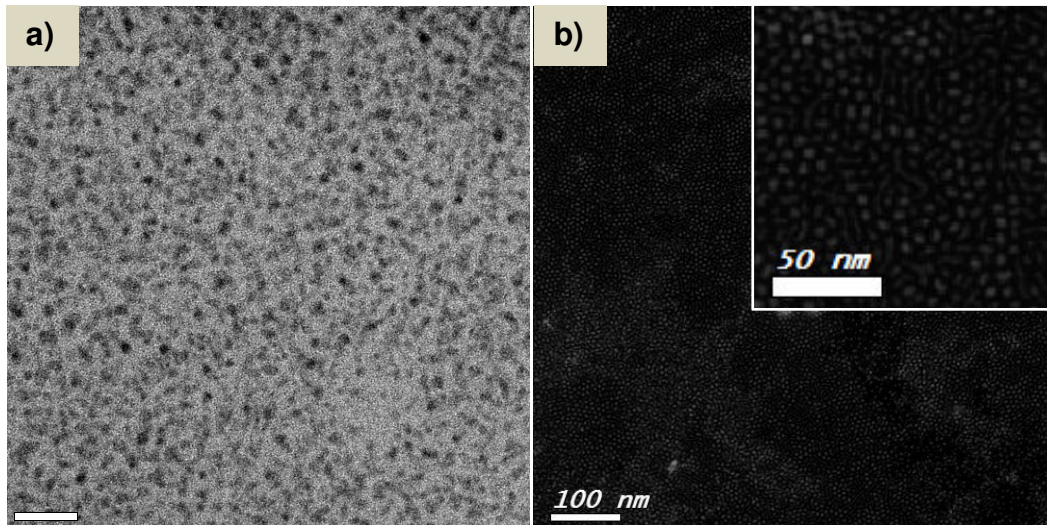


Figura 25. Imágenes a) TEM y b) STEM tomadas de la muestra de PbS-R1-600seg.

La figura 25 muestra las nanopartículas de la misma R1, pero con un tiempo de crecimiento de 600 segundos. En esta muestra tampoco es posible realizar las mediciones para la distribución de tamaños de partículas ya que los aglomerados se mantienen, sin embargo, conforme aumenta el tiempo de reacción parece haber un mayor control en la coalescencia del PbS, ya que hay una tendencia a formar pequeñas cadenas delgadas conformadas desde 2 hasta aproximadamente 12 partículas con diámetros aproximados de 2 nm.

Estos resultados obtenidos por la condición R1 concuerdan con los resultados obtenidos por UV-Vis-NIR reportados anteriormente en la figura 19 para estas mismas muestras, ya que en ambos casos los resultados muestran nanopartículas con una distribución de tamaños amplia, la cual se considera así, cuando la dispersión de tamaños es mayor al 10%,<sup>37</sup> además de que no se percibe ningún cambio significativo entre las dos muestras en el tamaño de las nanopartículas cúbicas y con confinamiento fuerte

responsables de la absorción excitónica en esa zona del espectro electromagnético.

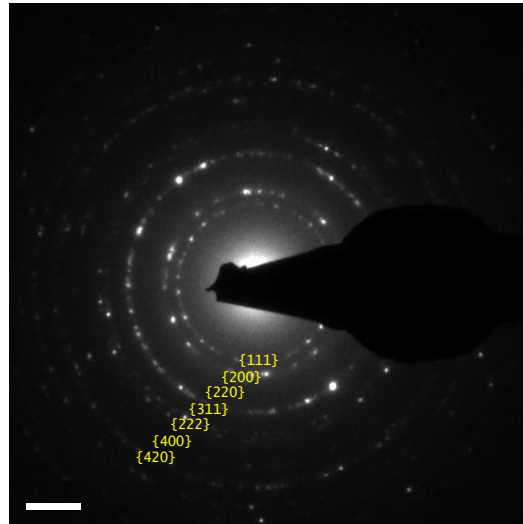


Figura 26. Patrón de difracción de la muestra de PbS-R2-600seg.

En la figura 26 se muestra el patrón de difracción de electrones indexado de las nanopartículas obtenidas mediante la síntesis R2 que involucra el uso de octadeceno como medio de reacción. La síntesis de nanopartículas de PbS bajo estas condiciones llevó a la obtención de partículas con estructura cristalina FCC, conforme a la tarjeta JCPDS 781054.

A continuación en las figuras 27 y 28 se muestran las imágenes obtenidas por TEM, STEM y HRTEM, de las nanopartículas sintetizadas a tiempos de crecimiento de 10 segundos y 600 segundos, respectivamente. En estas imágenes se puede apreciar una amplia variedad de tamaños y morfologías que van desde partículas cuasiesféricas con diámetros cercanos a los 2 nanómetros hasta aglomerados con gran variedad de tamaños, siendo los diámetros máximos encontrados en nanopartículas cuasiesféricas de hasta 7

y 12 nm para las muestras de 10 segundos y 600 segundos, respectivamente.

En estas muestras obtenidas por R2, la presencia de poca cantidad de partículas cuasi-esféricas, así como la gran cantidad de partículas con coalescencia y en aglomerados, concuerda con los resultados obtenidos por espectroscopía de UV-Vis-NIR reportados anteriormente, donde se muestran bandas de absorción anchas y de poca intensidad como resultado de una mala distribución en el tamaño de partículas.<sup>37</sup>

Se incluyen además en las figuras 27 y 28 la imagen HRTEM de nanopartículas cuasiesféricas con un diámetro de 5.52 nm y una distancia interplanar de 0.343 nm, para la muestra de 10 segundos y un diámetro de 9.32 nm y una distancia interplanar de 0.337 nm para la de 600 segundos, ambas correspondientes a la familia de planos {111}.

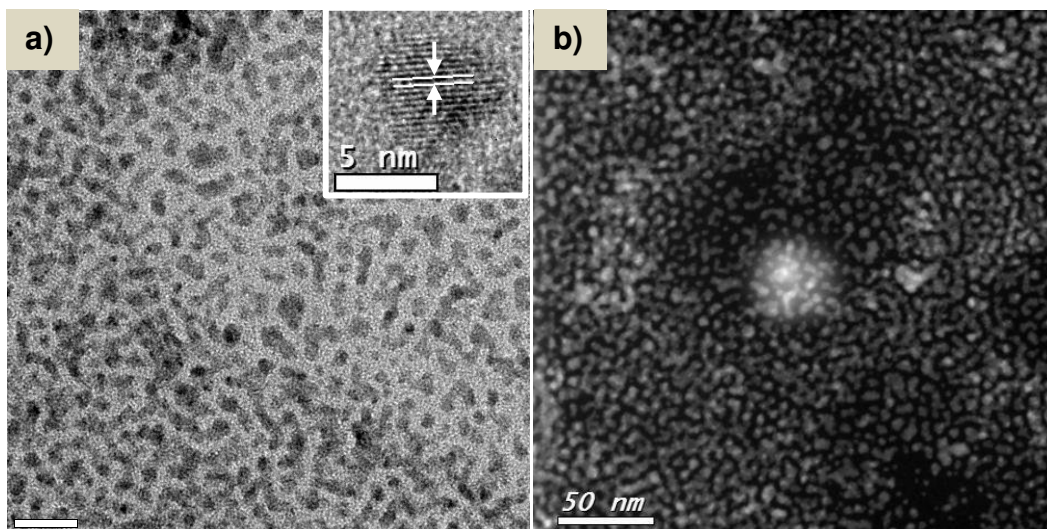


Figura 27. Imágenes a) TEM/HRTEM y b) STEM tomadas de la muestra PbS-R2-10seg.

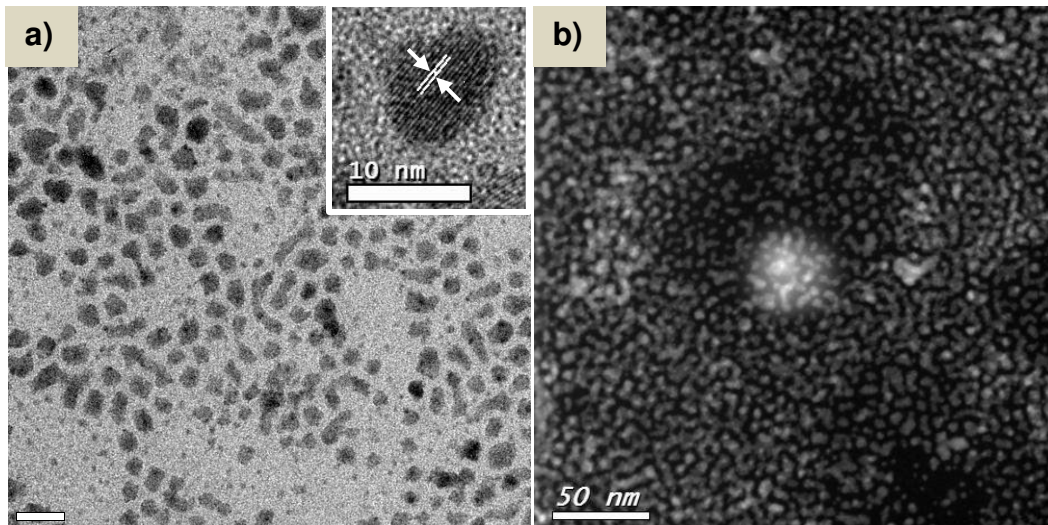


Figura 28. Imágenes a) TEM/HRTEM y b) STEM tomadas de la muestra PbS-R2-600seg.

En la figura 29 se muestra el patrón de difracción de electrones indexado de la muestra sintetizada bajo la condición R3 con un tiempo de crecimiento de 10 segundos. En este caso al igual que en los casos anteriores se obtuvieron nanopartículas con estructura cristalina FCC, correspondiendo los valores obtenidos con la tarjeta JCPDS 781055, siendo la única diferencia entre ellos los valores de parámetro de red (a).

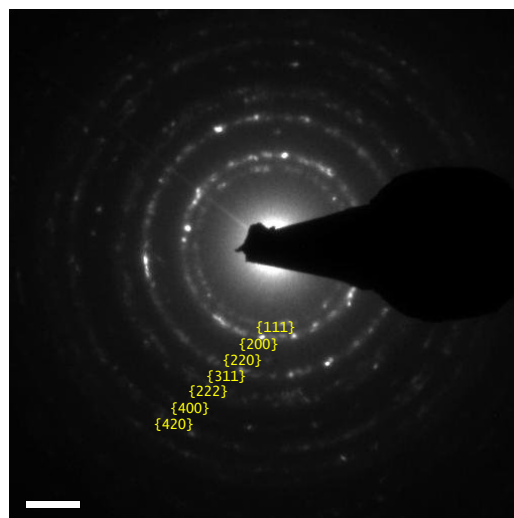


Figura 29. Patrón de difracción de la muestra de PbS-R3-10seg.



A diferencia de R1 y R2, la síntesis R3 llevó a la obtención de nanopartículas cuasiesféricas monodispersas con una mínima cantidad de aglomerados presentes en los tiempos más largos de crecimiento. Dada la buena estabilidad de las nanopartículas obtenidas nos fue posible realizar los análisis de distribución de tamaños de partículas en todos los tiempos de reacción, realizando la medición a 300 nanopartículas de imágenes en modo STEM.

La figura 30 muestra los resultados de caracterización obtenidos por TEM, HRTEM y STEM para la muestra de PbS sintetizada mediante R3 con un tiempo de crecimiento de 10 segundos. La imagen de HRTEM muestra una partícula cuasiesférica con 3.30 nm de diámetro y una distancia interplanar de 0.31 nm que corresponde a la familia de planos {200}. En estas imágenes se pueden apreciar nanopartículas cuasiesféricas sin la formación de aglomerados con una distribución de tamaños de partículas de  $4.12 \pm 0.50$  nm, como se muestra en la figura 31.

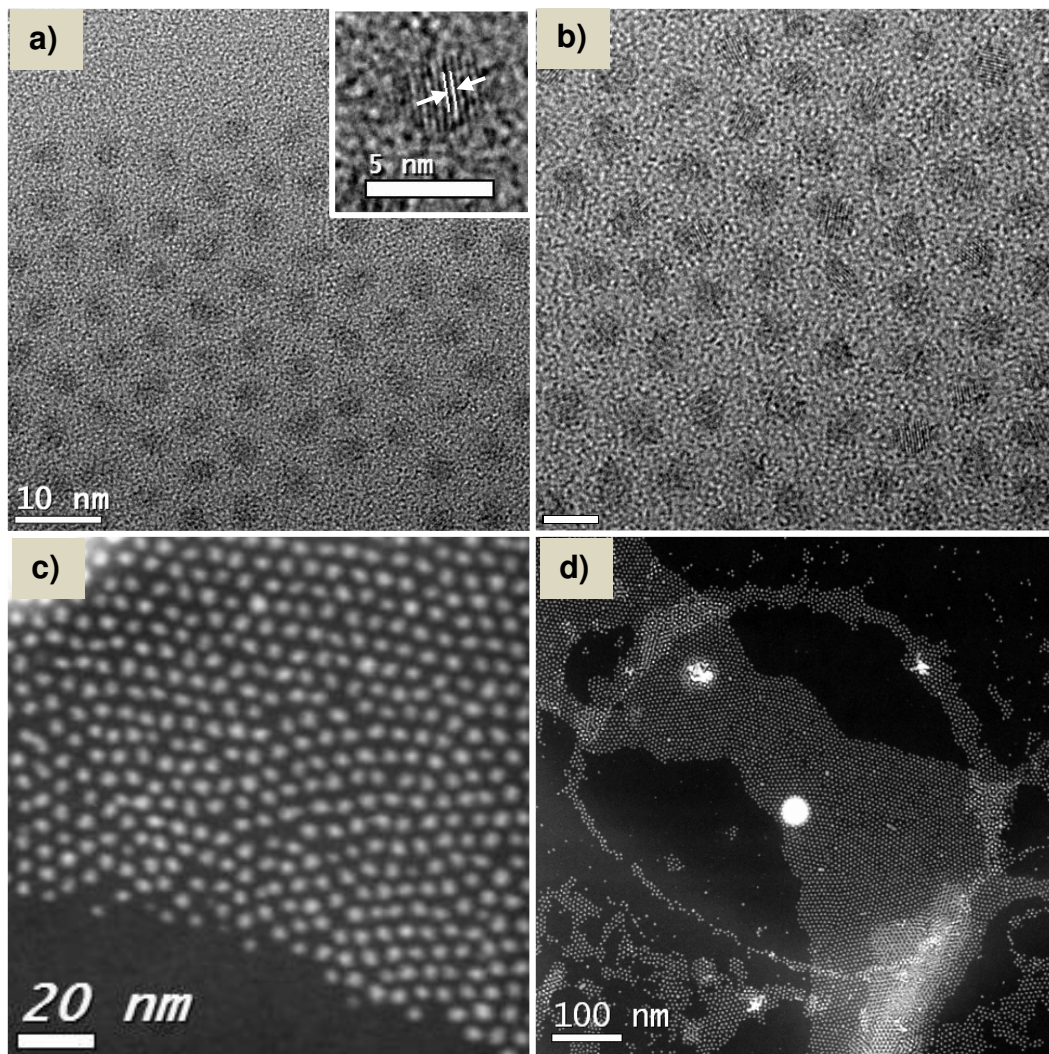


Figura 30. Imágenes a) TEM/HRTEM y b)TEM, c) y d) STEM tomadas de la muestra PbS-R3-10seg.

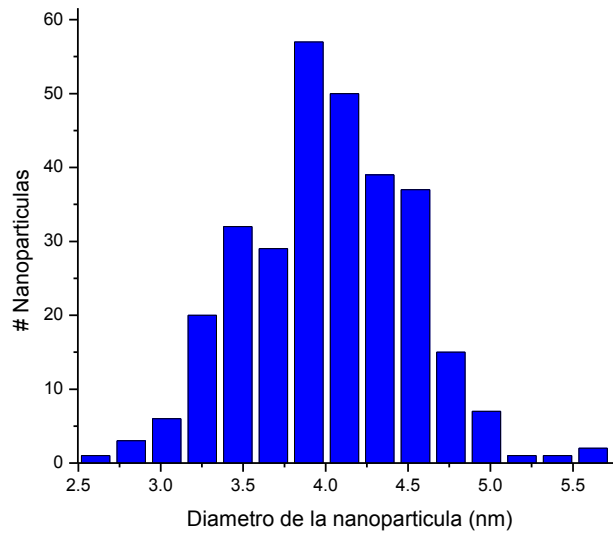


Figura 31. Gráfica de distribución de tamaño de partículas para la muestra PbS-R3-10seg.

La figura 32 muestra los resultados obtenidos por TEM, HRTEM y STEM para la muestra de PbS sintetizada mediante R3 con un tiempo de crecimiento de 1 minuto. La imagen de HRTEM muestra una partícula cuasiesférica con 3.62 nm de diámetro y una distancia interplanar de 0.30 nm correspondiente a la familia de planos {200}. Los resultados de distribución de tamaños de partículas arrojaron valores de  $4.29 \pm 0.54$  nm como se muestra en la figura 33.

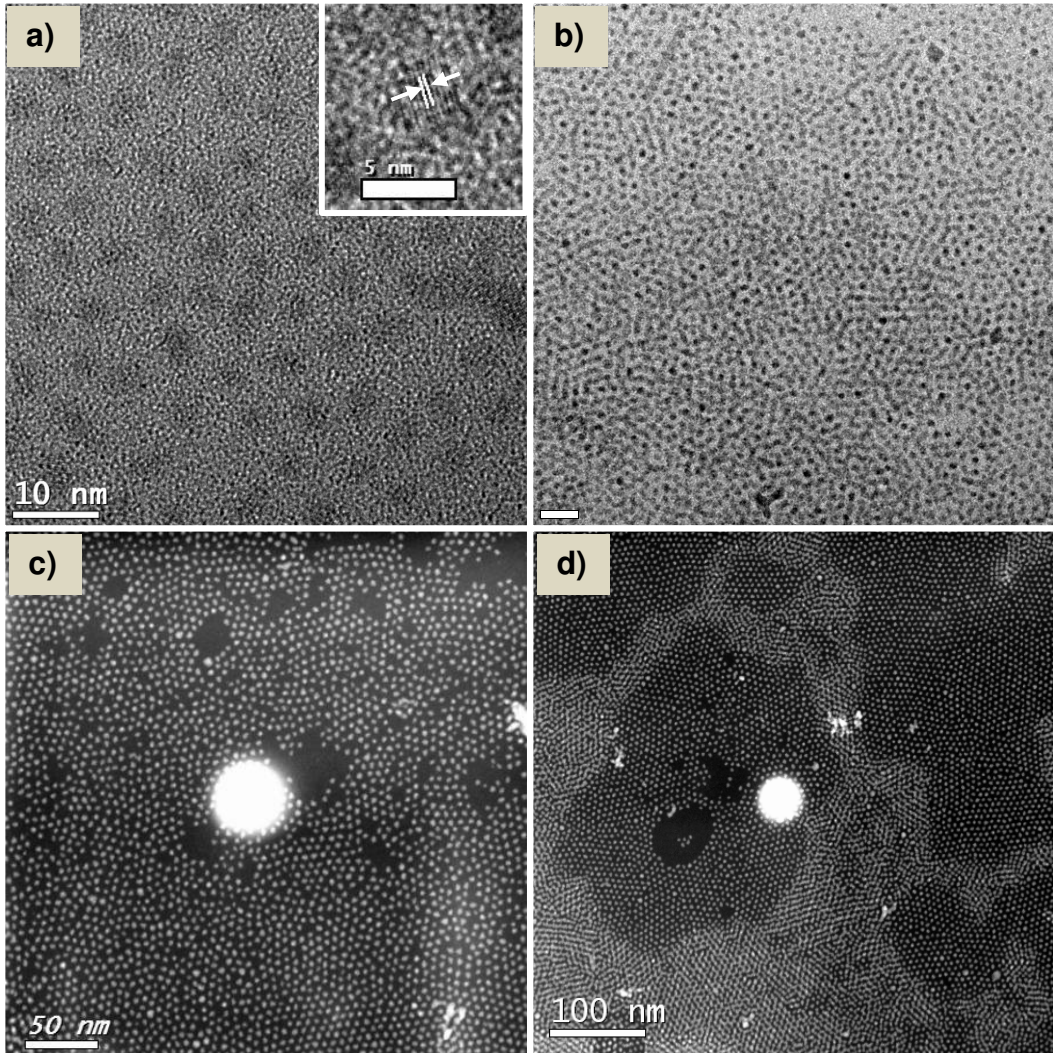


Figura 32. Imágenes a) TEM/HRTEM y b)TEM, c) y d) STEM tomadas de la muestra PbS-R3-60seg.

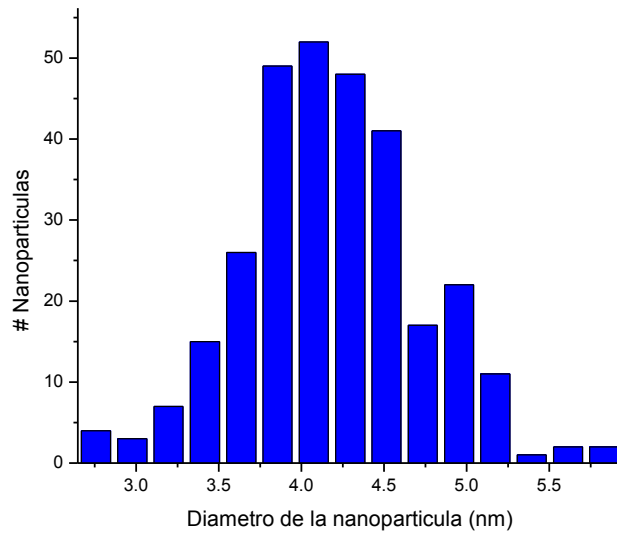


Figura 33. Grafica de distribución de tamaño de partícula para la muestra PbS-R3-60seg.

La figura 34 muestra los resultados de caracterización obtenidos por TEM y STEM para la muestra de PbS sintetizada mediante R3 con un tiempo de crecimiento de 120 segundos. En estas imágenes se pueden apreciar en su mayoría nanopartículas cuasiesféricas con una distribución de tamaños de partículas de  $4.33 \pm 0.50$  nm como se muestra en la figura 35.

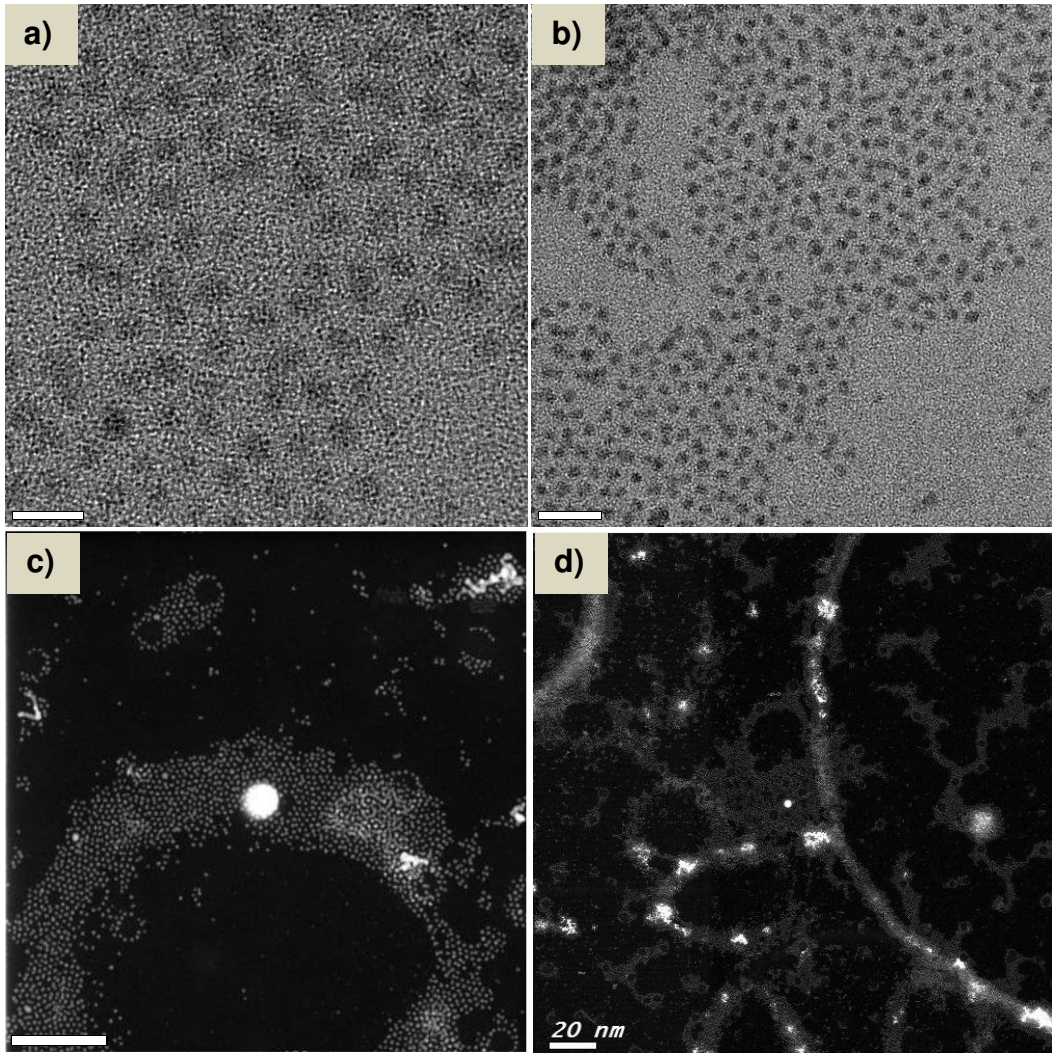


Figura 34. Imágenes a) y b)TEM, c) y d) STEM tomadas de la muestra PbS-R3-120seg.

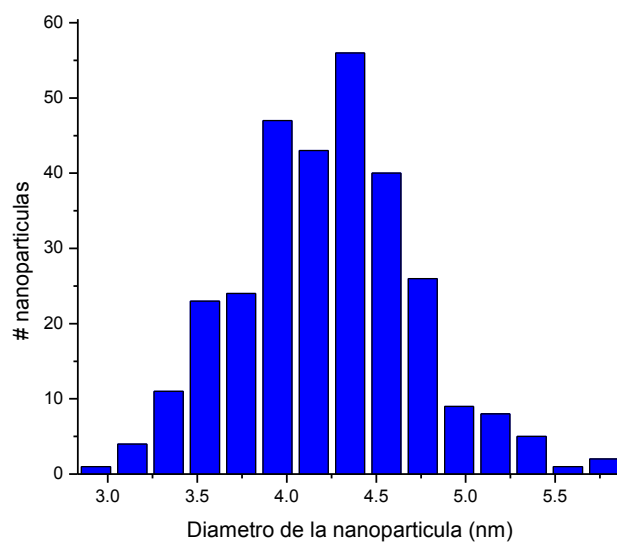


Figura 35. Grafica de distribución de tamaño de partícula para la muestra PbS-R3-120seg.

La figura 36 muestra los resultados de caracterización obtenidos por TEM y STEM para la muestra de PbS sintetizada bajo la condición R3 con un tiempo de crecimiento de 300 segundos. En estas imágenes se pueden apreciar nanopartículas cuasiesféricas estables y algunas que presentan coalescencia para formar estructuras conformadas por 2 o tres partículas con una distribución de tamaños de  $4.54 \pm 0.47$  nm, como se muestra en la figura 37.

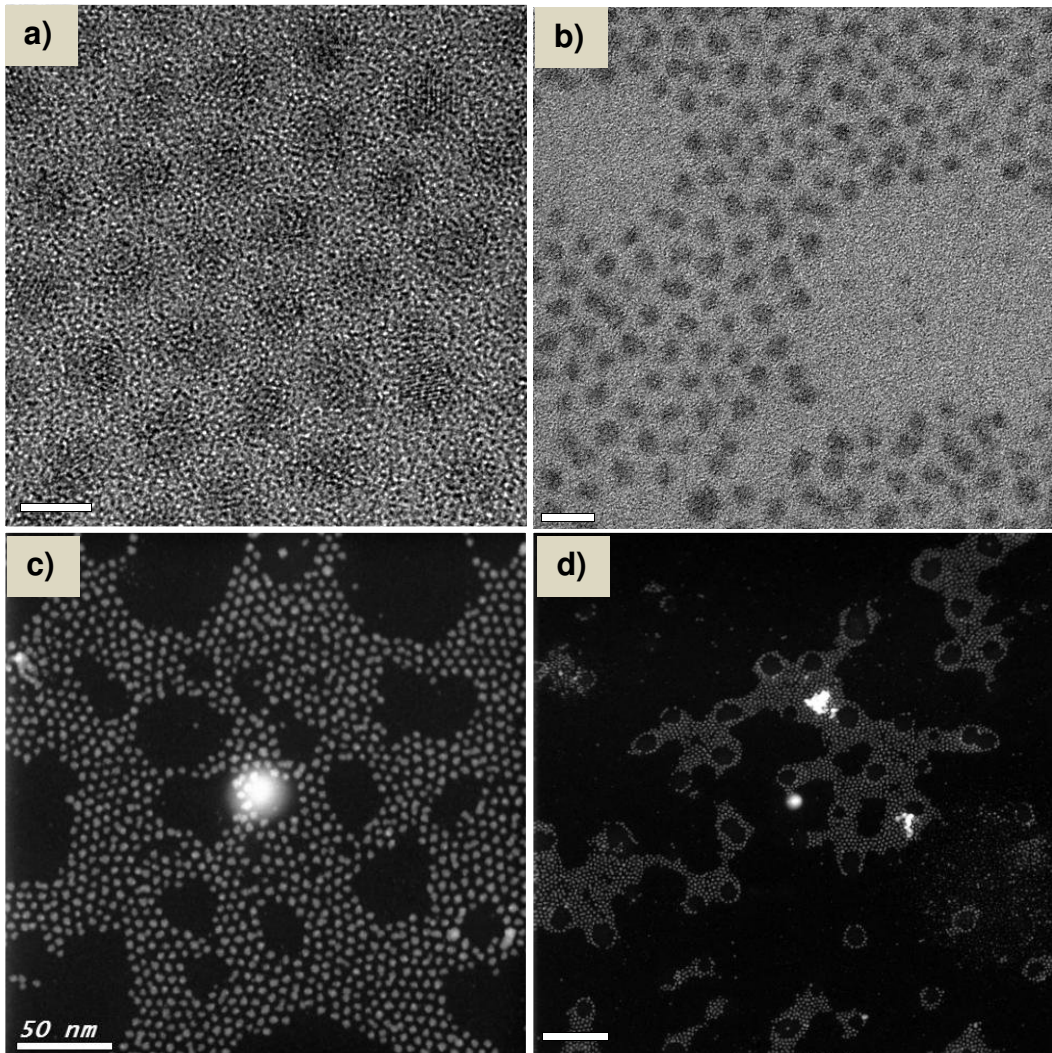


Figura 36. Imágenes a) TEM/HRTEM y b) TEM, c) y d) STEM tomadas de la muestra PbS-R3-300seg.



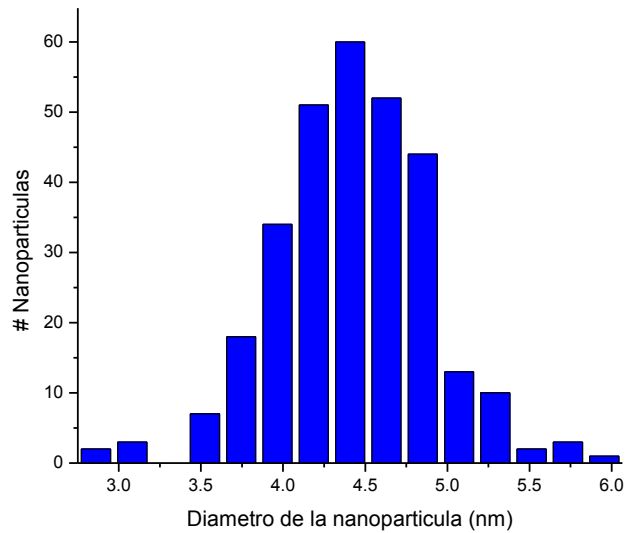


Figura 37. Grafica de distribución de tamaño de partícula para la muestra PbS-R3-300seg.

Finalmente, en la figura 38 se muestran los resultados de caracterización obtenidos por TEM, HRTEM y STEM para la muestra de PbS sintetizada bajo la condición R3 con un tiempo de crecimiento de 600 segundos. La imagen de HRTEM muestra una partícula cuasiesférica con 4.51 nm de diámetro y una distancia interplanar de 0.30 nm correspondiente a la familia de planos {200}. Bajo estas condiciones de síntesis se observan las nanopartículas empiezan a perder su morfología cuasiesférica para presentar estructuras facetadas con una distribución de tamaño de  $4.98 \pm 0.75$  nm, que tienden a una menor monodispersidad con una desviación estándar mayor que en los casos anteriores, además de la presencia de una mayor cantidad de aglomerados.

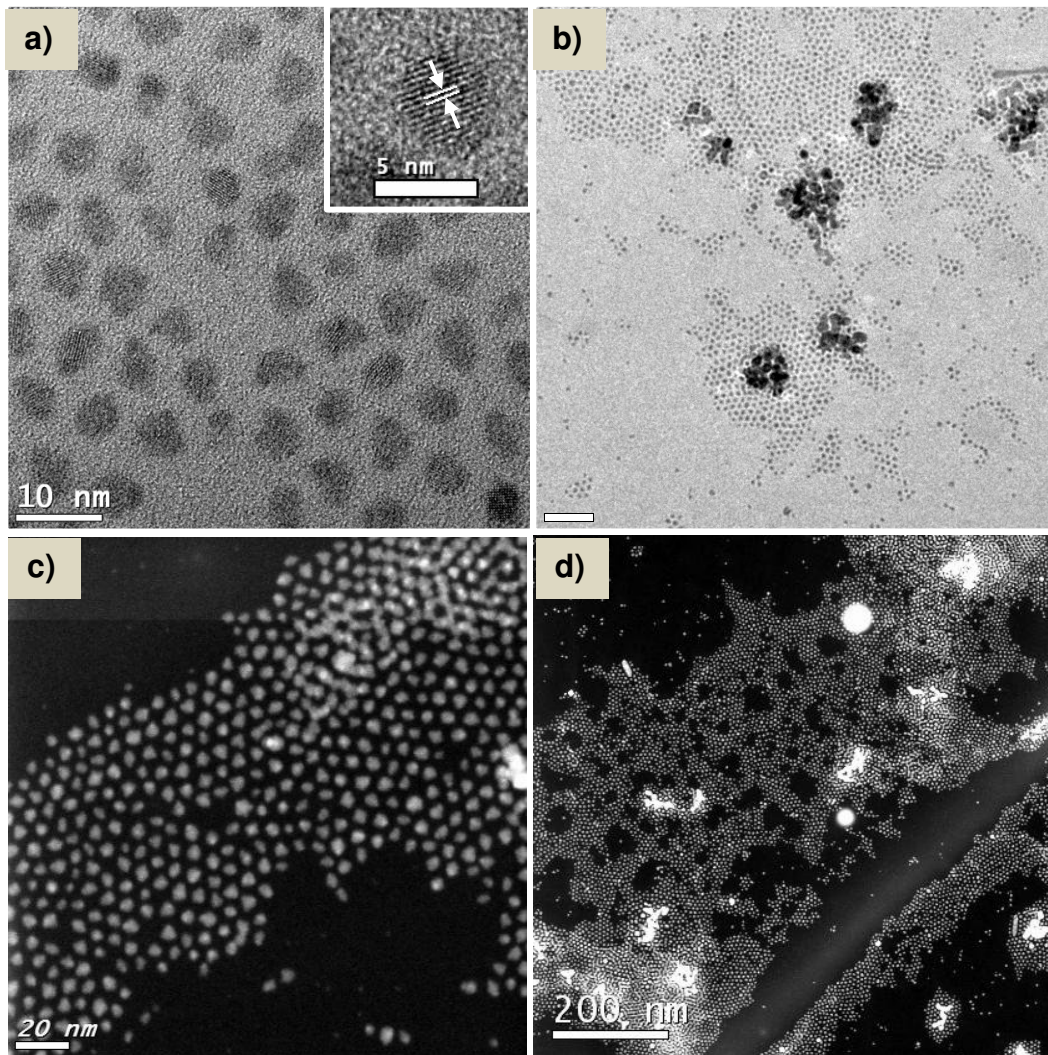


Figura 38. Imágenes a) TEM/HRTEM y b)TEM, c) y d) STEM de la muestra PbS-R3-600seg.

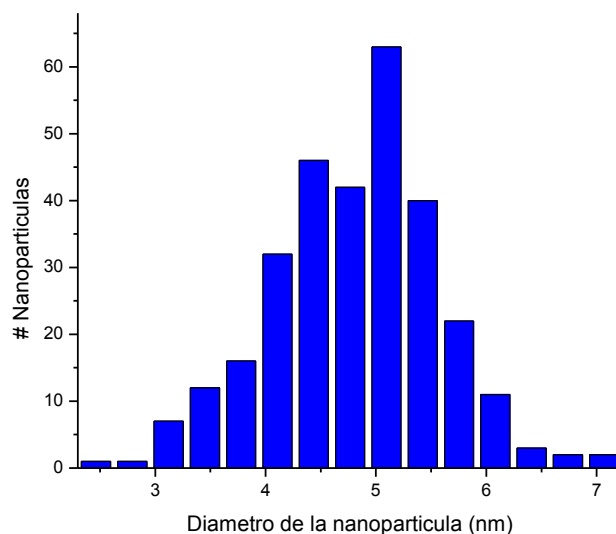


Figura 39. Grafica de distribución de tamaño de partícula para la muestra PbS-R3-600seg. Como vimos en los resultados discutidos anteriormente, en todos los casos un mayor tiempo de reacción lleva a la formación de una mayor cantidad de aglomerados presentes en las muestras. Sin embargo la cantidad de aglomerados obtenidos a los tiempos de reacción más largos de R3 no son tan significativos como los obtenidos por la R1 y R2. Esto se puede apreciar con mayor facilidad en los espectros de absorción de UV-Vis-NIR obtenidos para R3 que muestran bandas de absorción más estrechas y de mayor intensidad que las observadas en R1 y R2 aún al tiempo más largo de reacción.

A continuación en la tabla 6 se muestra un resumen de los tamaños de partículas calculados de cada una de las muestras obtenidas mediante la R3 y de las bandas de absorción onset obtenidas por UV-Vis-NIR. En estos resultados se puede observar una correlación directa entre la región de

absorción y el tamaño de partícula de cada una de las muestras conforme avanza el tiempo de reacción.

Tabla 6. Valores de tamaños de partículas calculados y de absorción onset para cada una de las muestras de R3.

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño de partícula (nm)</b>	<b><math>\lambda</math> (nm)</b>
<b>PbS-R3-10seg</b>	4.12 $\pm$ 0.50	1150
<b>PbS-R3-60seg</b>	4.29 $\pm$ 0.54	1234
<b>PbS-R3-120seg</b>	4.33 $\pm$ 0.50	1324
<b>PbS-R3-300seg</b>	4.54 $\pm$ 0.47	1352
<b>PbS-R3-600seg</b>	4.98 $\pm$ 0.75	1437

Sin embargo, como se puede apreciar en los valores de esta misma tabla, el tamaño promedio de las nanopartículas de cada una de las muestras de R3 no cambia significativamente a lo largo de todo el experimento, ya que solo hay una diferencia de 0.86 nm entre el tamaño promedio del menor tiempo de reacción y el tamaño promedio del mayor tiempo de reacción. Es decir, que bajo estas condiciones de síntesis es posible establecer la obtención de muestras de PbS que en su mayoría estarían conformadas por nanopartículas con diámetros entre los 4 nm y 5 nm.

Como se mencionó anteriormente, dado que la única diferencia entre las condiciones de síntesis de R2 y R3 es la DFF, este control obtenido sobre las características finales de las nanopartículas, puede ser completamente atribuido a su uso. Esto se debe a que favorece la existencia de una mayor cantidad de centros de nucleación al funcionar como agente reductor del

precursor de plomo y provoca un crecimiento más uniforme sobre estos núcleos.

En la Figura 40 se muestra un diagrama representativo de R2 y R3 que simula la cantidad de centros de nucleación formados al agregar al matraz de reacción el precursor de azufre para la formación de las nanopartículas de PbS. El radio del núcleo es un parámetro importante a considerar en la obtención de nanopartículas, ya que solo se formarán núcleos estables cuando su radio exceda un tamaño crítico. Los núcleos con un radio menor al tamaño crítico volverán a disolverse en la solución mientras que núcleos con radios mayores al crítico serán estables y continuarán creciendo.

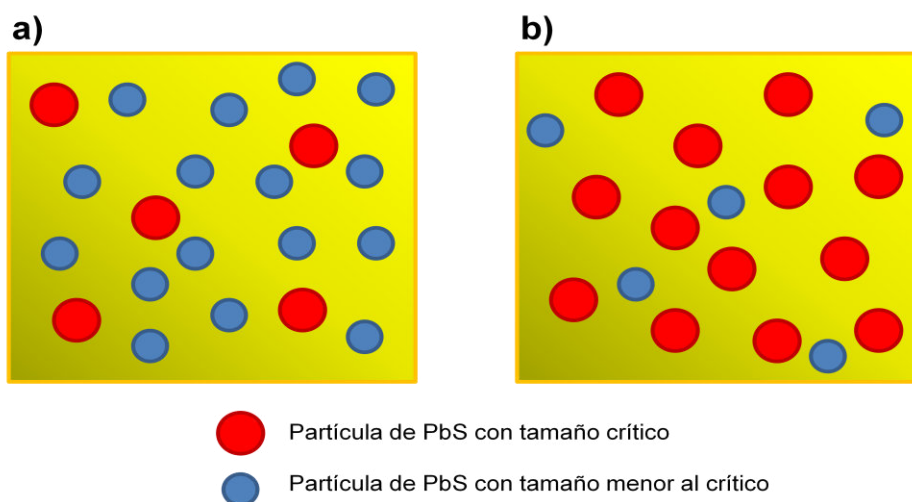


Figura 40. Diagrama representativo del sistema de reacción inmediatamente después de agregar el precursor de azufre para a)R2 y b)R3.

### 3.3 Caracterización de las nanopartículas de PbS por FTIR

La espectroscopía de Infrarrojo ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) es una técnica de caracterización ampliamente utilizada en muestras en las cuales la incidencia de energía es capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas, siendo la absorción de radiación indicativa del tipo de enlaces y grupos funcionales que presenta el compuesto.

A continuación en las imágenes 41, 42 y 43, se pueden apreciar los resultados de los análisis de espectroscopia de infrarrojo realizados a cada una de las muestras de las tres síntesis.

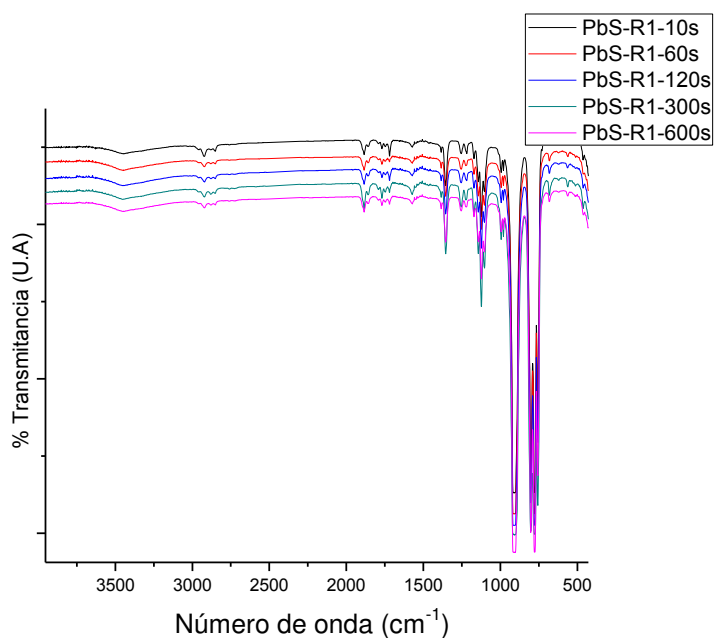


Figura 41. Espectro de FTIR de las partículas obtenidas bajo la condición de síntesis R1.

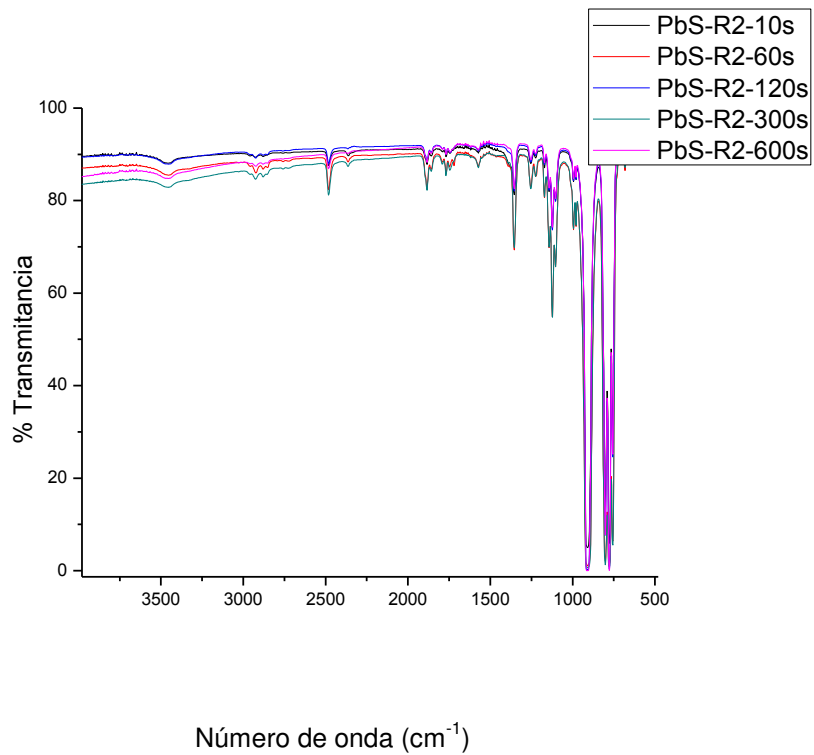


Figura 42. Espectro de FTIR de las partículas obtenidas bajo la condición de síntesis R2.

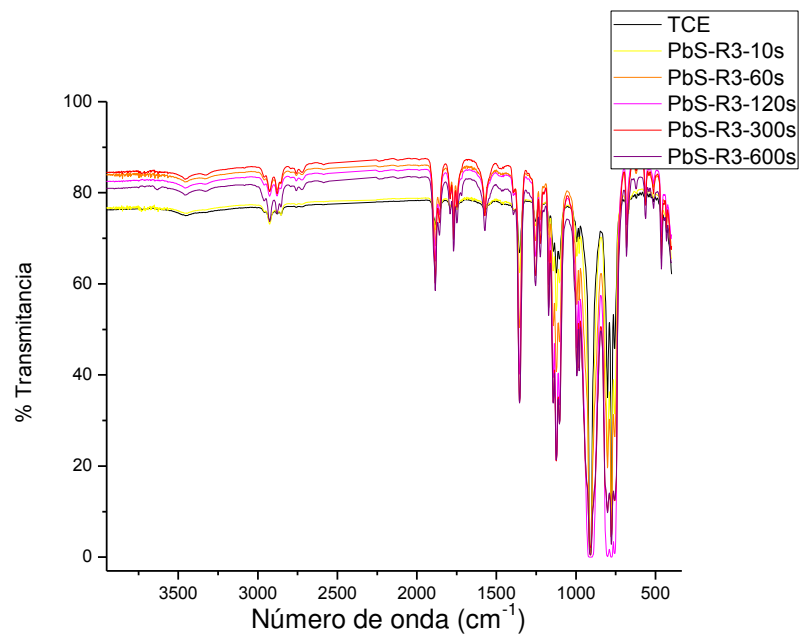


Figura 43. Espectro de FTIR de las partículas obtenidas bajo la condición de síntesis R3.

Dado que en todos los casos aparecen los mismos picos de absorción, se reporta la interpretación de un solo espectro de FTIR que es representativo para todas las muestras, como se muestra en la figura 44.

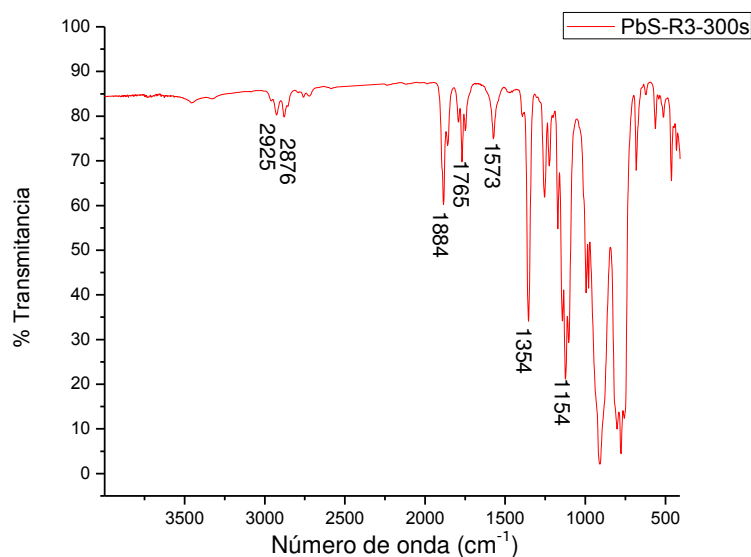


Figura 44. Espectro representativo de la síntesis de nanopartículas de PbS.

El análisis de espectroscopia de infrarrojo realizado a las nanopartículas muestra la existencia de picos de absorción correspondientes a los grupos =C-H, C-H y C=O, y la aparición del pico de absorción a 1573 cm<sup>-1</sup> indica la presencia de la sal de ácido carboxílico<sup>26</sup> como se muestra en la tabla 7. Esto comprueba la existencia del oleato de plomo como agente protector en las partículas de PbS de las muestras analizadas, independientemente de las condiciones de síntesis utilizadas.



Tabla 7. Tabla con los valores de picos de absorción de FTIR y su grupo funcional correspondiente.

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Vibración/Grupo funcional</b>
<b>2925</b>	Estiramiento =C-H
<b>2876</b>	Estiramiento asimétrico C-H
<b>1884</b>	Estiramiento simétrico C-H
<b>1765</b>	Estiramiento C=O de ácidos carboxílicos
<b>1573</b>	Sal de ácido carboxílico

Esto concuerda con lo reportado por García en el año 2012, para el calcógeno de plomo PbTe. En su artículo proponen que la capa protectora del calcógeno se encuentra en la forma de oleato de plomo ya que como se observa en el inciso b) la línea de Plomo (Pb) aparece antes de la línea de Teluro (Te) y termina después. También se puede observar que la señal de Pb es más alta en los bordes de la nanopartícula y más homogénea en el centro lo que sugiere una mayor concentración de Pb que de Te en la superficie de la nanopartícula. Por otro lado la señal de Carbon (C) puede observarse a lo largo de toda la línea, principalmente debido al hecho de que las nanopartículas están soportadas en una rejilla de carbon. Sin embargo, se puede apreciar una mayor señal en los bordes de la nanopartícula.<sup>36</sup>

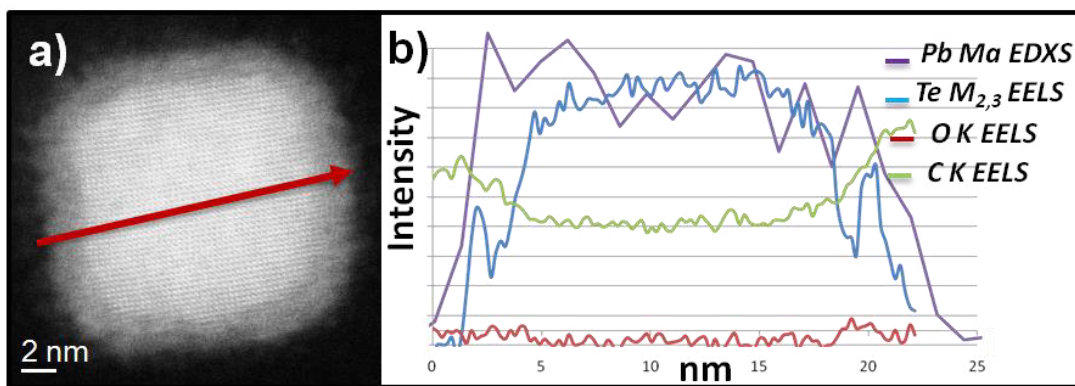


Figura 45. Imagen a)HAADF-STEM reproducida de una nanopartícula de PbTe donde la línea roja indica la región escaneada de estudio y b) EDXS.<sup>36</sup>

Dado que los resultados de FTIR para las tres condiciones de síntesis muestran los mismos picos de absorción se puede concluir que el uso de la DFF como agente auxiliar reductor no afecta la naturaleza del agente protector.

### 3.4 Caracterización de las nanopartículas por Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es una técnica mediante la cual es posible determinar todos los procesos de oxidación y reducción por los que pasa el material a analizar cuando se somete a una diferencia de potencial y en materiales semiconductores también puede ser utilizada para determinar los valores exactos de potencial en los cuales se encuentran los niveles energéticos HOMO y LUMO. Sin embargo, para que este tipo de determinación sea confiable es necesario que la muestra a analizar sea muy homogénea. Por lo tanto, dado que un factor determinante de los valores energéticos del HOMO y del LUMO es el tamaño de partículas, solo se analizaron muestras de

nanopartículas de PbS obtenidas mediante R3, que son las que presentan mayor monodispersidad.

Para la caracterización por voltametría cíclica de las nanopartículas de PbS se inició con las pruebas de dispersabilidad de las muestras en los diversos solventes mencionados previamente en la sección de metodología experimental, seleccionando como solvente de trabajo el tetrahidrofurano anhidro, debido a que las nanopartículas y el electrolito presentan muy buena dispersabilidad en él y a su amplia ventana de potencial que se encuentra en un rango desde 1 V hasta -2 V, contra alambre de plata.

Todos los resultados de voltametría cíclica realizados en las muestras de nanopartículas de PbS nos permitieron observar que al iniciar el barrido de potencial hacia valores positivos (0.75 V vs. Fe/Fe<sup>+</sup>) no se observa señal redox en la ventana electroquímica del electrolito (Ver Figura 44). Sin embargo, cuando el barrido de potencial es invertido hacia valores negativos de potencial aparecen un pico de reducción a -2.48 V con un hombro a -2.17 V y si se invierte el sentido del barrido de potencial hacia valores positivos aparecen tres claros procesos de reducción -1.46 V, 0.58 V y 0.06 V que en el primer barrido no estaban. Esto indicaría que la reducción de las nanopartículas de PbS produce especies químicamente inestables que descomponen en la escala de tiempo del experimento formando productos de degradación electroquímicamente activos.

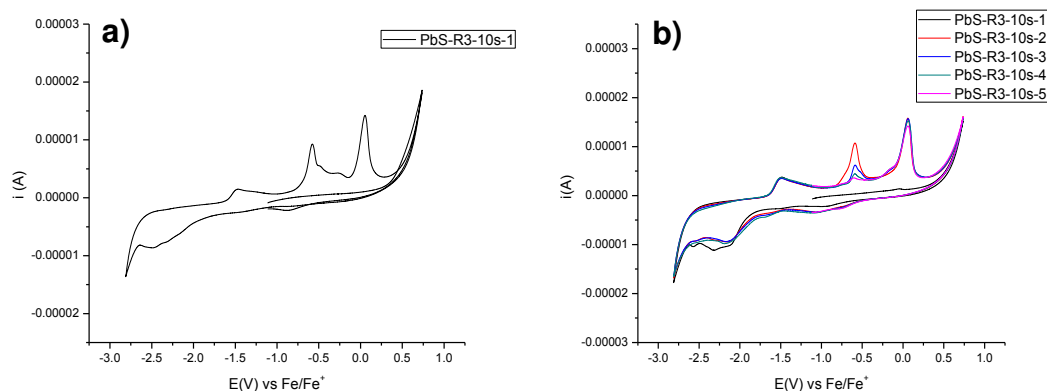


Figura 46. Voltagramas cíclico de la muestra de PbS-R3-10s, medido a una velocidad de barrido de 100 mV/s, iniciando en la dirección hacia potencial positivo a)Ciclo 1 y b)Ciclo 2-6.

Por otra parte, si se realizan ciclos completos de oxidación-reducción de las nanopartículas, se aprecia que respuesta electroquímica es afectada, observándose la disminución en la respuesta de algunos picos de oxidación que aparecieron en el segundo ciclo al avanzar el número de ciclos de potencial, como se muestra en la figura 46. Esto sugiere que ocurre una reacción electroquímica irreversible sobre la superficie del electrodo de trabajo que deposita una película sobre el mismo provocando una disminución en su respuesta. Este comportamiento es similar a lo reportado por otros autores en sistemas de calcógenos de plomo.<sup>38-40</sup>

Sin embargo, también se observó que la variación de la respuesta electroquímica de la muestra dependerá del número de análisis realizados previamente a la misma muestra, es decir, si se trata del primer análisis como el mostrado en la figura 46 a), si se trata de una serie de ciclos consecutivos como el voltagrama de la figura 46 b), o si se trata de un

análisis realizado después de varias pruebas y con los electrodos adecuadamente lavados, como el voltagrama que se muestra a continuación en la figura 47.

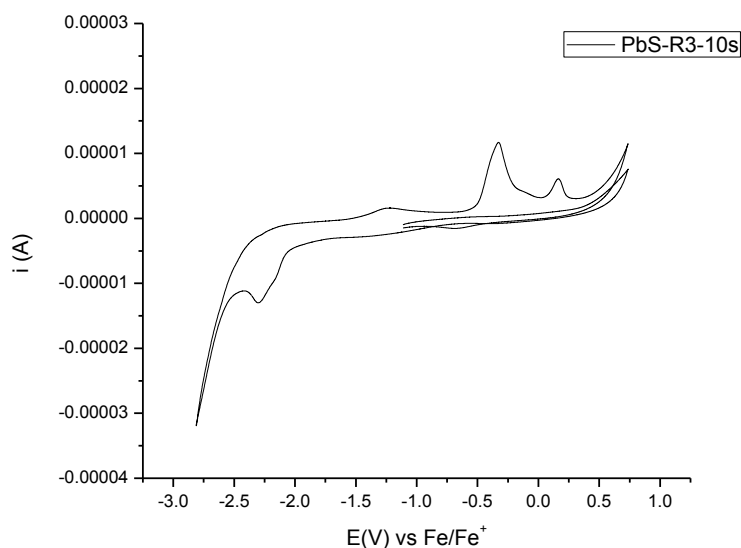


Figura 47. Voltagrama cíclico de la muestra de PbS-R3-10s, medido a una velocidad de barrido de 100 mV/s, iniciando en dirección hacia potencial positivo.

En este voltagrama se puede apreciar claramente una variación en las intensidades de los picos de oxidación, que no corresponde con lo observado previamente, destacando un aumento en la corriente del primer pico, ubicado a un potencial contra ferroceno de -0.3339 V, en lugar de una disminución en la señal como se observa después de varios ciclos continuos.

Dado que los resultados obtenidos muestran una alteración en la respuesta de la muestra conforme se le realizan ciclos de corriente-potencial solo se considerará en todos los casos el primer ciclo obtenido.

Las figuras 48, 49 y 50 muestran el primer voltograma obtenido para las muestras de 10, 300 y 600 segundos de crecimiento, respectivamente, obtenidas por R3. En estos se puede observar una respuesta muy semejante entre sí, apareciendo siempre un pico de reducción ubicado cerca de un potencial de -0.1V. Este primer pico de reducción obtenido en cada muestra puede ser atribuido al nivel energético LUMO, presentando los valores exactos de potencial para cada uno de ellos en la tabla 7.

Tabla 7. Tabla de valores de potencial del primer pico de reducción de las muestras de PbS-R3 con tiempos de reacción de 10, 300 y 600 segundos.

Muestra	LUMO
PbS-R3-10seg	-0.1542 V
PbS-R3-300seg	-0.0737 V
PbS-R3-600seg	-0.0162 V

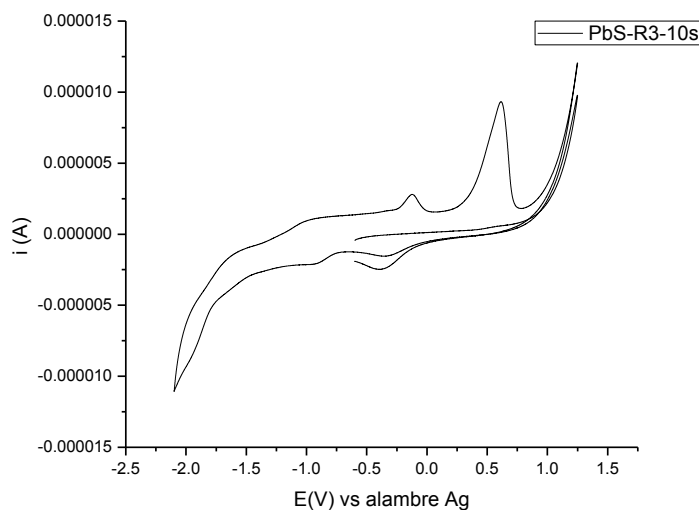


Figura 48. Voltograma cíclico de la muestra de PbS-R3-10s, medido a una velocidad de barrido de 100 mV/s, iniciando en dirección hacia potencial positivo.

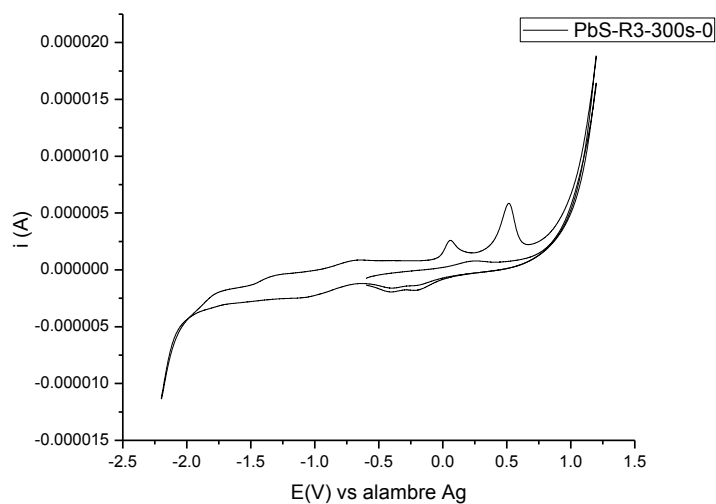


Figura 49. Voltagrama cíclico de la muestra de PbS-R3-300s, medido a una velocidad de barrido de 100 mV/s, iniciando en dirección hacia potencial positivo.

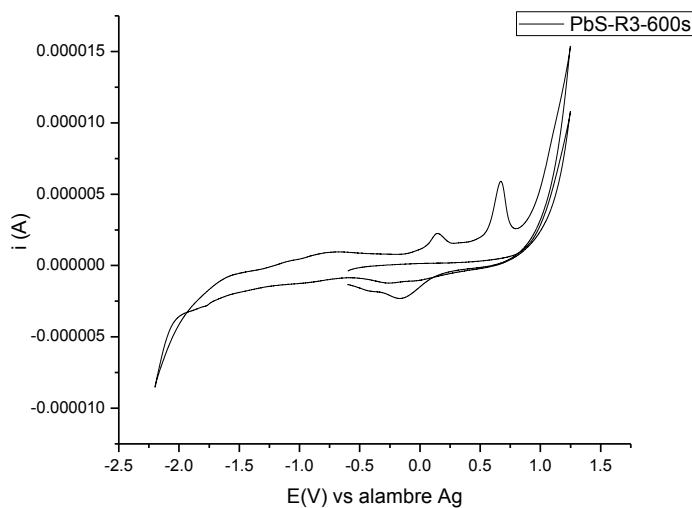


Figura 50. Voltagrama cíclico de la muestra de PbS-R3-600s, medido a una velocidad de barrido de 100 mV/s, iniciando en dirección hacia potencial positivo.

Dado que las nanopartículas tienen asociado un proceso de descomposición conforme se realizan los ciclos de barrido de potencial, es difícil medir la oxidación y por lo tanto predecir el valor de HOMO en la muestra. Sin

embargo si tomamos como base los valores de band gap óptico calculados para cada una de estas muestras y determinamos así el valor de potencial del pico de oxidación que correspondería al HOMO estos valores quedarían como se muestra en la tabla 8, lo que implicaría que el pico de oxidación podría verse opacado por la señal de corte del solvente.

Tabla 8. Tabla de valores de HOMO calculados a partir del LUMO y el band gap óptico de las muestras de PbS-R3 con tiempos de reacción de 10, 300 y 600 segundos.

<b>Muestra</b>	<b>HOMO Calculado</b>
<b>PbS-R3-10seg</b>	0.9258 V
<b>PbS-R3-300seg</b>	0.8463 V
<b>PbS-R3-600seg</b>	0.8438 V

Como lo vimos en los resultados obtenidos por TEM y espectroscopia de UV-Vis-NIR, a pesar de que las nanopartículas obtenidas por R3 cumplen con las características adecuadas para realizarles un análisis electroquímico y poder atribuir así la respuesta generada a nanopartículas con tamaño y morfología definidas, los picos de oxidación-reducción más intensos observados, se deben a la descomposición del agente protector de las nanopartículas de PbS que produce especies químicamente inestables que descomponen en la escala de tiempo del experimento formando productos de degradación electroquímicamente activos.



## CAPITULO 4

### CONCLUSIONES

Las tres distintas condiciones de síntesis utilizadas llevaron a la obtención de nanopartículas de PbS con estructura cristalina FCC y regiones de absorción onset desde 1150 nm a 1823 nm correspondiendo a valores de band gap óptico de 1.08 eV y 0.68 eV respectivamente.

La síntesis R1 basada en lo realizado por Akhtar *et al* no llevó a los mismos resultados reportados, dado a que en su artículo muestran la obtención de nanopartículas cuasiesféricas con mayor estabilidad a las obtenidas por nosotros en el laboratorio. Esto nos hace sugerir que esta síntesis no es completamente reproducible ya que no se parte de un medio de reacción controlado ni completamente conocido como son los solventes de grado reactivo utilizados regularmente y variará según la marca y calidad del aceite de oliva utilizado.

La utilización de la difenilfosfina en la síntesis R3, llevó a la obtención de una mejor distribución de tamaños, morfología y respuesta óptica de las nanopartículas, que las obtenidas exactamente bajo las mismas condiciones pero sin el uso de la difenilfosfina por R2, ya que la difenilfosfina funciona como auxiliar en la formación de centros de nucleación lo que se traduce en

tasas de crecimiento más rápidas y nanopartículas mas monodispersas en tamaño.

Los análisis de FTIR realizados comprueban la existencia de oleato de plomo como agente estabilizador de las nanopartículas para las tres síntesis, sin descartar completamente la presencia de ácido oleico residual que no haya reaccionado en la formación del precursor de plomo y que no haya sido completamente desechado por medio de los lavados de la muestra con acetona-tolueno. La presencia de DFF en el medio de reacción no parece alterar las características de la capa de agente protector de oleato de plomo que estabiliza a las nanopartículas.

La respuesta electroquímica obtenida por Voltametría cíclica de cada una de las muestras analizadas así como la variación en la respuesta del electrodo con el aumento en la cantidad de barridos de potencial puede ser atribuida en su mayoría a procesos de oxidación y reducción que sufre el agente protector que recubre a las partículas.

Los valores de potencial del primer pico de reducción correspondiente a la señal de LUMO muestran una tendencia acorde con el tamaño de las nanopartículas que conforman a cada una de las tres muestras, mientras que la señal de oxidación correspondiente al HOMO que debería aparecer a valores cercanos a 1 V podría verse enmascarada por la señal de oxidación generada por el corte del solvente.

## REFERENCIAS

- 1 B. Sapoval, C. Hermann; "Physics of Semiconductors", Springer, **2003**, pg. 1-2.
- 2 A. M. Portis, Hugh D. Young; Electrónica de semiconductores, Vol. 12, 2da edición, Editorial Reverte, pg. 1.
- 3 M. López López, M. Meléndez Lira, "Pozos, hilos y puntos cuánticos: estructuras semiconductoras de baja dimensión", Avance y Perspectiva, Vol. 16, **1997**, pg. 243-254.
- 4 M.R. Senapati, "Advanced Engineering Chemistry", Laxmi Publications, **2006**, Segunda edición, pg.173
- 5 F. Cardarelli. Materials Handbook; A concise desktop reference. 2da edición, **2008**. London, Springer. 1340.
- 6 M. FOX, "Optical properties of solids", Oxford University Press, **2001**, Primera Edición, pg. 76-79.
- 7 U. Elfuwari. Tesis "Optical and electronic properties of PbS colloidal nanocrystals" University of Nottingham, **2012**.
- 8 M. Fox, "Optical properties of solids", Oxford University Press, Primera Edición, **2001**, pg. 51.
- 9 I. A. López. Tesis "Efecto del campo eléctrico y tamaño de partícula sobre la morfología de arreglos nanoestructurados de CdS obtenidos mediante deposición electroforética".FCQ, UANL **2009**.
- 10 K. D. Sattler, "Handbook of Nanophysics: Nanotubes and Nanowires", Taylor & Francis, **2011**, pg. 16-3.
- 11 J. M. Harbold, Tesis: "The electronic and optical properties of colloidal lead selenide semiconductor nanocrystals", Cornell University, **2005**.
- 12 A. L. Efros and A. L. Efros, Soviet Physics- Semiconductors 16, 772, (1982), citado en J. M. Harbold, Tesis: "The electronic and optical properties of colloidal lead selenide semiconductor nanocrystals", Cornell University, **2005**.
- 13 P. N. Prasad, "Nanophotonics", John Wiley & Sons, **2004**, pg.87.

- 14 W. Xiang, S. Tang, X. Zhang, X. Liang, "Glasses doped with PbS nanocrystals", *Journal of Alloys and Compounds*, **2009**, Vol. 471, 498-501.
- 15 M. Alanyalioglu, F. Bayrakceken, U. Demir, "Preparation of PbS thin films: A new electrochemical route for underpotential deposition", *Electrochimica Acta*, **2009**, Vol. 54, 6554-6559
- 16 M.M. Abbas, A. A. Shehab, A. Samuraee, *et. al.* "Effect of Deposition Time on the Optical Characyeristics of Chemically Deposited Nanostructure PbS Thin Films", *Energy Procedia*, **2011**, Vol. 6, 241-250
- 17 W. Xu, Y. Shen, A. Xie, *et. al.* "Synthesis and Characterization of PbS Nanotubes in Bicontinuos Microemulsion System", *Colloidal Journal*, **2010**, Vol. 72, No. 2, 274-278
- 18 T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, "Preparation of flower-like PbS nano-structures using cyclic microwave radiation", *Ceramic Processing Research*, **2008**, Vol. 9, No. 4, 335-337
- 19 M. Yousefi, F. Gholamian, D. Ghanbari, *et. al.*"Polymeric nanocomposite materials: Preparation and characterization of star-shaped PbS nanocrystals and their influence on the thermal stability of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS copolymer)", *Polyhedron*, **2011**, Vol. 30, 1055-1060
- 20 Z. Zhao, K. Zhang, J. Zhang, *et. al.* "Synthesis of size and shape controlled PbS nanocrystals and their self-assembly", *Colloids and surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, **2009**, Vol. 355, 114-120.
- 21 J. L. Machol, F. W. Wise, *et al.* "Optical studies of IV-VI quantum dots", *Physica*, **1994**, 207, 427-434.
- 22 F. W. Wise, "Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum dot confinement", *Accounts of Chemical Research*, **2000**, Vol. 33, 773-780.
- 23 Y. Yu, K. Zhang, S. Sun, "One-pot aqueous synthesis of near infrared emitting PbS quantum dots", *Applied Surface Science*, **2012**, Vol. 258, 7181-7187.
- 24 Y. Jiao, X. Gao, J. Lu, *et. al.* "A novel method for PbS quantum dot synthesis", *Materials letters*, **2012**, Vol. 72, 116-118.

- 25 S. V. Bhatt, M. P. Deshpande, *et al.*, "Chemical Synthesis and Characterization of Lead Sulphide (PbS) Nanoparticles", *Solid state Physics*, **2010**, 1349, 281-281.
- 26 S. Chen y W. Liu, "Oleic acid capped PbS nanoparticles: Synthesis, characterization and tribological properties" *Materials Chemistry and Physics*, **2006**, Vol. 98, 183-189.
- 27 W. W. Yu, J. C. Falkner, *et al.* "Preparation and Characterization of Monodisperse PbSe Semiconductor Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent" *Chem. Mater.*, **2004**, Vol.16, 3318-3322.
- 28 M. A. Hines y G. D. Scholes, "Colloidal PbS Nanocrystals with Size-Tunable Near-Infrared Emission: Observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution", *Advanced Materials*, **2003**, 15, 1884-1849
- 29 J. E. Murphy, M. C. Beard, *et al.* "PbTe Colloidal Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Multiple Exciton Generation", *J. AM. CHEM. SOC.*, 2008, Vol. 128,3241-3247.
- 30 J.H. Warner, E. Thompsen *et. al.*, "Time-resolved photoluminescence spectroscopy of ligand-capped PbS nanocrystals", *Nanotechnology*, **2005**, Vol. 16, 175-179
- 31 J. Akhtar, M. A. Malik, P. O'Brien, *et. al.*, "A greener route to photoelectrochemically active PbS nanoparticles", *Journal of Materials Chemistry*, **2010**, vol. 20, 2336-2344
- 32 D. Deng, J. Xia, "Forming highly fluorescent near-infrared emitting PbS quantum dots in water using glutathione as surface-modifying molecule" *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, Vol. 367, 234-240.
- 33 C. M. Evans, M. e. Evans, *et al.* "Mysteries of TOPSe Revealed: Insights into Quantum Dot Nucleation", *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132(32), 10973-10975.
- 34 L. Bakueva, I. Gorelikov, *et al.*, "PbS quantum Dots with Stable Efficient Luminescence in the Near-IR Spectral Range", *Advanced Materials*, **2004**, 16, no.11, 926-929.

- 35 I. Moreels, K. Lambert, *et al.* "Size dependent Optical Properties of Colloidal PbS Quantum Dots", *Physics and Chemistry of Nanostructures*, **2009**, Vol. 3, no. 10, 3023-3030.
- 36 D. F. García, Tesis "Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Semiconductoras de PbTe", Universidad Autónoma de Nuevo León, **2012**
- 37 S. Sarma, P. Datta, "Synthesis, Characterization and Application Of PbS Quantum Dots", *Transport and optical properties of Nanomaterials*, **2009**, 1147, 436-442.
- 38 A. J. Bard, Z. Ding, "Electrochemistry and Electrogenerated Chemiluminescence of Semiconductor Nanocrystals in Solutions and in Films", Springer, **2005**, 118, 1-57.
- 39 A. S. Charuc, L. L. Kulyuk, "Electrochemical Characterization of PbS Quantum Dots Capped with Oleic Acid and PbS Thin Films-a Comparative Study", *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **2012**, Vol. 48. No. 3, 193-211.
- 40 J.J. Choi, Y. F. Lim, "PbSe Nanocrystals Excitonic Solar Cells", *Nano Letters*, **2009**, Vol. 9, no. 11, 3749-3755.